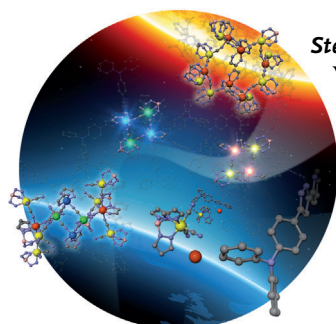
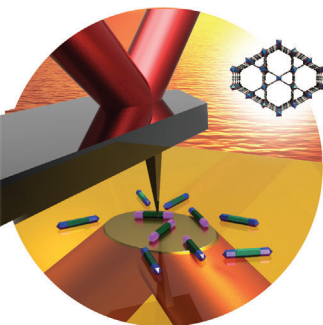


... von Bis(triphenylamin)benzidin-Bipolaronen werden von X. Wang et al. in ihrer Zuschrift auf S. 2901 ff. mithilfe von Substituenteneffekten eingestellt. Wurden Donorsubstituenten an den *para*-Positionen eingeführt, so ergab sich außer einem geschlossenschaligen Singulett auch ein neues stabiles diradikaloides Motiv mit angeregtem Triplettzustand im Festkörper.

## Chemische Materialbildung

Wie von A. Centrone et al. in ihrer Zuschrift auf S. 2896 ff. gezeigt, kartiert eine AFM-Spitze die lokale chemische Zusammensetzung Metall-organischer Gerüste, indem deren thermische Expansion infolge von IR-Bestrahlung gemessen wird.

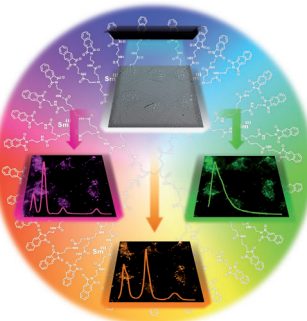


## Steuerbare Selbstorganisation

Verschiedene cyanidverbrückte Cluster können aus identischen Reaktionsgemischen entstehen. H. Oshio und Mitarbeiter schildern in ihrer Zuschrift auf S. 2985 ff., wie ein elektronentransfergekoppelter Spinübergang die Produktbildung steuert.

## Imaging

Ein Sm<sup>III</sup>-funktionalisiertes Dendrimer erwies sich als nicht cytotoxisch. S. V. Eliseeva, S. Petoud et al. demonstrieren in ihrer Zuschrift auf S. 2971 ff., dass das Dendrimer bei einem Lebendzell-Imaging-Experiment als Biosonde im sichtbaren und im Nah-IR-Bereich wirkt.



## So erreichen Sie uns:

### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: [chem-reprints@wiley-vch.de](mailto:chem-reprints@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-327

### Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: [rights-and-licences@wiley-vch.de](mailto:rights-and-licences@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

### Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://www.wileycustomerhelp.com)

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536  
(innerhalb Deutschlands)  
+44(0) 1865476721  
(außerhalb Deutschlands)

### Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: [mschulz@wiley-vch.de](mailto:mschulz@wiley-vch.de)

[jspiess@wiley-vch.de](mailto:jspiess@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-550

Telefon: (+49) 62 01-606-565

### Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

### Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinentaleuropa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter [www.gdch.de](http://www.gdch.de) oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.

GDCh

GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**  
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im  
**App Store**

**Stöbern und lesen Sie in der Angewandten mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad**

- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.



„... Öffentlich finanzierte Forschung würde besser von Experten geleitet, die danach ausgewählt werden, dass sie bewiesen haben, zwischen innovativer und chronisch unproduktiver angewandter Forschung unterscheiden zu können. Ihnen sollte anschließend Vollmacht erteilt werden, und sie sollten für den Erfolg der von ihnen betreuten Projekte persönliche Verantwortung übernehmen ...“

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Adam Heller.

## Editorial

A. Heller\* ————— 2822–2823

Nicht alle Forschung ist gleich

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

## Service

2840–2843



„Meine größte Leistung bisher war auf einer abgelegenen Landstraße in Dänemark mit dem Buch Jetzt helfe ich mir selbst und einer Werkzeugkiste bewaffnet den Motor bei einem VW-Käfer zu wechseln.“

Mein schlimmster Albtraum ist in Bayreuth im Festspielhaus zu sitzen und eine Wagner-Oper erleiden zu müssen ...“

Dies und mehr von und über Gernot Frenking finden Sie auf Seite 2844.

## Autoren-Profil

Gernot Frenking ————— 2844–2845

## Nachrichten



A. H. Hoveyda



T. D. Tilley



S. H. Gellman



S. L. Schreiber

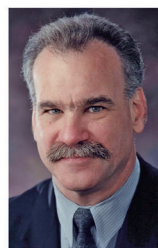


H. F. Schaefer III

Empfänger der National Awards  
2014 der American  
Chemical Society ————— 2846–2847



D. P. Curran



S. E. Denmark



R. G. Bergman



S. J. Lippard

## Bücher

Organische Chemie

Jonathan Clayden, Nick Greeves, Stuart  
Warren

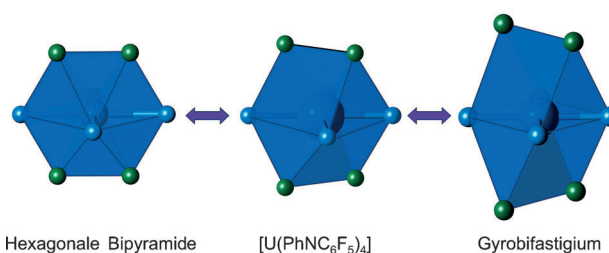
rezensiert von J. Streuff ————— 2848

## Highlights

### Fluorkohlenwasserstoff-Komplexe

S. Alvarez,\* B. Menjón\* — 2852–2853

Modulation der Koordinationssphäre von  
f-Element-Komplexen durch  
Fluorkohlenwasserstoffe



**Schwach und dennoch einflussreich:** Fluorkohlenwasserstoffe haben unter allen Halogenkohlenwasserstoffen die geringste Neigung zur Bildung von Koordinationsverbindungen, können aber sekundäre koordinative Wechselwirkungen mit f-Elementen eingehen. Diese Wechselwirkungen beeinflussen die stereochemische Struktur der Komplexe und lieferten bisher unbekannte Koordinationspolyeder (siehe Bild).

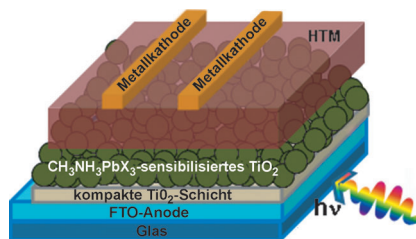
menten eingehen. Diese Wechselwirkungen beeinflussen die stereochemische Struktur der Komplexe und lieferten bisher unbekannte Koordinationspolyeder (siehe Bild).

## Kurzaufsätze

### Perowskit-Solarzellen

S. Kazim, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel,  
S. Ahmad\* 2854–2867

Perowskit als Lichtabsorptionsmaterial:  
ein Durchbruch in der Photovoltaik



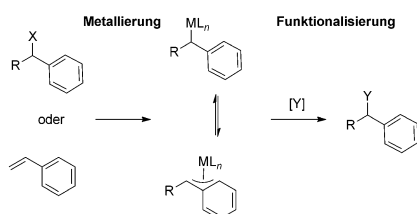
**Wundermaterial:** Die Verwendung von Perowskiten als Lichtabsorber hat das Gebiet der Photovoltaik revolutioniert. Wirkungsgrade von 15 % wurden bereits erreicht, und sogar ohne zusätzliche Lochtransportschichten können bis zu 8 % gemessen werden. Ihre einzigartige Kombination aus hohem Extinktionskoeffizienten und ambipolarem Verhalten verleiht Perowskiten einen klaren Vorteil gegenüber Quantenpunkt-sensibilisierten Solarzellen.

## Aufsätze

### Desaromatisierung durch Koordination

B. M. Trost,\*  
L. C. Czabaniuk 2868–2895

Struktur und Reaktivität später  
Übergangsmetall- $\eta^3$ -Benzylkomplexe



**Übergangsmetallgebundene Benzylgruppen** weisen eine Reihe von Bindungsmustern auf, darunter auch Haptizitäten höherer Ordnung mit desaromatisierten Arenen. Diese Entdeckungen führten dazu,  $\eta^3$ -Benzylverbindungen als katalyti-

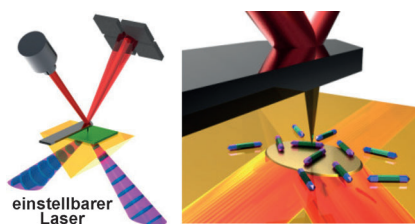
sche Zwischenstufen zu postulieren. Der Aufsatz beschreibt die Synthese solcher Komplexe sowie katalytische Reaktionen aus den vergangenen 50 Jahren, die wahrscheinlich über desaromatisierte Zwischenstufen verlaufen.

## Zuschriften

### Chemische Materialbildung

A. M. Katzenmeyer, J. Canivet, G. Holland,  
D. Farrusseng, A. Centrone\* 2896–2900

Assessing Chemical Heterogeneity at the  
Nanoscale in Mixed-Ligand Metal–  
Organic Frameworks with the PTIR  
Technique



**Präzise Einblicke:** Metall-organische Gerüste mit homo- oder heterogener Verteilung der Linker wurden synthetisiert und mithilfe der photothermal induzierten Resonanz (PTIR) charakterisiert, einer neuen Technik, die die laterale Auflösung von AFM mit der chemischen Spezifität der IR-Spektroskopie vereint. Eine AFM-Spitze kartiert die lokale chemische Zusammensetzung, indem die thermische Expansion der Probe infolge von IR-Bestrahlung verfolgt wird (siehe Bild).

Frontispiz





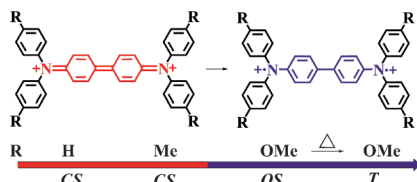


## Elektronische Strukturen

Y. Su, X. Wang, X. Zheng, Z. Zhang,  
Y. Song, Y. Sui, Y. Li,  
X. Wang\* ————— 2901 – 2905



Tuning Ground States of Bis(triarylamine)  
Dications: From a Closed-Shell Singlet to  
a Diradicaloid with an Excited Triplet State



**Anregend:** Nach experimentellen und theoretischen Untersuchungen sind die elektronischen Strukturen dreier Bis(triarylamine)-Dikationen im Grundzustand ( $R = H, Me, OMe$ ) von Substituenteneffekten abhängig. Eines der neuen, stabilen Diradikal-Strukturmodelle lässt sich thermisch in den Triplettzustand anregen. CS = geschlossenschaliges Singulett, OS = offenschaliges Singulett, T = angeregtes Triplett.

## Titelbild

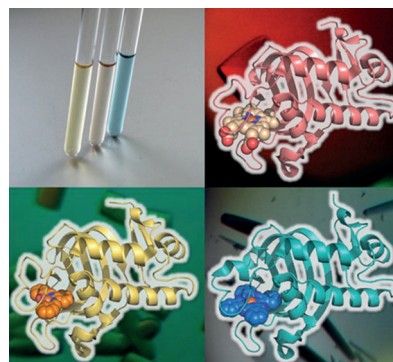
## Häm-Proteine

C. Shirataki, O. Shoji,\* M. Terada,  
S. Ozaki, H. Sugimoto, Y. Shiro,  
Y. Watanabe\* ————— 2906 – 2910



Inhibition of Heme Uptake in  
*Pseudomonas aeruginosa* by its  
Hemophore (HasA<sub>p</sub>) Bound to Synthetic  
Metal Complexes

**Konkurrenz für Häm-Komplexe:** Der Hämophor HasA<sub>p</sub> aus *Pseudomonas aeruginosa* bindet viele synthetische Metallkomplexe, so auch Fe-Salophen (gelb), Fe-Phthalocyanin (Fe-Pc; türkis) und Fe-Mesoporphyrin IX (rosa). Die Kristallstrukturen von HasA<sub>p</sub> in Kombination mit diesen Metallkomplexen zeigen kleine Strukturänderungen im Vergleich zu Häm-beladenem HasA<sub>p</sub>. Fe-Pc-HasA<sub>p</sub> inhibiert die HasA<sub>p</sub>-vermittelte Häm-Aufnahme durch *P. aeruginosa*.



## Innentitelbild

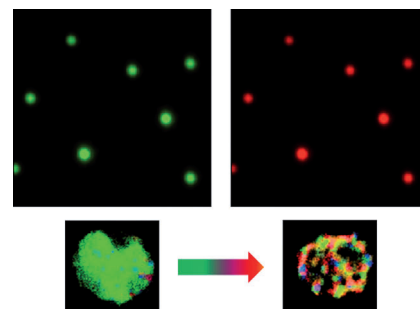
## Nanoskalige Phänomene

J. G. Smith, Q. Yang,  
P. K. Jain\* ————— 2911 – 2916



Identification of a Critical Intermediate in  
Galvanic Exchange Reactions by Single-  
Nanoparticle-Resolved Kinetics

**Mut zur Lücke:** Untersuchungen des galvanischen Austauschs in Einzelpartikelauflösung (siehe Bild) offenbarten ein bisher unbekanntes kritisches Phänomen. Die Bildung eines kritischen Hohlraums von ungefähr 20 Atomfehlstellen in Ag-Nanopartikeln war Triebkraft für einen schnellen spontanen galvanischen Austausch, der einen Au/Ag-Nanokäfig lieferte.

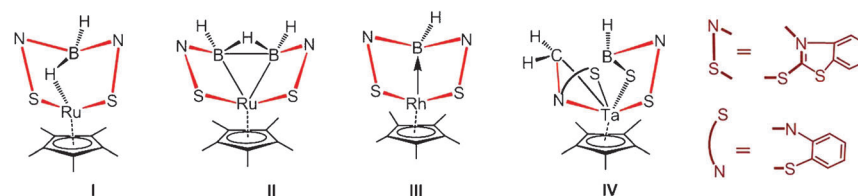


## Metall-Bor-Komplexe

R. S. Anju, D. K. Roy, B. Mondal,  
K. Yuvaraj, C. Arivazhagan, K. Saha,  
B. Varghese, S. Ghosh\* — 2917 – 2921

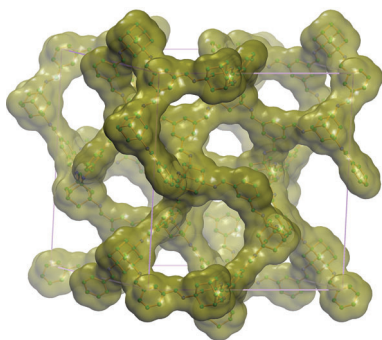


Reactivity of Diruthenium and Dirhodium  
Analogues of Pentaborane(9): Agostic  
versus Boratran Complexes



**Bor-Übergangsmetall-Komplexe** mit neuartigen Bindungsmodi wurden aus Diruthenium- und Dirhodium-Analoga von Pentaboran(9) ohne die Verwendung vorgebildeter Bor-Liganden synthetisiert. Zu

den beobachteten Bindungsmodi gehörten eine agostische Wechselwirkung, eine Metalladiboranstruktur und ein Boratran (I–III). Ein Thioboratan mit einem Tantalzentrum (IV) wird ebenfalls beschrieben.



**Ein raffiniertes Netz:** Zwei mikroporöse, basisch funktionalisierte COFs (BF-COFs; siehe Struktur eines der Gerüste) wurden durch Kondensation eines tetraedrischen Alkylamins mit zwei planaren dreieckigen Bausteinen synthetisiert und als Katalysatoren der Knoevenagel-Reaktion untersucht. Beide BF-COFs zeigten exzellente katalytische Aktivitäten mit hohen Umsätzen, exzellenter Größenselektivität und guter Rezyklierbarkeit.

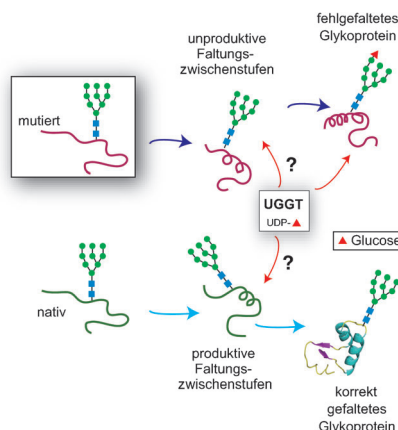
### Kovalente organische Gerüste

Q. Fang, S. Gu, J. Zheng, Z. Zhuang, S. Qiu, Y. S. Yan\* 2922 – 2926

3D Microporous Base-Functionalized Covalent Organic Frameworks for Size-Selective Catalysis



**Faltungsvielfalt:** Ein flexibles Modell gibt die In-vitro-Faltung eines Glykoproteins in Gegenwart von UDP-Glucose:Glykoprotein-Glucosyltransferase (UGGT) in einer Mischung mit korrekt gefalteten und fehlgefalteten Glykoproteinen sowie Faltungszwischenstufen wieder. UGGT kann alle Zwischenstufen reglucosylieren; das Enzym untersucht demnach nicht nur die Endprodukte, sondern auch die Zwischenstufen.



### Molekulare Erkennung

S. Dedola, M. Izumi, Y. Makimura, A. Seko, A. Kanamori, M. Sakono, Y. Ito,\* Y. Kajihara\* 2927 – 2931

Folding of Synthetic Homogeneous Glycoproteins in the Presence of a Glycoprotein Folding Sensor Enzyme



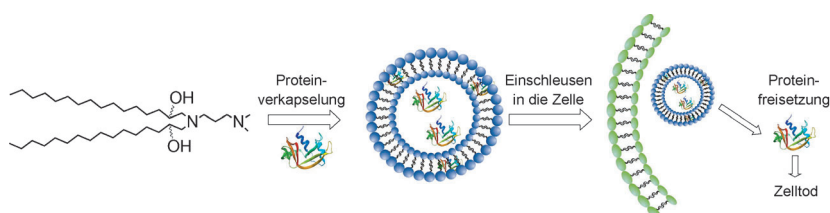
**Ultraleicht:** Eine Methode zur Synthese von dreidimensionalen Eisenoxid(3DMI)-Strukturen mit hierarchisch porösem Gerüst, großer Oberfläche (ca.  $117 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und niedriger Dichte (ca.  $6 \text{ mg cm}^{-3}$ ) wurde entwickelt. Diese 3DMI-Materialien zeigen hohen Superparamagnetismus und einstellbare Hydrophilie und Hydrophobie und können zu beliebigen Formen zurechtgeschnitten werden.



### Mesoporöse Materialien

B. Kong, J. Tang, Z. Wu, J. Wei, H. Wu, Y. Wang, G. Zheng,\* D. Zhao\* 2932 – 2936

Ultralight Mesoporous Magnetic Frameworks by Interfacial Assembly of Prussian Blue Nanocubes



**Ein Proteintransportsystem,** das eine Bibliothek lipidartiger Nanopartikel und eine reversible chemische Proteinmodifikation kombiniert, wird vorgestellt. Die Nanopartikel schleusen Proteine wie die zytotoxischen Vertreter Ribonuclea-

se A (RNase A) und Saporin in Krebszellen ein. Eine repräsentative Lipidoid-protein-Nanopartikel-Formulierung hemmt die Proliferation von Tumorzellen in vitro und unterdrückt das Tumorstrom.

### Proteintransport

M. Wang, K. Alberti, S. Sun, C. L. Arellano, Q. B. Xu\* 2937 – 2942

Combinatorially Designed Lipid-like Nanoparticles for Intracellular Delivery of Cytotoxic Protein for Cancer Therapy

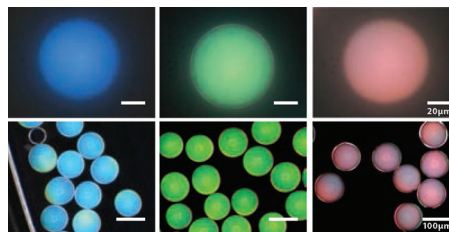


## Pigmente

J.-G. Park, S.-H. Kim, S. Magkiriadou,  
T. M. Choi, Y.-S. Kim,  
V. N. Manoharan\* — 2943 – 2947



Full-Spectrum Photonic Pigments with  
Non-iridescent Structural Colors through  
Colloidal Assembly



**Farbe ohne Farbstoffe:** Ein neues Kolloid-  
verfahren zur Herstellung „photonischer  
Pigmente“ nutzt Mikrokapseln mit nicht-  
irisierenden Strukturfarben. In Abhängig-

keit vom Betrachtungswinkel zeigen die  
Pigmente Farben aus dem gesamten  
Spektrum.



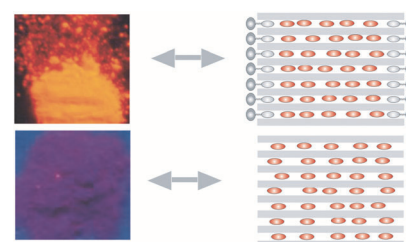
## Supramolekulare Chemie

P. Li, Y. Wang, H. Li,\*  
G. Calzaferri\* — 2948 – 2953



Luminescence Enhancement after Adding  
Stoppers to Europium(III) Nanozeolite L

**Kein Entkommen:** Eine erstaunliche  
Intensitätsverstärkung der Lumineszenz  
von  $\text{Eu}^{3+}$ - $\beta$ -Diketonat-Komplexen im  
Inneren der Kanäle eines nanometergro-  
ßen Zeolith L wurde beobachtet, wenn  
dieser mit molekularen Imidazolium-  
„Stopfen“ modifiziert wurde.



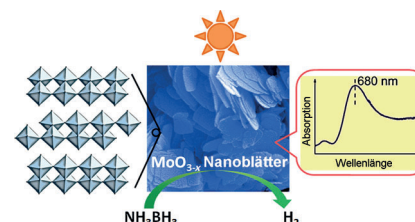
## Plasmonische Nanokatalysatoren

H. Cheng, T. Kamegawa, K. Mori,  
H. Yamashita\* — 2954 – 2958



Surfactant-Free Nonaqueous Synthesis of  
Plasmonic Molybdenum Oxide  
Nanosheets with Enhanced Catalytic  
Activity for Hydrogen Generation from  
Ammonia Borane under Visible Light

**Sonniges Gemüt:** Definierte Molybdän-  
oxid-Nanoblätter ( $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) wurden in  
einem einfachen tensidfreien Verfahren  
hergestellt und im Zusammenspiel mit  
stark lokalisierten Oberflächenplas-  
monenresonanzen als hoch effiziente  
Katalysatoren verwendet, die in der Was-  
serstoffherzeugung aus Ammoniakboran  
unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht  
eine deutlich gesteigerte Aktivität aufwei-  
sen.

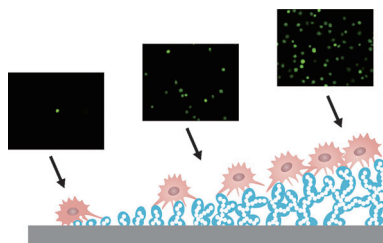


## Oberflächentopographie

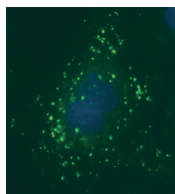
G. Yang, Y. Cao, J. Fan, H. Liu, F. Zhang,  
P. Zhang, C. Huang, L. Jiang,  
S. T. Wang\* — 2959 – 2962



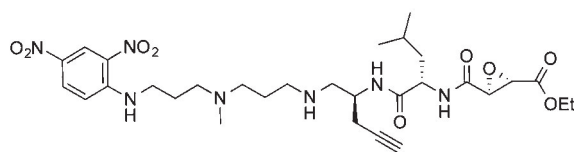
Rapid Generation of Cell Gradients by  
Utilizing Solely Nanotopographic  
Interactions on a Bio-Inert Glass Surface



**Haftbar gemacht:** Durch bloßes Aufbrin-  
gen von nanodendritischem Silicium-  
dioxid in Form von nanotopographischen  
Gradienten können schnell und ohne  
chemische Modifizierung Zellgradienten  
auf einer Glasoberfläche erzeugt werden.  
Die Zellgradienten resultieren aus topo-  
graphischen Wechselwirkungen zwischen  
den nanodendritischen Strukturen und  
nanometergroßen Filopodien der Zellen.



Lysosomsonde



**Auf Organelle zielende** Chemoproteomik in lebenden Zellen gelingt durch Maßschneidern der physikochemischen Eigenschaften einer aktivitätsbasierten Sonde. Ein schwach basisches Amin wurde genutzt, um diese Sonde zum Lysosom zu führen. Die Analyse der

in vivo markierten Zellen mit LC-MS/MS ergab eine gute Spezifität der Sonde für Lysosomcystein-Proteasen. Anschließend wurde mit der Sonde die Aktivität dieser Proteasen während der Autophagie gemessen.

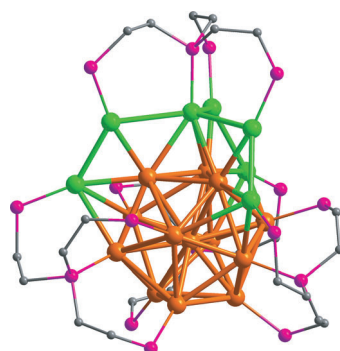
### Proteomik

S. D. Wiedner, L. N. Anderson, N. C. Sadler, W. B. Chrisler, V. K. Kodali, R. D. Smith, A. T. Wright\* — 2963 – 2966

Organelle-Specific Activity-Based Protein Profiling in Living Cells



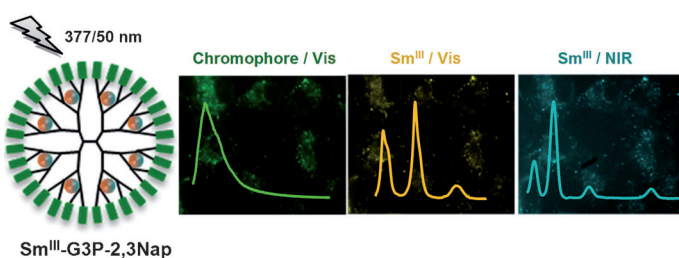
**Gold hat den Dreh raus:** Ein chiraler  $\text{Au}_{20}$ -Nanocluster wurde durch Reduktion eines Gold(I)-Tetraphosphan-Komplexes hergestellt. Der  $C_3$ -symmetrische  $\text{Au}_{20}$ -Kern kann als Kombination eines ikosaedrischen  $\text{Au}_{13}$ - (orange) und eines helikalen Y-förmigen  $\text{Au}_7$ -Motivs (grün) betrachtet werden. Somit konnte erstmals ein Goldnanocluster mit intrinsisch chiraalem anorganischem Kern strukturell charakterisiert werden.



### Goldnanocluster

X.-K. Wan, S.-F. Yuan, Z.-W. Lin, Q.-M. Wang\* — 2967 – 2970

A Chiral Gold Nanocluster  $\text{Au}_{20}$  Protected by Tetrudentate Phosphine Ligands


 $\text{Sm}^{\text{III}}$ -G3P-2,3Nap

**Gut kombiniert:** Der generelle Nachweis ist gelungen, dass sich ein Polyamidoamin-Dendrimer der 3. Generation mit 32 2,3-Naphthalimid-Einheiten und acht

$\text{Sm}^{\text{III}}$ -Ionen als Biosonde für eine kombinierte Vis/Nahinfrarot-Bildgebung einsetzen lässt.

### Vis/NIR-Bildgebung

A. Foucault-Collet, C. M. Shade, I. Nazarenko, S. Petoud,\* S. V. Eliseeva\* — 2971 – 2974

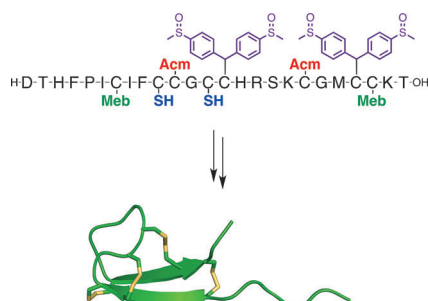
Polynuclear  $\text{Sm}^{\text{III}}$  Polyamidoamine-Based Dendrimer: A Single Probe for Combined Visible and Near-Infrared Live-Cell Imaging



**Rücktitelbild**



**Safety first:** Natives Hepcidin, das vier Disulfidbrücken enthält, und ein früher vorgeschlagenes disulfidverbrücktes Isomer wurden mithilfe der „Safety-catch“-Thiolschutzgruppe 4,4'-Dimethylsulfinylbenzhydryl (Msbh) vollständig regiokontrolliert synthetisiert. Die dermaßen bestätigte Konnektivität bildete die Grundlage für eine hochaufgelöste NMR-Strukturbestimmung von nativem Hepcidin.



### Kontrollierte Peptidfaltung

Z. Dekan, M. Mobli, M. W. Pennington, E. Fung, E. Nemeth, P. F. Alewood\* — 2975 – 2978

Total Synthesis of Human Hepcidin through Regioselective Disulfide-Bond Formation by using the Safety-Catch Cysteine Protecting Group 4,4'-Dimethylsulfinylbenzhydryl





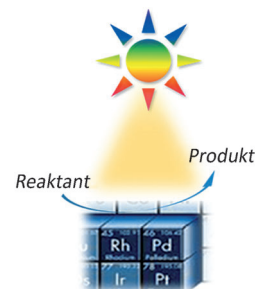
## Nanopartikel-Photokatalysatoren

S. Sarina, H.-Y. Zhu,\* Q. Xiao, E. Jaatinen,  
J. Jia, Y. Huang, Z. F. Zheng,  
H. Wu \_\_\_\_\_ 2979 – 2984



Viable Photocatalysts under Solar-Spectrum Irradiation: Nonplasmonic Metal Nanoparticles

**Ein wirksamer Energieschub:** Elektronen in nichtplasmonischen Übergangsmetall-Nanopartikeln absorbieren Lichtenergie durch Interband-Absorption (siehe Bild) und vermitteln eine Bandbreite von wohl-bekannten organischen Reaktionen mit hoher Effizienz bei Umgebungstemperatur.

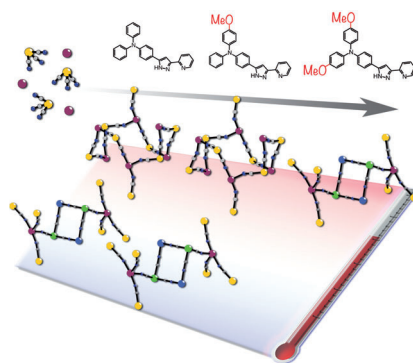


## Selbstorganisation

G. N. Newton, K. Mitsumoto, R.-J. Wei,  
F. Iijima, T. Shiga, H. Nishikawa,  
H. Oshio\* \_\_\_\_\_ 2985 – 2988



Lability-Controlled Syntheses of Heterometallic Clusters



**Einflussreiche Spender:** Ein sperriger zweizähniger Ligand stabilisiert einen  $[\text{Fe}_8\text{Co}_6]$ -Cluster. Substitution mit einer oder zwei Methylgruppen verändert den elektronischen Zustand des Liganden und führt zu einer homologen  $[\text{Fe}_8\text{Co}_6]$ -Spezies bzw. zu einem  $[\text{Fe}_8\text{Co}_4]$ -Komplex. Aus einer Reaktion bei tiefer Temperatur konnte der  $[\text{Fe}_8\text{Co}_4]$ -Cluster mit allen drei Liganden isoliert werden. Ein elektronen-transfergekoppelter Spinübergang in Lösung steuert die Selbstorganisation.

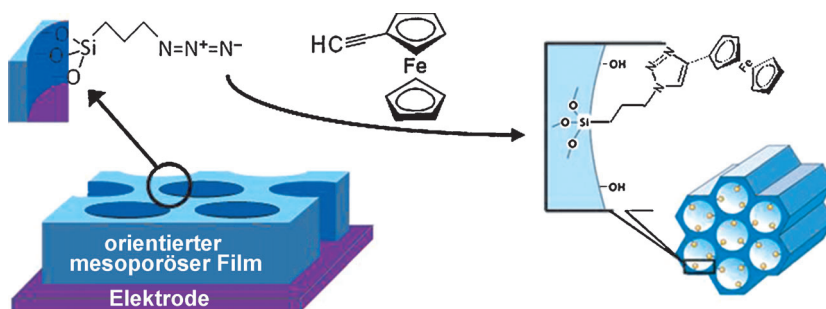
## Innen-Rücktitelbild

## Funktionalisierte mesoporöse Filme

N. Vilà, J. Ghanbaja, E. Aubert,  
A. Walcarus\* \_\_\_\_\_ 2989 – 2994



Electrochemically Assisted Generation of Highly Ordered Azide-Functionalized Mesoporous Silica for Oriented Hybrid Films



**Klickchemie** und elektrochemisch unterstützte Selbstorganisation gemeinsam machen hoch geordnete und senkrecht ausgerichtete mesoporöse Silicium-oxidfilme zugänglich. Diese können mit

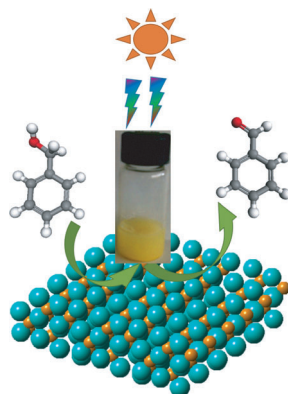
einer Vielzahl organischer funktioneller Gruppen derivatisiert werden, die auch nach der Immobilisierung in der orientierten Matrix aktiv und nutzbar bleiben.

## Photokatalyse

S. Liang, L. Wen, S. Lin, J. Bi, P. Feng,\*  
X. Fu, L. Wu\* \_\_\_\_\_ 2995 – 2999



Monolayer  $\text{HfNb}_3\text{O}_8$  for Selective Photocatalytic Oxidation of Benzylic Alcohols with Visible Light Response



**Eine Schicht reicht nicht:** Oberflächenkomplexe zwischen  $\text{HfNb}_3\text{O}_8$ -Monoschichten und Reaktanten tragen dazu bei, bandlückenbedingte Einschränkungen der Photokatalyse mit sichtbarem Licht zu beseitigen. Der vorgestellte Katalysator ist außerordentlich leistungsfähig in der selektiven Alkoholorxidation und bestätigt ein Konzept zur gezielten Herstellung von Photokatalysatoren, die sichtbares Licht nutzen.



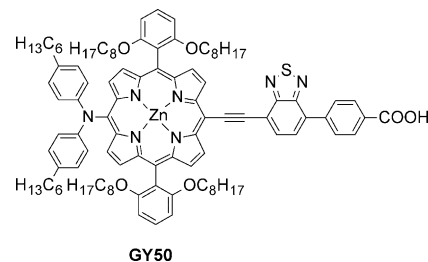
## Porphyrinsensibilisatoren

A. Yella, C.-L. Mai, S. M. Zakeeruddin,  
S.-N. Chang, C.-H. Hsieh, C.-Y. Yeh,\*  
M. Grätzel\* 3017–3021



Molecular Engineering of Push–Pull  
Porphyrin Dyes for Highly Efficient Dye-  
Sensitized Solar Cells: The Role of  
Benzene Spacers

**Lückenfüller:** Porphyrine sind aufgrund  
ihrer großen Absorptionskoeffizienten der  
Soret- und Q-Banden im sichtbaren  
Bereich vielversprechende Sensibilisato-  
ren für Solarzellen. Der Einbau einer  $\pi$ -  
konjugierten 2,1,3-Benzothiadiazol-Ein-  
heit zwischen die Ankergruppe und den  
Chromophor eines Donor-Akzeptor-Zink-  
porphyrins (siehe Struktur) führte zu einer  
Verbreiterung des Absorptionsspektrums,  
wodurch die nicht-absorbierende Zone  
zwischen Soret- und Q-Bande gefüllt  
wurde.

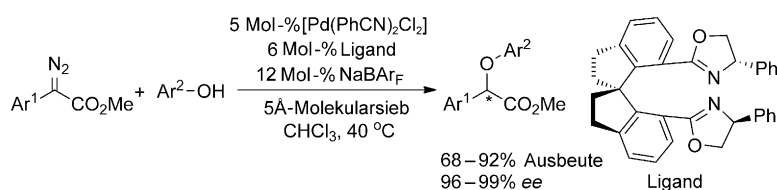


## Asymmetrische Katalyse

X.-L. Xie, S.-F. Zhu,\* J.-X. Guo, Y. Cai,  
Q.-L. Zhou\* 3022–3025



Enantioselective Palladium-Catalyzed  
Insertion of  $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -diazoacetates into  
the O–H Bonds of Phenols



**So mild, so effizient:** Eine palladium-  
katalysierte asymmetrische O-H-Insertion  
von  $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -diazoacetaten in Phenole  
wird beschrieben. Diese Reaktion verläuft  
nicht nur in hoher Ausbeute und mit  
ausgezeichneter Enantioselektivität, son-

dern akzeptiert auch eine Vielzahl an  
Substraten unter milden Bedingungen  
und ermöglicht so eine effiziente Synthese  
präparativ nützlicher optisch aktiver  
 $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -aryloxyacetate.

DOI: 10.1002/ange.201401094

# Rückblick: Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

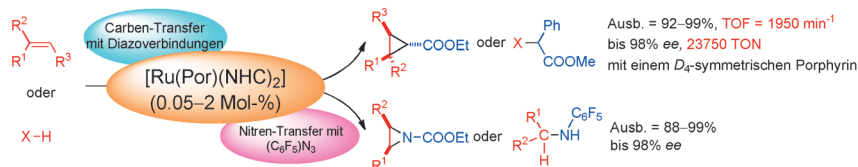
Die Tuberkulose hat auch heute noch nichts von ihrem Schrecken verloren, mit jährlich vielen Millionen Neuerkrankungen und Todesopfern, vor allem in Gebieten mit schlechter medizinischer Versorgung. In einem Aufsatz widmet sich E. Lederer den „*erstaunlichen Fähigkeiten des Tuberkelbazillus zur Synthese von Lipoiden*“. 1964 kannte man bereits vielfältige Fettsäuren, Glycolipoide, Peptidolipoide und Peptidoglycolipoide, die von diesem Erreger produziert werden, und Lederer stellt ihre Biogenese, Strukturen und biologischen Wirkungen vor. Darüber hinaus diskutiert er auch die Möglichkeit einer immunisierenden Wirkung entsprechen-

der Lipoidfraktionen. Bis heute ist allerdings keine hochwirksame Immunisierungsmethode bekannt; eine Tuberkulose-Impfung mit einem abgeschwächten Mykobakterien-Impfstamm wurde 1998 wegen mangelnder Wirksamkeit aufgegeben. Dementsprechend bleiben Antibiotika das Mittel der Wahl zur Bekämpfung dieser Infektionskrankheit.

M. Schlosser – ein Nachruf erschien in Heft 48 im vergangenen Jahr – führt seine Aufsatzreihe über Natrium- und Kalium-organische Verbindungen (wie Phenylnatrium oder Benzylkalium) fort und konzentriert sich diesmal auf deren

Synthese und Anwendung. In einer Zusage postuliert M. Nefedow das Auftreten von Dimethylsilylen bei der Umsetzung von  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  mit Li und Ethen in THF. Dies ist einer der ersten Hinweise für das Auftreten eines solchen Si-Analogons der Carbene. Silylene haben anders als Carbene stets einen Singulett-Grundzustand und sind äußerst instabil; heutzutage kennt man allerdings auch stabile Silylene, die z.B. durch sperrige Substituenten oder benachbarte  $\alpha$ -N-Donoren stabilisiert werden (N-heterocyclische Silylene).

*Lesen Sie mehr in Heft 6/1964*



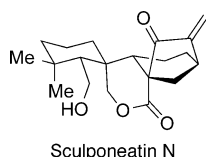
**Tausendsassa:** Ruthenium(II)-Porphyrin-Komplexe mit N-heterocyclischen Carbenliganden zeigen präzedenzlos hohe katalytische Aktivitäten in der Cyclopropanierung von Alkenen (siehe Schema), der Carben-C-H-, -S-H-, -N-H-

und -O-H-Insertion, der Alken-Aziridinierung und der Nitren-C-H-Insertion. Hoch enantioselektive Carben- und Nitren-C-H-Insertionen und Additionen an C=C-Bindungen waren ebenfalls möglich.

## Koordinationschemie

K.-H. Chan, X. Guan, V. K.-Y. Lo,\*  
C.-M. Che\* 3026–3031

Elevated Catalytic Activity of Ruthenium(II)–Porphyrin-Catalyzed Carbene/Nitrene Transfer and Insertion Reactions with N-Heterocyclic Carbene Ligands

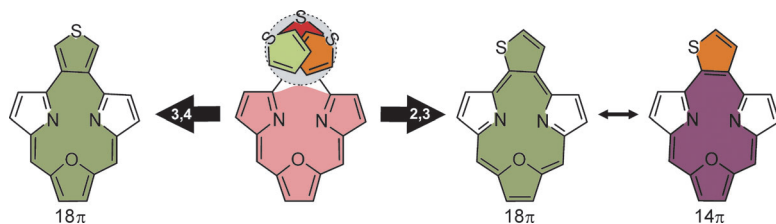


**Schlüsselschritte** der Totalsynthese von Sculponeatin N, einem bioaktiven polycyclischen Diterpen aus *Isodon sculponeatus*, umfassen diastereoselektive Nazarov- und Ringschlussmetathesereaktionen sowie die hocheffiziente Bildung des Bicyclo[3.2.1]octanringsystems durch eine reduktive radikalische Cyclisierung.

## Naturstoffsynthese

B. J. Moritz, D. J. Mack, L. Tong,  
R. J. Thomson\* 3032–3035

Total Synthesis of the *Isodon* Diterpene Sculponeatin N



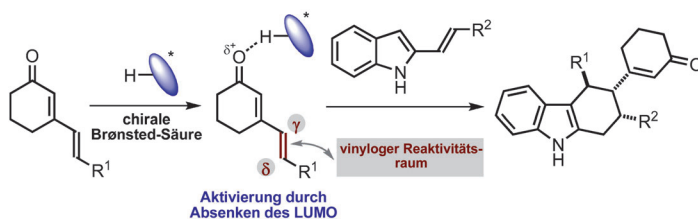
$\pi$  – aber wie? In Einklang mit dem Vorliegen delocalisierter 14 $\pi$ - oder 18 $\pi$ -Systeme sind maßgeschneiderte thio-phenkondensierte Oxatriphyrine(2.1.1) aromatisch. Die Aromatizität hängt stark von der Orientierung des Thiophens ab,

und durch Reduktion mit einem Zink-amalgam erhält man antiaromatische (16  $\pi$ -Elektronen) oder nichtaromatische Produkte, die in Form ihrer Bor(III)-Komplexe stabilisiert werden konnten.

## Triphyrine(n.1.1)

M. Pawlicki,\* K. Hurej, L. Szterenber,  
L. Latos-Grażyński\* 3036–3040

Synthesis and Switching the Aromatic Character of Oxatriphyrins(2.1.1)



**Weiter und weiter:** Eine vinyloge Diels-Alder-Reaktion, die von einer kommerziell erhältlichen chiralen Phosphorsäure katalysiert wird, wurde entwickelt. Eine Reihe strukturell verschiedener komplexer Tetrahydrocarbazole wurde in guten Aus-

beuten und mit sehr guten Stereoselektivitäten erhalten. Es konnte somit gezeigt werden, dass die Diels-Alder-Reaktion auch den vinylogen Reaktivitätsraum mit einschließt.

## Synthesemethoden

X. Tian, N. Hofmann,  
P. Melchiorre\* 3041–3044

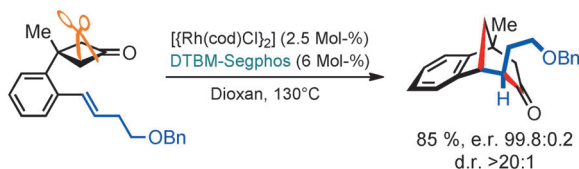
Asymmetric Vinylogous Diels–Alder Reactions Catalyzed by a Chiral Phosphoric Acid





## C-C-Aktivierung

L. Soullart, E. Parker,  
N. Cramer\* 3045–3049



Highly Enantioselective Rhodium(I)-Catalyzed Activation of Enantiotopic Cyclobutanone C–C Bonds

**Schnipp Schnapp:** Die enantioselective direkte C–C-Aktivierung von Cyclobutanonen mit einem chiralen Rhodium(I)-Katalysator liefert vielfältige komplexe bicyclische Ketone in hohen Ausbeuten, indem

eine Rhodacyclopentanon-Zwischenstufe mit einer angeknüpften Olefingruppe reagiert. Obwohl auf 130°C erhitzt wird, ergibt der Prozess üblicherweise Enantio-merenverhältnisse e.r. > 99.5:0.5.

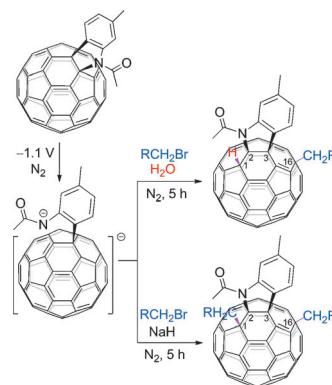
## Fullerenchemie

Y. Xiao, S.-E. Zhu, D.-J. Liu, M. Suzuki,  
X. Lu,\* G.-W. Wang\* 3050–3054



Regioselective Electrosynthesis of Rare 1,2,3,16-Functionalized [60]Fullerene Derivatives

**Durch elektrochemische Reduktion** eines Fulleroindolins erhaltene dianionische Fullerenespezies reagieren hoch regio-selektiv mit Benzylbromid oder Ethylbromacetat zu 1,2,3,16-Addukten von C<sub>60</sub> (siehe Schema). Dabei können eine oder zwei Alkylgruppen auf der Fullerenoberfläche platziert werden, je nachdem ob Natriumhydrid zugesetzt wird oder nicht. Die Regioselectivität beruht auf der Ladungsverteilung und auf sterischen Faktoren.

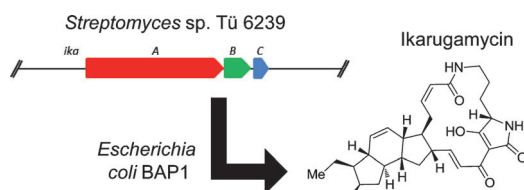


## Naturstoffbiosynthese

J. Antosch, F. Schaefers,  
T. A. M. Gulder\* 3055–3058



Heterologe Rekonstitution der Ikarugamycin-Biosynthese in *E. coli*



**Kleiner Cluster, großes Molekül:** Polycyclische Tetramat-Makrolactame (PTM) bilden eine Familie strukturell diverser, biologisch aktiver Naturstoffe. Durch heterologe Expression des neu identifizierten Ikarugamycin-Biosynthesegenclusters

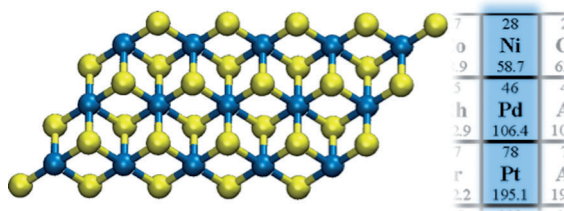
in *E. coli* wurden wertvolle Einblicke in die kompakte PTM-Biosynthese gewonnen. Die heterologe Produktion von PTMs mit der gezeigten Methode wird zukünftig viele kryptische PTM-Gencluster chemisch zugänglich machen können.

## Edle 2D-Materialien

P. Miró,\* M. Ghorbani-Asl,  
T. Heine\* 3059–3062

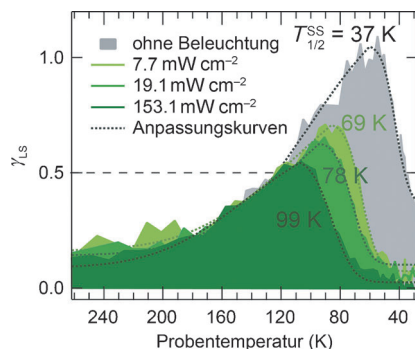


Mehr als MoS<sub>2</sub>: zweidimensionale Edelmetalldichalkogenide



**Die Struktur und elektronische Struktur** von schichtförmigen Edelmetalldichalkogeniden MX<sub>2</sub> mit Edelmetallatomen M (Pt und Pd) und Chalkogenatomen X (S, Se und Te) wurden mithilfe der Dichtefunktionaltheorie und periodischen Randbe-

dingungen untersucht. Die MS<sub>2</sub>-Monolagen sind Halbleiter mit indirekter Bandlücke, während analoge MSe<sub>2</sub>- und MTe<sub>2</sub>-Systeme eine signifikant geringere Bandlücke aufweisen und sogar metallisch bzw. halbmisch sein können.



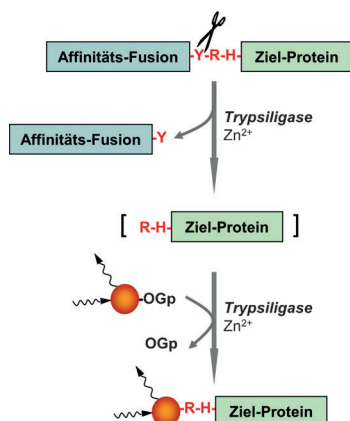
### Spinschaltung in ultradünnen Filmen

eines auf Au(111) deponierten Fe<sup>II</sup>-Spin-crossover-Komplexes wird durch Bestrahlung mit sichtbarem und Vakuum-UV-Licht erzielt. Die elektronische Struktur des Komplexes wird mit UV-Photoelektronenspektroskopie ermittelt, was es auch ermöglicht, den Spinübergang zwischen der High-Spin(HS)- und der Low-Spin(LS)-Form zu verfolgen.

### Spincrossoverfilme

E. Ludwig, H. Naggert, M. Kalläne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Bannwarth, A. Quer, K. Rosnagel, L. Kipp,\*  
F. Tuczek\* 3063 – 3067

Fe<sup>II</sup>-Spin-crossover-Komplexe in ultradünnen Filmen: elektronische Struktur und Spinschaltung durch sichtbares und Vakuum-UV-Licht

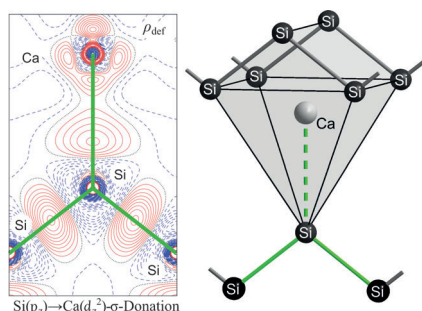


**Trypsin** katalysiert die selektive Modifizierung von Proteinen basierend auf dem Substratmimetikum 4-Guanidino-phenylester. Die Modifizierung verläuft unter nativen (wässrigen) Bedingungen mit quantitativen Produktausbeuten. Die Variante, bei der durch die Fehlordnung der Zymogen-ähnlichen Aktivierungsdomäne die Hydrolyse-reaktion effektiv unterdrückt wird, wird in Gegenwart von ausgewählten Substraten in eine aktive Konformation überführt.

### Kovalente Proteinmodifizierung

S. Liebscher, M. Schöpfel, T. Aumüller, A. Sharkhuukhen, A. Pech, E. Höss, C. Parthier, G. Jahreis, M. T. Stubbs,\*  
F. Bordusa\* 3068 – 3072

N-terminale Proteinmodifizierung mittels Substrat-aktiver Katalyse



**Over'Zintl'ified?** Die Natur der chemischen Bindung in CaSi, einem Paradebeispiel einer Zintl-Phase, wurde analysiert. Die Anwesenheit von kovalenten Si-Si-Wechselwirkungen unterstützt dieses fundamentale Bindungskonzept. Erstmals werden jedoch experimentelle Beweise vorgelegt, die zeigen, dass die Kation-Polyanion-Wechselwirkung nicht als rein ionisch angesehen werden kann, was eine mögliche Ursache für das unerwartete metallische Verhalten darstellt.

### Hauptgruppenverbindungen

I. M. Kurylyshyn, T. F. Fässler,\* A. Fischer, C. Hauf, G. Eickerling, M. Presnitz, W. Scherer\* 3073 – 3077

Das Zintl-Klemm-Konzept auf dem Prüfstand: eine theoretische und experimentelle Ladungsdichtestudie an der Zintl-Phase CaSi



**Die Konstruktion faszinierender Molekülarchitekturen** in der supramolekularen Chemie wurde durch ein breiteres Verständnis der molekularen Selbstorganisation erleichtert, wobei die Methoden der Polymerwissenschaft eine große Rolle beim Erreichen dieser Fortschritte spiel-

ten. Dies hatte aber auch eine sich schnell erweiternde Terminologie zur Folge, wobei alte Begriffe neue Bedeutung erhalten und neue Begriffe je nach Bedarf entstehen. Diese Zusammenstellung soll hier für mehr Klarheit sorgen.

## IUPAC-Empfehlungen

### Nomenklaturempfehlungen

C. Schmuck\* 3078 – 3091

Glossar von Begriffen zur Assoziatbildung und Selbstorganisation in den Polymerwissenschaften (IUPAC-Empfehlung 2013)



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).



Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Die als Very Important Paper (VIP) gekennzeichneten Beiträge müssen von zwei Gutachtern unisono als „sehr wichtig“ eingestuft worden sein.



Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

## Angewandte Berichtigung

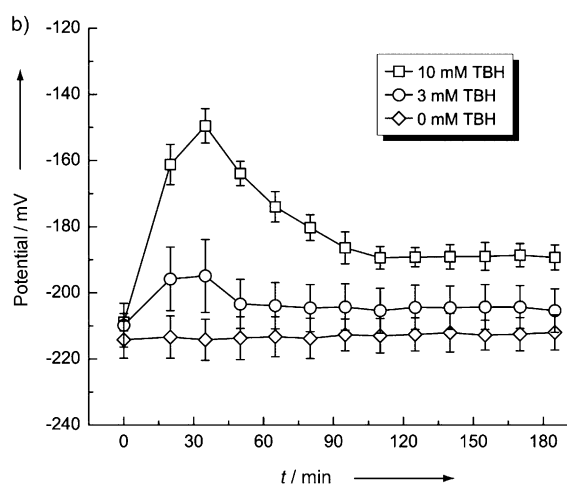
Probing the Intracellular Glutathione Redox Potential by In-Cell NMR Spectroscopy

S. Y. Rhieu,\* A. A. Urbas, D. W. Bearden,  
J. P. Marino, K. A. Lippa,  
V. Reipa\* 457–460

*Angew. Chem.* **2014**, 126

DOI: 10.1002/ange.201308004

Abbildung 3 b dieser Zuschrift trägt falsche Zahlenwerte an der y-Achse. Die korrekte Fassung ist hier gezeigt. Die Autoren entschuldigen sich für dieses Versehen.



**Abbildung 3.** Monitoring of the intracellular glutathione redox potential. ... b) Cellular concentrations of GSH\* and GSSG\* were calculated based on the calibration derived from cell samples examined by NMR spectroscopy and measured externally by the DTNB-GSSG reductase recycling assay (DTNB: 5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoic acid); see the Supporting Information, Figure S3). The intracellular glutathione redox potential was calculated by using the Nernst equation with a standard redox potential ( $E^{\circ}_{\text{GSSG}/2\text{GSH}}$ ) of  $-240$  mV at pH 7.0 and an average cell volume of 11.74 fL. Data represent the mean  $\pm$  the standard deviation from three independent experiments.