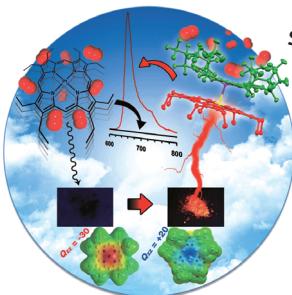


... die Pirouetten drehen, wurden dipolare Rotoren so programmiert, dass sie sich in mesoporösen fluorierten Organosiliciumoxid-Materialien drehen. In ihrer Zuschrift auf S. 4855 ff. berichten A. Comotti, P. Sozzani et al. über die schnelle Reorientierung des Kohlenstoff-Fluor-Dipols. Die mittels NMR-Spektroskopie bestimmten Relaxationsgeschwindigkeiten wurden durch die Dipoldynamik moduliert, die wiederum von in die Poren eindringenden  $I_2$ -Dämpfen gesteuert wurde.

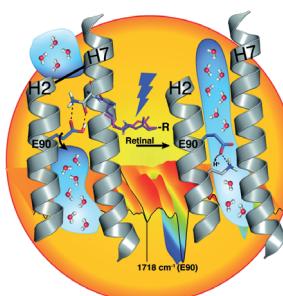
### Isomerisierung

Y. Toker et al. bestimmen in ihrer Zuschrift auf S. 4830 ff. die Energiebarriere für die Isomerisierung des protonierten Retinal-Schiff-Base-Chromophors und zeigen, dass sie beträchtlich kleiner ist als die in Opsinproteinen.



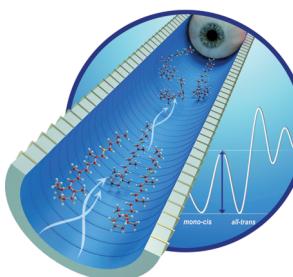
### Supramolekulare Chemie

Supramolekulare „Oktopus“-Paare aus cyclischen  $Ag^{I}$ -Triazolat-Trimeren mit fluorierten Seitenketten und freien oder  $Pt^{II}$ -Porphyrinen mit Alkylseitenketten werden von C. Yang, M. A. Omary et al. in der Zuschrift auf S. 4924 ff. beschrieben.



### Channelrhodopsine

Der lichtgesteuerte Ionenkanal Channelrhodopsin-2 ist das Schlüsselprotein der Optogenetik. In ihrer Zuschrift auf S. 5037 ff. erklären K. Gerwert et al. die Kanalöffnung auf molekularer Ebene mithilfe von IR-Spektroskopie und Simulationen.



### 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.



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 oder iPhone**

- 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.

**Service****Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten****4782 – 4785****Autoren-Profile**

„Meine größte Motivation ist die Welt der Chemie zu erkunden.  
Ich verliere mein Zeitgefühl, wenn ich mit meinen Studenten diskutiere und wenn ich in der Welt der Chemie ‚reise‘ ...“  
Dies und mehr von und über Jin-Heng Li finden Sie auf Seite 4786.

Jin-Heng Li \_\_\_\_\_ **4786****Nachrichten**

W. Kunz



A. Company



S. van de Linde



S. Herres-Pawlis



S. M. Huber

Gay-Lussac-Humboldt-Preis:

W. Kunz \_\_\_\_\_ **4787**

Clara-Immerwahr-Preis:

A. Company \_\_\_\_\_ **4787**Forschungspreis der Peter-und-Traudl-Engelhorn-Stiftung: S. van de Linde **4787**Preise der Bayerischen Akademie der Wissenschaften: S. Herres-Pawlis und S. M. Huber \_\_\_\_\_ **4787****Bücher****Pincer and Pincer-Type Complexes:  
Applications in Organic Synthesis and  
Catalysis**

Kálmán J. Szabó und Ola F. Wendt

rezensiert von K. Kirchner\* \_\_\_\_\_ **4788**

## Nachrufe



Tsutomu Katsuki verstarb am 30. Oktober 2014, im Alter von 68 Jahren, auf Kyūshū. Sein Forschungsschwerpunkt war die asymmetrische Oxidation mit Metallkomplexen als Katalysatoren. Er führte die chiralen (Salen)mangan(III)-Katalysatoren in die Synthese ein und nutzte als einer der ersten molekularen Sauerstoff als Oxidans, um eine hohe katalytische Effizienz bei vollständiger Stereo- und Enantioselektivität zu erreichen.

Tsutomu Katsuki (1946–2014)

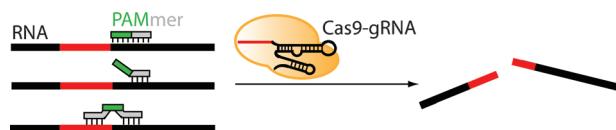
K. B. Sharpless,\* M. G. Finn,  
V. S. Martín \_\_\_\_\_ 4790

## Highlights

### Genom-Engineering

A. Rentmeister\* \_\_\_\_\_ 4792–4794

Das CRISPR-Fieber erobert die RNA-Welt: Ein bakterielles Verteidigungssystem ermöglicht die präzise Manipulation von DNA und RNA



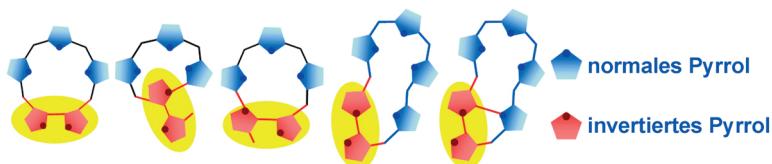
**Präziser Schnitt:** RNA kann durch die Cas9-gRNA aus *S. pyogenes* sequenzspezifisch erkannt und geschnitten werden, falls ein geeignetes kurzes einsträngiges Oligonukleotid, das „PAMmer“, zugefügt

wird. Dieses CRISPR-System könnte zu einem allgemeinen Ansatz für die sequenzspezifische RNA-Manipulation führen.

### Porphyrinoide

F. D'Souza\* \_\_\_\_\_ 4795–4796

Porphyrine im Umbruch: invertiert, expandiert, kondensiert



**Oxidative Ringschlüsse** von Oligopyrrolen mit zwei endständigen invertierten Pyrrolringen ergeben expandierte Porphyrinoide, in denen die direkt verbrückten invertierten Pyrrole eine kooperative

Reaktivität aufweisen. Diese Umwandlungen ebnen den Weg zu neuen Porphyrinoiden mit ungewöhnlicher Pyrrolverknüpfung und einzigartigen Eigenschaften.

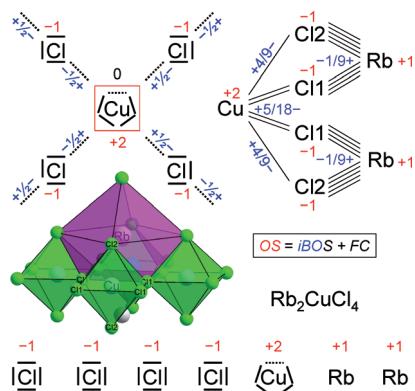
## Essays

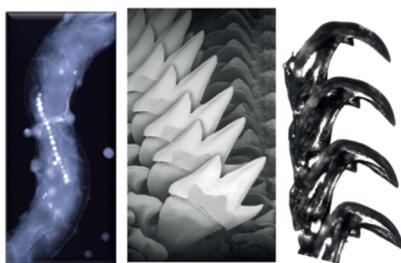
### Oxidationsstufen

P. Karen\* \_\_\_\_\_ 4798–4809

Die Oxidationsstufe, ein Dauerbrenner!

**Was ist eine Oxidationsstufe?** Die Oxidationsstufe ist durch Algorithmen definiert, ihr fehlt aber eine umfassende Definition. Die Ergebnisse des IUPAC-Projekts, das versuchen wollte, sich dieser Definition anzunähern, wurden kürzlich in einem technischen Bericht veröffentlicht. Hier wird nun eine Zusammenfassung gegeben, mit Anwendungen an Lewis-, Bindungsgraph- und Summenformeln, zusammen mit neuesten Informationen über schwierige Fälle.



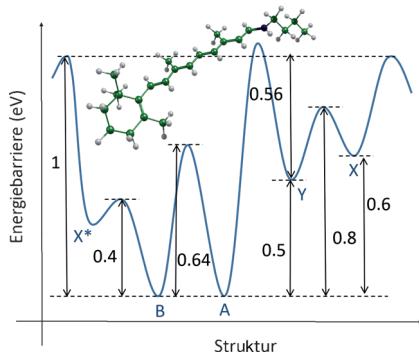
**Aufsätze**

**Mineralien mit Bio-Siegel:** Manche Organismen haben ein genetisches Programm, das die kontrollierte Bildung von Mineralien ermöglicht („Biomineralisation“), was ihnen Eigenschaften verleiht, die vergleichbaren abiotisch gebildeten Materialien desselben Minerals üblicherweise fehlen. Dieser Aufsatz fasst das Wissen über die Bildung von Eisenoxiden in Bakterien und Weichtieren zusammen, mit einem Fokus auf den magnetischen und mechanischen Eigenschaften.

**Magnetotaktische Bakterien**

D. Faivre,\* T. U. Godec — 4810–4829

Bakterien und Weichtiere: Prinzipien der Biomineralisation von Eisenoxid-Materialien

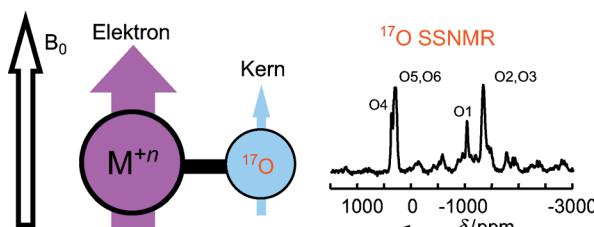


**Der Primärschritt beim Sehprozess** ist die Photoisomerisierung des protonierten Retinal-Schiff-Base-Chromophors. Durch zweistufige Ionenmobilitätsspektroskopie (IMS-IMS) wurde die Energiebarriere für die Isomerisierung des isolierten Chromophors gemessen. Es zeigt sich, dass diese beträchtlich kleiner ist als die Energiebarriere in Opsinproteinen.

**Zuschriften****Isomerisierung**

J. Dilger, L. Musbat, M. Sheves, A. V. Bochenkova, D. E. Clemmer, Y. Toker\* — 4830–4834

Direct Measurement of the Isomerization Barrier of the Isolated Retinal Chromophore

**Frontispiz**

**Hyperfein aufgelöst:** Eine Methode wurde entwickelt, um hochauflöste <sup>17</sup>O-Festkörper-NMR-Spektren von paramagnetischen Koordinationskomplexen

zu erhalten. Das gelingt sogar dann, wenn die Sauerstoffatome direkt an das paramagnetische Metallzentrum binden.

**NMR-Spektroskopie**

X. Kong, V. V. Terskikh, R. L. Khade, L. Yang, A. Rorick, Y. Zhang,\* P. He, Y. Huang, G. Wu\* — 4835–4839

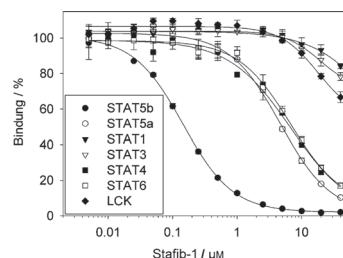
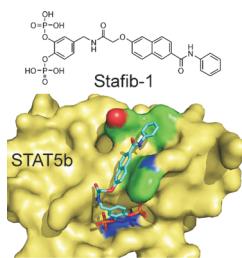
Solid-State <sup>17</sup>O NMR Spectroscopy of Paramagnetic Coordination Compounds



**Protein-Protein-Wechselwirkungen**

N. Elumalai, A. Berg, K. Natarajan, A. Scharow, T. Berg\* ————— 4840–4845

Nanomolar Inhibitors of the Transcription Factor STAT5b with High Selectivity over STAT5a



**Wer kann das auseinanderhalten?** Weder für kleine Moleküle noch für Peptide wurde bislang berichtet, dass sie zwischen den stark homologen Transkriptionsfaktoren STAT5a und STAT5b differenzieren können. Die naturstoffinspi-

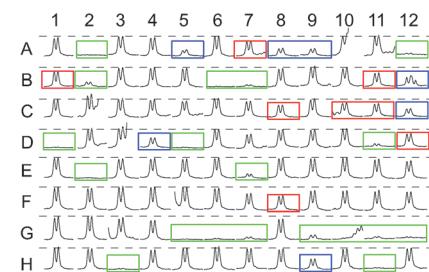
rierte Entwicklung von Stafib-1 wird beschrieben – die erste niedermolekulare Substanz, die *in vitro* und in humanen Tumorzellen zwischen STAT5a und STAT5b zu differenzieren vermag.

**Ganzzell-Screening**

J. Ma, Q. Cao, S. M. McLeod, K. Ferguson, N. Gao, A. L. Breeze,\*  
J. Hu\* ————— 4846–4849

Target-Based Whole-Cell Screening by  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy

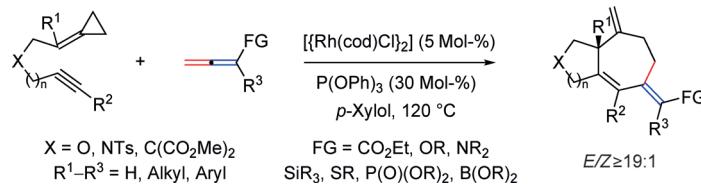
**Gezielte Suche:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie wurde genutzt, um Wirkstofftargets in lebenden Zellen zu erfassen. Der Ansatz kombiniert Phänotyp- und Target-basierte Screeningtechniken, um Inhibitoren von NDM-1 in lebenden *E. coli*-Zellen zu identifizieren. Ein starker NDM-1-Inhibitor mit einem zellulären  $\text{IC}_{50}$  von  $0.51 \mu\text{M}$  wurde gefunden.



**Synthesemethoden**

P. A. Evans,\* D. E. Negru,  
D. Shang ————— 4850–4854

Rhodium-Catalyzed [(3+2)+2] Carbocyclization of Alkynylidenecyclopropanes with Substituted Allenes: Stereoselective Construction of Tri- and Tetrasubstituted Exocyclic Olefins



**In die Ferne schweifen:** Die Entwicklung der Titelreaktion belegt, dass aktivierte ebenso wie nichtaktivierte Allenen eine Carbometallierung an einer entfernten Position unter Bildung drei- und vierfach

substituierter exocyclischer Olefine eingehen, wenn ein neutraler Rhodium-katalysator eingesetzt wird. cod = 1,5-Cyclooctadien, Ts = 4-Toluolsulfonyl.

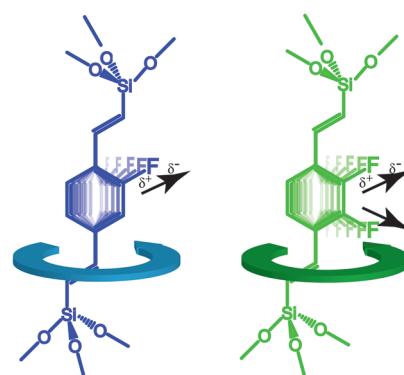


**Poröse Materialien**

S. Bracco, M. Beretta, A. Cattaneo, A. Comotti,\* A. Falqui, K. Zhao, C. Rogers, P. Sozzani\* ————— 4855–4859

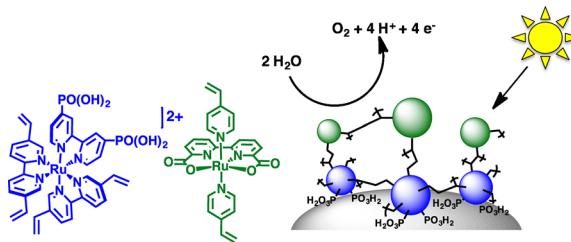


Dipolar Rotors Orderly Aligned in Mesoporous Fluorinated Organosilica Architectures



**Titelbild**

**Fluorierte molekulare Rotoren** (siehe Bild) wurden in mesoporöse Organosilica-Architekturen mit kristallinen Wänden integriert. Die Rotordynamik wurde in NMR-Experimenten unter Probenrotation um den magischen Winkel und mittels dielektrischer Messungen untersucht, die eine kurze Rotationskorrelationszeit von  $10^{-9}$  s bei 325 K ergaben. Die Dynamik wurde durch in die Poren eintretende  $\text{I}_2$ -Dämpfe moduliert.



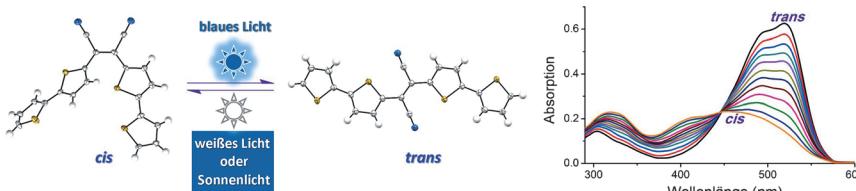
**Eine Elektropolymerisation** wird zur Erzeugung elektrokatalytisch und photokatalytisch aktiver Elektronen für die Wasseroxidation genutzt. Der untersuchte Katalysator zeigt im polymerisierten Film einen anderen Mechanismus der Wasser-

oxidation als in Lösung. Dies ist eine neue Methode zur Erzeugung einer Chromophor-Katalysator-Struktur auf mesoporösen TiO<sub>2</sub>-Filmen für die Verwendung in wasserspaltenden Farbstoff-Photoelektrosynthesezellen.

## Photoelektrochemie

D. L. Ashford, B. D. Sherman,  
R. A. Binstead, J. L. Templeton,  
T. J. Meyer\* — 4860–4863

Electro-assembly of a Chromophore-Catalyst Bilayer for Water Oxidation and Photocatalytic Water Splitting



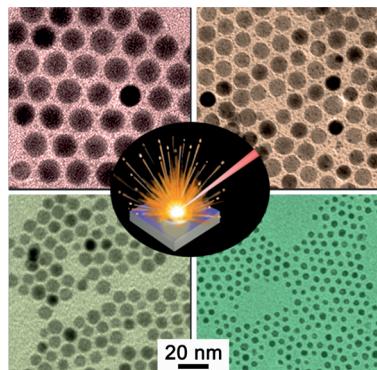
**Lichtschalter:** Die E/Z-Photoisomerisierung eines auf Dicyanoethen basierenden molekularen Photoschalters wird ausschließlich durch sichtbares Licht ausgelöst (100% E→Z-Umwandlung innerhalb

von Minuten). Die vorteilhaften Eigenchaften dieses Schalters machen ihn zu einer guten Alternative für die oft verwendeten Azobenzole.

## Molekulare Schalter

X. Guo, J. Zhou, M. A. Siegler,  
A. E. Bragg,\* H. E. Katz\* — 4864–4868

Visible-Light-Triggered Molecular Photoswitch Based on Reversible E/Z Isomerization of a 1,2-Dicyanoethene Derivative

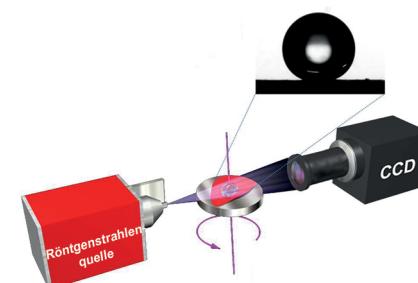


**Eine robuste Strategie** ohne Einsatz von Reduktionsmitteln wandelt unedle Metalle direkt in ligandgeschützte monodisperse Metallnanokristalle (NCs) um. Die Technik beruht auf einer größenselektiven schichtweisen Oberflächenverdampfung unter Einwirkung eines Nah-IR-Lasers. Monodisperse hochkristalline kolloidale Cd NCs zeigen eine starke lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz im tiefen UV.

## Metallnanokristalle

R.-C. Luo, C. Li, X.-W. Du,  
J. Yang\* — 4869–4873

Direct Conversion of Bulk Metals to Size-Tailored, Monodisperse Spherical Non-Coinage-Metal Nanocrystals



**Tröpfchenweise:** In-situ-Studien der Grenzflächen zwischen fester, flüssiger und dampfförmiger (SLV) Phase tragen zur Verbesserung von theoretischen Benetzungsmodellen bei. Röntgen-Computermikrotomographie wurde genutzt, um das Benetzungsverhalten an SLV-Grenzflächen quantitativ auf der Mikrometerskala zu untersuchen.

## Superhydrophobe Oberflächen

S. Yang, J. Du, M. Cao, X. Yao, J. Ju, X. Jin, B. Su, K. Liu,\* L. Jiang — 4874–4877

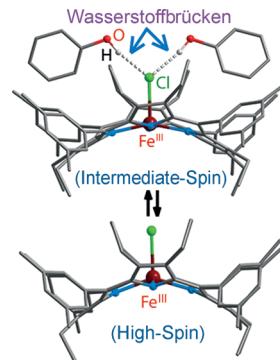
Direct Insight into the Three-Dimensional Internal Morphology of Solid–Liquid–Vapor Interfaces at Microscale

## Spinzustandsänderung

D. Sahoo, M. G. Quesne, S. P. de Visser,\*  
S. P. Rath\* **4878–4882**

Hydrogen-Bonding Interactions Trigger a Spin-Flip in Iron(III) Porphyrin Complexes

**Kontrollierter Spin:** Die elektronische Struktur eines fünffach koordinierten Chloro-eisen(III)-porphyrins wird über das Vorliegen von Wasserstoffbrücken beeinflusst: Das Eisenzentrum wechselt reversibel zwischen einem High-Spin- ( $S=5/2$ ) und einem Intermediate-Spin-Zustand ( $S=3/2$ ). Rechnungen stützen die experimentell ermittelten Spinzustände.

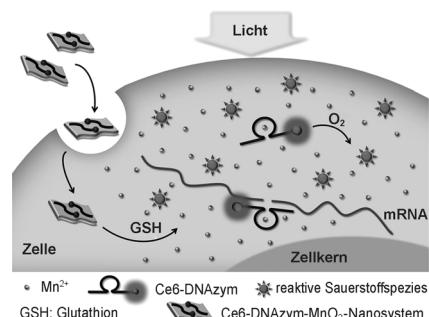


## Krebstherapie

H. Fan, Z. Zhao, G. Yan, X. Zhang, C. Yang,  
H. Meng, Z. Chen, H. Liu,  
W. Tan\* **4883–4887**

A Smart DNAzyme–MnO<sub>2</sub> Nanosystem for Efficient Gene Silencing

**In einem Transportsystem:** verbessern MnO<sub>2</sub>-Nanoplättchen die Zellaufnahme von DNAAzymen, schützen diese auch vor Verdau durch endogene Nukleaseen und liefern im Zytoplasma Kofaktoren (Mn<sup>2+</sup>-Ionen), welche die katalytische Aktivität von 10–23 DNAAzymen in RNA-Spaltung und Genstummschaltung aufrechterhalten. Ce6-DNAzym = Chlorin-e6-markiertes DNAzym.

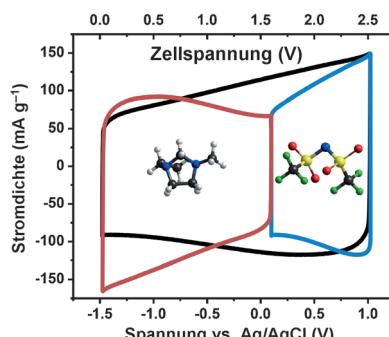


## Elektrochemie

K. L. Van Aken, M. Beidaghi,  
Y. Gogotsi\* **4888–4891**

Formulation of Ionic-Liquid Electrolyte To Expand the Voltage Window of Supercapacitors

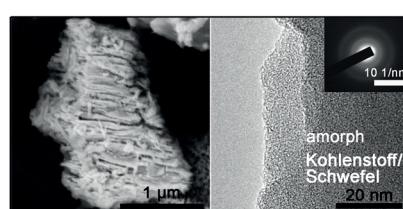
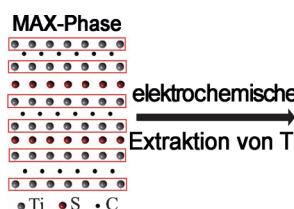
**Asymmetrisches Verhalten:** Mittels elektrochemischer Modellzellen aus zwei identischen zwiebelartigen Kohlenstoffelektroden und zwei verschiedenen flüssigen ionischen Elektrolyten und deren Mischungen wurde gezeigt, dass das asymmetrische Verhalten von Elektrolytation und -anion gegenüber den beiden Elektroden (siehe Bild) das Potentialfenster der Zelle und somit deren Energiedichte begrenzt.



## VIP Schichtstrukturen

M.-Q. Zhao, M. Sedran, Z. Ling,  
M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir,  
M. Ghidiu, B. Dyatkin, D. J. Tallman,  
T. Djenizian, M. W. Barsoum,  
Y. Gogotsi\* **4892–4896**

Synthesis of Carbon/Sulfur Nanolaminates by Electrochemical Extraction of Titanium from Ti<sub>2</sub>SC

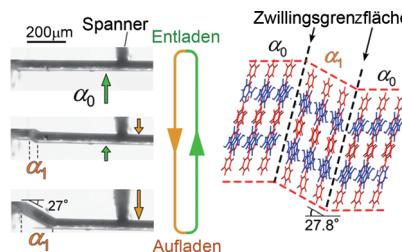


**Kohlenstoff/Schwefel-Nanolamine** aus mehrlagigen C/S-Flocken mit überwiegend amorphen und teils Graphen-artigen Strukturen wurden durch elektrochemische Extraktion von Ti aus einer Ti<sub>2</sub>SC-

MAX-Phase synthetisiert. Dieser Ansatz bietet eine neuartige Methode für die Raumtemperatursynthese von schichtförmigen „AX“-Strukturen durch die selektive Extraktion von „M“ aus MAX-Phasen.

## Innentitelbild

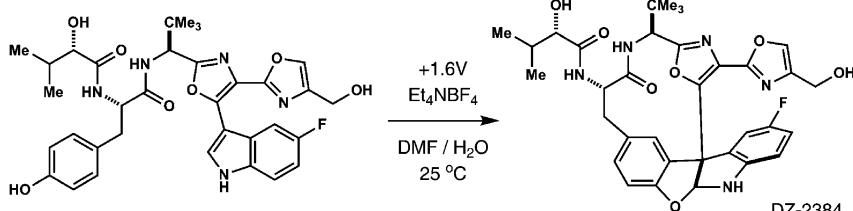
**Organosuperelastizität** wird für Einkristalle der 3,5-Difluorbenzoësäure beobachtet. Dieses Verhalten beruht auf einer molekularen Verzerrung an einer Zwillingsgrenzfläche – ein möglicher neuer Mechanismus für Superelastizität in molekularen Materialien.



## Organosuperelastizität

S. Takamizawa,\* Y. Takasaki 4897–4899

Superelastic Shape Recovery of Mechanically Twinned 3,5-Difluorobenzoic Acid Crystals



**Elektrifizierende Chemie!** Der Makrolactamkern von Diazonamiden kann elektrochemisch hergestellt werden. Die ringbildende Dehydrierung ermöglichte eine kurze Synthese von DZ-2384, einem ver-

feinerten Analogon von Diazonamid A und potenziellen Kandidaten für die klinische Entwicklung als Krebstherapeutikum.

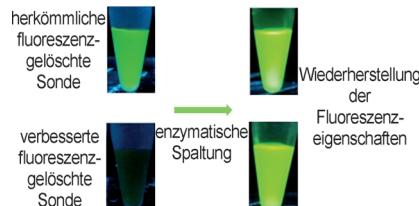
## Synthesemethoden

H. Ding, P. L. DeRoy, C. Perreault, A. Larivée, A. Siddiqui, C. G. Caldwell, S. Harran, P. G. Harran\* 4900–4904

Electrolytic Macrocyclizations: Scalable Synthesis of a Diazonamide-Based Drug Development Candidate



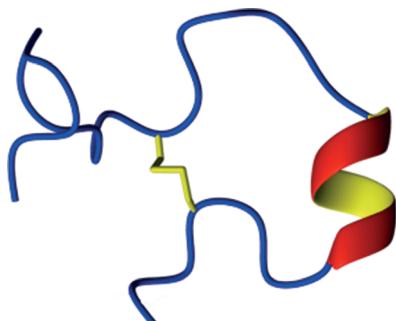
**Der Einbau** von einem oder zwei Fluorphenylalanin gruppen (Fs) in herkömmliche fluoreszenzgelöschte Sonden führt zu selbstorganisierten Sonden mit verbesserten Löscheigenschaften. Beide Sonden zeigen gute Enzymerkennung und Fluoreszenzwiederherstellung. Die Studie zeigt einen Weg für die zukünftige Entwicklung von molekularen Fluoreszenzsonden auf.



## Selbstorganisation

C. Ren, H. Wang, D. Mao, X. Zhang, Q. Fengzhao, Y. Shi, D. Ding, D. Kong, L. Wang, Z. Yang\* 4905–4909

When Molecular Probes Meet Self-Assembly: An Enhanced Quenching Effect



**Schlangengift:** Ein neuartiges natriureisches Peptid (NP) aus *Tropidechis carinatus* trägt ein O-verknüpftes Gal-β(1-3)-GalNAc Mucinglykan am C-terminalen Threonin 27. Die Sekundärstruktur nimmt die Form einer  $\alpha$ -Helix an und wurde mittels NMR-Analyse das erste Mal identifiziert. Synthetisierte glykosillierte und nichtglykosillierte Varianten zeigen difunktionelle Aktivität gegenüber NPR-A- und NPR-B-Rezeptoren.

## Glykopeptide

T. Reeks,\* A. Jones, A. Brust, S. Sridharan, L. Corcilius, B. L. Wilkinson, M. Thaysen-Andersen, R. J. Payne, R. M. Kini, N. L. Daly, P. F. Alewood\* 4910–4913

A Defined  $\alpha$ -Helix in the Bifunctional O-Glycosylated Natriuretic Peptide TcNPa from the Venom of *Tropidechis carinatus*

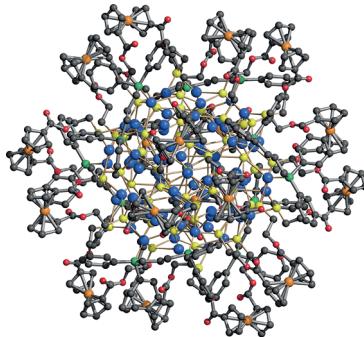


## Clusterverbindungen

Y. Liu, B. Khalili Najafabadi,  
M. Azizpoor Fard,  
J. F. Corrigan\* — 4914–4917



A Functionalized  $\text{Ag}_2\text{S}$  Molecular Architecture: Facile Assembly of the Atomically Precise Ferrocene-Decorated Nanocluster  
[ $\text{Ag}_{74}\text{S}_{19}(\text{dppp})_6(\text{fc}(\text{C}\{\text{O}\}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)_{18}$ ]



**Eng umhüllt:** Unter Verwendung eines Ferrocenyl-Dithiol-Reagens wurde der oberflächenfunktionalisierte  $\text{Ag}_{74}\text{S}_{55}^-$ -Nanocluster [ $\text{Ag}_{74}\text{S}_{19}(\text{dppp})_6(\text{fc}(\text{C}\{\text{O}\}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2)_{18}$ ] erhalten ( $\text{dppp} = 1,3\text{-Bis(diphenylphosphanyl)-propan}$ ,  $\text{fc} = [\text{Fe}(\eta^5\text{C}_5\text{H}_4)]$ ). Elektrochemische Eigenschaften und eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Clusters werden beschrieben (Ag blau, S gelb, P grün, O rot, Fe orange, C grau).



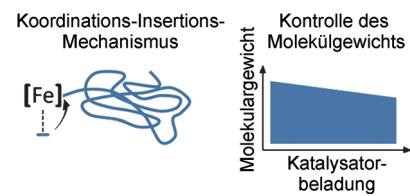
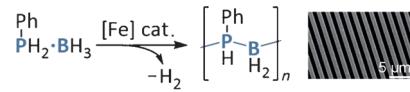
## Polymerisation

A. Schäfer, T. Jurca, J. Turner, J. R. Vance,  
K. Lee, V. A. Du, M. F. Haddow,  
G. R. Whittell, I. Manners\* — 4918–4923



Iron-Catalyzed Dehydropolymerization:  
A Convenient Route to Poly(phosphinoboranes) with Molecular-Weight Control

**Die Beladung zählt:** Die Katalysatorbeladung ist der Schlüssel zur Kontrolle des Polymer-Molekulargewichts in der Eisenkatalysierten Dehydropolymerisation von Phosphan-Boran-Addukten. Es wird gezeigt, dass die Reaktion über ein Kettenwachstum mit Koordinations-Insertions-Mechanismus verläuft.

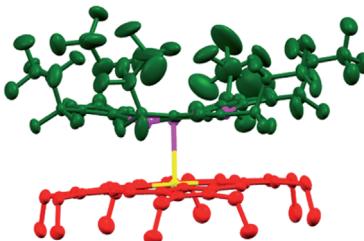


## Supramolekulare Chemie

C. Yang,\* R. K. Arvapally, S. M. Tekarli,  
G. A. Salazar, O. Elbjeirami, X. Wang,  
M. A. Omary\* — 4924–4928



Formation of a Fluorous/Organic Biphasic Supramolecular Octopus Assembly for Enhanced Porphyrin Phosphorescence in Air



**Leuchtender Krake:** Ein fluoriertes/organisches supramolekulares „Octopus“-Paar mit zwei nanoskopischen Hohlräumen besteht aus einem fluorhaltigen  $\text{Ag}_3$ -Makrocyclus und einem Metallocporphyrin, die über starke Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen verknüpft sind. Die einzigartige Konfiguration dieses Systems verstärkt die Phosphoreszenz des Metallocporphyrins unter Umgebungsbedingungen.

## Innen-Rücktitelbild

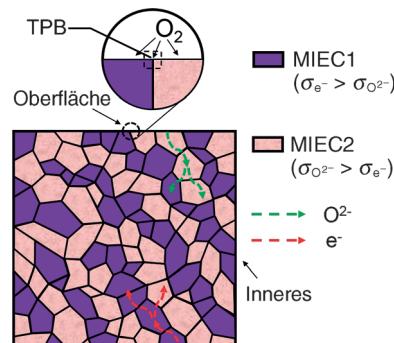
**Leitfähige Membranen**

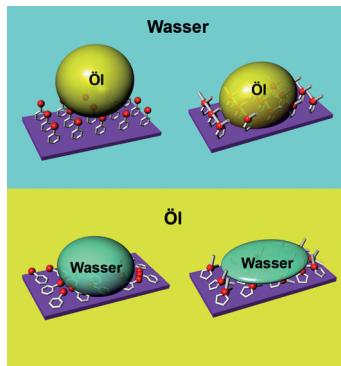
W. Fang,\* F. Y. Liang, Z. W. Cao,  
F. Steinbach, A. Feldhoff — 4929–4932



A Mixed Ionic and Electronic Conducting Dual-Phase Membrane with High Oxygen Permeability

Eine **Zwei-Phasen-Membran** aus zwei verschiedenen gemischten Ionen-/Elektronenleitern (MIEC) wird vorgestellt. Ein Kompositmechanismus der Sauerstoffpermeation beschleunigt sowohl den Austausch an der Oberfläche als auch die Diffusion im Membraninneren. TPB = Drei-Phasen-Grenze.



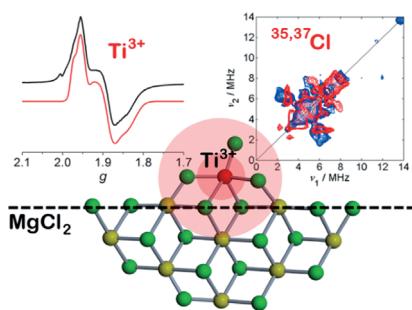


**Ölabweisend:** Die Benetzbarkeit geladener Oberflächen korreliert mit der molekularen Natur der ionischen Gruppen. Bei isotroper Konfiguration haben Änderungen in der Orientierung der Gruppen kaum einen Einfluss auf die Wasserbenetzung. Bei anisotroper Konfiguration erfolgt ein Übergang von einer niedrigen Wasserbenetzung in Öl zu einer niedrigen Wasserentnetzung in Wasser, was zu exzellenten ölabweisenden Eigenschaften unter Wasser führt.

## Grenzflächen

X. Liu, C. Leng, L. Yu, K. He, L. J. Brown, Z. Chen, J. Cho, D. Wang\* — 4933–4938

Ion-Specific Oil Repellency of Polyelectrolyte Multilayers in Water: Molecular Insights into the Hydrophilicity of Charged Surfaces

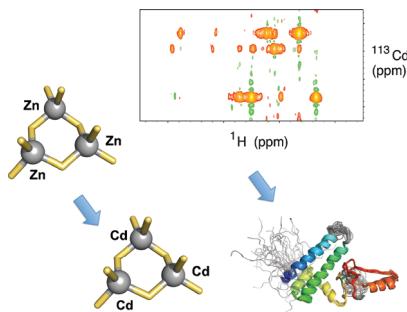


**Ausgeklügelte EPR-Experimente** wurden verwendet, um die Koordinationsumgebung der  $\text{Ti}^{3+}$ -Zentren in einem aktivierten  $\text{MgCl}_2$ -fixierten industriellen Ziegler-Natta (ZN)-Katalysator zu ermitteln. Die Ergebnisse liefern die erste detaillierte Charakterisierung potenzieller katalytisch aktiver Zentren in einem industriellen ZN-Katalysator. Grün =  $\text{Cl}^-$ , gelb =  $\text{Mg}^{2+}$ .

## Heterogene Katalyse

E. Morra, E. Giamello, S. Van Doorslaer, G. Antinucci, M. D'Amore, V. Busico, M. Chiesa\* — 4939–4942

Probing the Coordinative Unsaturation and Local Environment of  $\text{Ti}^{3+}$  Sites in an Activated High-Yield Ziegler–Natta Catalyst



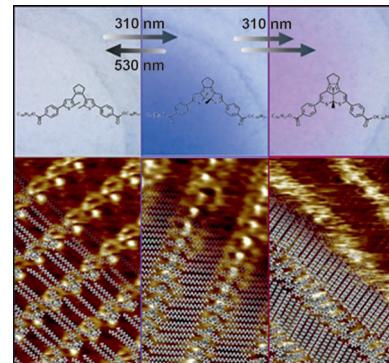
**Nach dem Austausch von Zink durch das Spin- $1/2$ -Isotop Cadmium-113** können Bindungsnetzwerke zwischen Metallen und Liganden in Zinkfingerproteinen mittels NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Zuvor war dieser Ansatz auf kleine Domänen beschränkt, aber die Strukturbestimmung von Bud31p, einem aus 157 Aminosäuren bestehenden Spleißprotein der Hefe, zeigt, dass jüngste Fortschritte in der Hardware diese Methode breit einsetzbar machen.

## Zinkfingerproteine

A.-M. M. van Roon, J.-C. Yang, D. Mathieu, W. Bermel, K. Nagai, D. Neuhaus\* — 4943–4946

$^{113}\text{Cd}$  NMR Experiments Reveal an Unusual Metal Cluster in the Solution Structure of the Yeast Splicing Protein Bud31p

**Ein Diaryletherderivat** zeigt in allen seinen isomeren Formen eine ausgeprägte Affinität zur Graphitoberfläche. Die Photoreaktion zwischen der offenen und geschlossenen Form der Verbindung an der Fest-flüssig-Grenzfläche wurde mit submolekular aufgelöster Rastertunnelmikroskopie untersucht. Eine längere Bestrahlung führt zur irreversiblen In-situ-Bildung eines anderen Isomers als Nebenprodukt der Reaktion.



## Selbstorganisation

S. Bonacchi, M. El Garah, A. Ciesielski, M. Herder, S. Conti, M. Cecchini,\* S. Hecht,\* P. Samori\* — 4947–4951

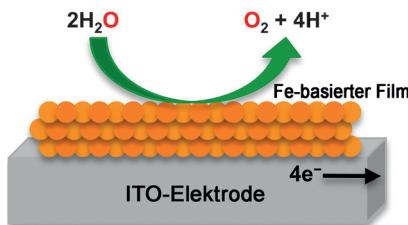
Surface-Induced Selection During In Situ Photoswitching at the Solid/Liquid Interface

## Wasserspaltung

Y. Z. Wu, M. X. Chen, Y. Z. Han, H. X. Luo, X. J. Su, M.-T. Zhang, X. H. Lin, J. L. Sun, L. Wang, L. Deng, W. Zhang,  
R. Cao\* **4952–4957**

Fast and Simple Preparation of Iron-Based Thin Films as Highly Efficient Water-Oxidation Catalysts in Neutral Aqueous Solution

**Ein Katalysator mit eiserner Kraft:** Eisenbasierte Filme wurden mittels Cyclovoltammetrie innerhalb einer Minute auf Elektroden abgeschieden. Die Filme, die eine sehr niedrige Eisenbeladung aufwiesen, waren bemerkenswert stabil und katalysierten die Wasseroxidation in neutralem wässrigem Medium mit hoher Umsatzfrequenz (siehe Bild; ITO = Indiumzinnoxid).



## Superhydrophobe Oberfläche

Y. Luo, J. Li, J. Zhu, Y. Zhao,  
X. Gao\* **4958–4961**

Fabrication of Condensate Microdrop Self-Propelling Porous Films of Cerium Oxide Nanoparticles on Copper Surfaces

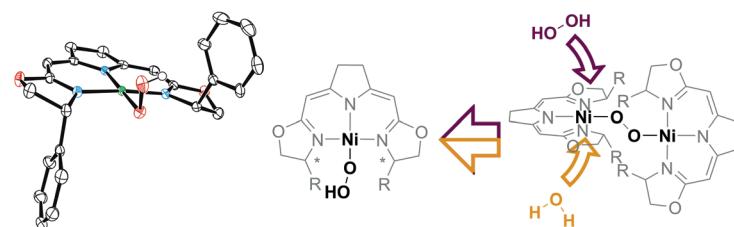
**Wasserspiele:** Ein einfacher, billiger und skalierbarer Ansatz wurde zur elektrochemischen Abscheidung von Filmen aus porösen Ceroxid-Nanopartikeln auf Kupferoberflächen verwendet. Die Filme sind so hydrophob, dass sich kondensierte Mikrotröpfchen von selbst bewegen und sogar springen (siehe Zeitlupenaufnahme). Das Syntheseverfahren nutzt die Entwicklung von Wasserstoff, um kleine Bläschen freizusetzen, die als porenbildende Template wirken.



## VIP Autoxidation

C. A. Rettenmeier, H. Wadeohl,  
L. H. Gade\* **4962–4966**

Structural Characterization of a Hydroperoxo Nickel Complex and Its Autoxidation: Mechanism of Interconversion between Peroxo, Superoxo, and Hydroperoxo Species



**Nickel(I)-Pinzettenkomplexe** bilden in Gegenwart von molekularem Sauerstoff zweikernige 1,2- $\mu$ -Peroxo-verbrückte Nickel(II)-Komplexe, die die Hauptkomponenten in einem dynamischen Gleich-

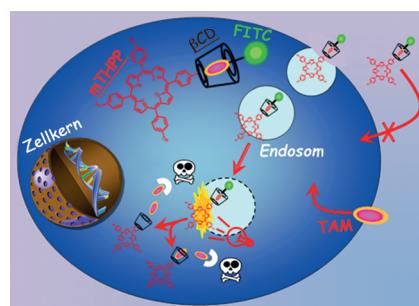
gewicht mit den einkernigen Superoxo-Verbindungen sind. Die Peroxokomplexe reagieren mit Wasserstoffperoxid zu den entsprechenden Nickel(II)-Hydroperoxiden.

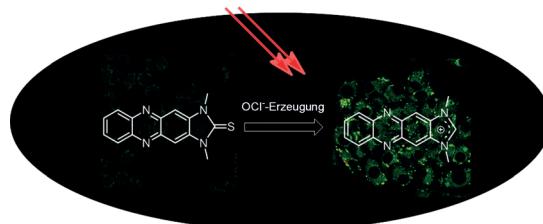
## Wirkstofftransport

T. A. Theodossiou,\* A. R. Gonçalves,  
K. Yannakopoulou, E. Skarpen,  
K. Berg **4967–4971**

Photochemical Internalization of Tamoxifens Transported by a „Trojan-Horse“ Nanoconjugate into Breast-Cancer Cell Lines

**Schmuggelpfade:** Ein Porphyrin- $\beta$ -Cyclodextrin(mTHPP- $\beta$ CD)-Konjugat wurde verwendet, um Tamoxifen(TAM)-Moleküle in Zellen einzuschmuggeln (siehe Bild; FITC=Fluoresceinisothiocyanat). Unter Bestrahlung mit rotem Licht reißt das Porphyrin die endosomale Membran auf und tritt in die Zelle ein. Die große Menge an freigesetztem Tamoxifen verursacht eine anhaltende Zytotoxizität in Tamoxifen-empfindlichen MCF7-Zellen.





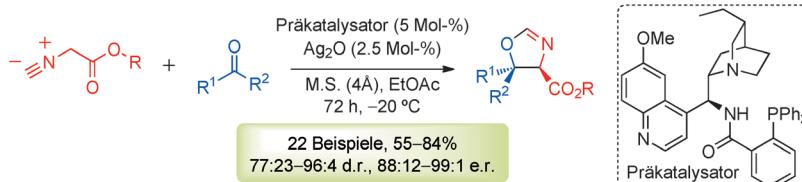
**Bildgebung in einem Cokultursystem:** Die ersten Zweiphotonen-Fluoreszenzsonden für Hypochlorit wurden entwickelt. Die Imidazolin-2-thion-Sonden funktionieren durch spezifische Reaktionen mit  $\text{OCl}^-$ ,

die fluoreszierende Produkte erzeugen. Unter Verwendung dieser Sonden konnte die  $\text{OCl}^-$ -Erzeugung in Makrophagen in einem Cokultursystem sichtbar gemacht werden.

## Fluoreszenzsonden

Q. Xu, C. H. Heo, G. Kim, H. W. Lee,  
H. M. Kim,\* J. Yoon\* ————— 4972–4976

Development of Imidazoline-2-Thiones Based Two-Photon Fluorescence Probes for Imaging Hypochlorite Generation in a Co-Culture System



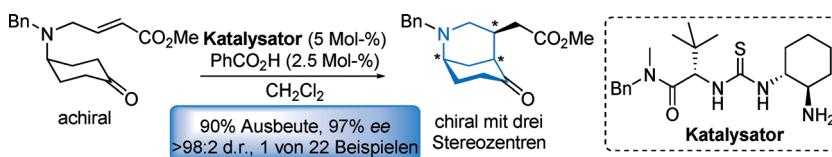
**Eine stereoselektive Aldolreaktion** von nichtaktivierten Ketonen und Isocyanoacetat-Pronukleophilen wird von einem binären Katalysesystems aus einem Aminophosphan-Prækatalysator und Silber(I)-oxid katalysiert und liefert Oxazo-

line mit einem vollständig substituierten  $\beta$ -Kohlenstoffatom. Die Reaktion weist eine hohe Substratbreite auf und verläuft mit hoher Diastereo- und Enantioselektivität.

## Asymmetrische Katalyse

R. de la Campa, I. Ortín,  
D. J. Dixon\* ————— 4977–4980

Direct Catalytic Enantio- and Diastereoselective Ketone Aldol Reactions of Isocyanoacetates



**Enantiomerengereicherte** 2-Azabicyclo-[3.3.1]nonane mit einem verbreiteten Alkaloid-Gerüst werden durch eine katalytische asymmetrische Desymmetrisierung mit einem von Cyclohexandiamin abgeleiteten Organokatalysator erhalten.

Eine Reihe von prochiralen Cyclohexanonen mit einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester in der Seitenkette der 4-Position liefert die bicyclischen Produkte diastereomerengren in guten Ausbeuten und mit hoher Enantioselektivität.

## Enantioselektive Organokatalyse

A. D. Gammack Yamagata, S. Datta,  
K. E. Jackson, L. Stegbauer, R. S. Paton,\*  
D. J. Dixon\* ————— 4981–4985

Enantioselective Desymmetrization of Prochiral Cyclohexanones by Organocatalytic Intramolecular Michael Additions to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Esters



**Verkapselung einzelner Bakterien** in Zweiphasensystemen ergibt robuste wiederverwendbare Pickering-Grenzflächen-Biokatalysatoren. Durch einen minimierten Diffusionswiderstand wird die Effizi-

enz bei der biologischen Umwandlung des hydrophoben (R,S)-Mandelnitrils in die hydrophile (R)-(−)-Mandelsäure erhöht.

## Biokatalyse

Z. Chen, H. Ji, C. Zhao, E. Ju, J. Ren,\*  
X. Qu\* ————— 4986–4990

Individual Surface-Engineered Microorganisms as Robust Pickering Interfacial Biocatalysts for Resistance-Minimized Phase-Transfer Bioconversion



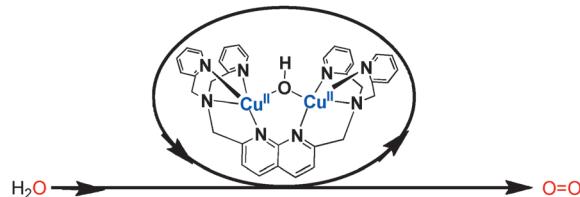


## Wasseroxidation

X.-J. Su, M. Gao, L. Jiao, R.-Z. Liao,\*  
P. E. M. Siegbahn, J.-P. Cheng,  
M.-T. Zhang\* **4991–4996**



Electrocatalytic Water Oxidation by a Dinuclear Copper Complex in a Neutral Aqueous Solution



**CuIII, nicht CuIV:** Ein stabiler Dikupfer(II)-komplex katalysiert die Oxidation von Wasser in neutraler wässriger Lösung. Vor der O-O-Bindungsbildung kommt es zu

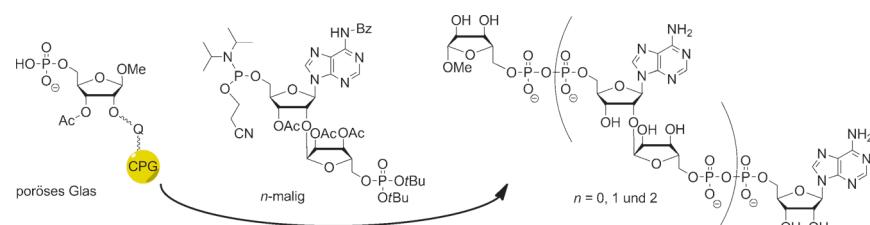
einer intramolekularen Wechselwirkung von zwei CuIII-Zentren; anders als kürzlich beschrieben, wird keine hoch oxidierte CuIV=O-Einheit gebildet.

## Festphasensynthese

H. A. V. Kistemaker, L. N. Lameijer,  
N. J. Meeuwenoord, H. S. Overkleef,  
G. A. van der Marel,\*  
D. V. Filippov\* **4997–5000**



Synthesis of Well-Defined Adenosine Diphosphate Ribose Oligomers



**Doppelt und dreifach:** Eine allgemeine Festphasensynthesemethode für Oligomere der ADP-Ribose wird beschrieben (siehe Schema; Bz = Benzoyl). Damit

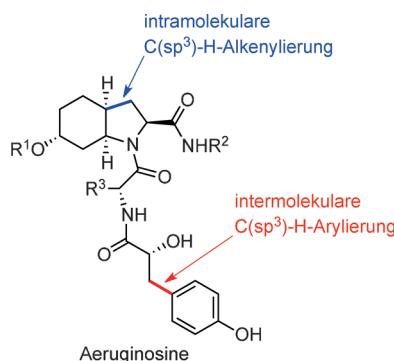
gelang erstmals die Herstellung eines dimeren und trimeren Fragments der Poly(ADP-Ribose) in Mengen von mehreren Milligramm.

## Totalsynthese

D. Dailler, G. Danoun,  
O. Baudoin\* **5001–5004**



A General and Scalable Synthesis of Aeruginosins Marine Natural Products Based on Two Strategic C(sp<sup>3</sup>)-H Activation Reactions



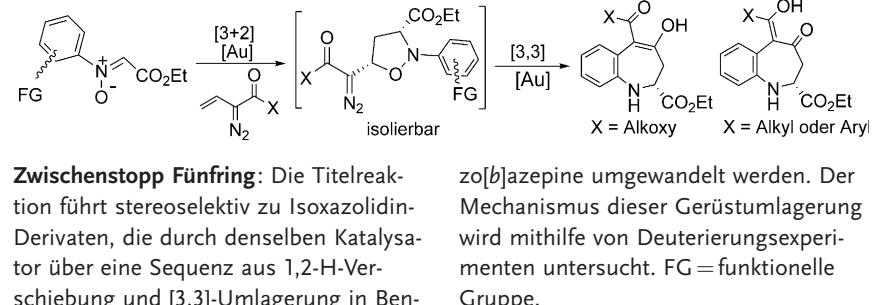
**Familienbande:** Ein effizienter Weg zu marinischen Naturstoffen aus der Familie der Aeruginosine, die Serin-Proteasen stark inhibieren, nutzt zwei verschiedene C(sp<sup>3</sup>)-H-Aktivierungsreaktionen. Die Aeruginosine 98B und 298A wurden synthetisiert, das letztere sogar in größerem Maßstab.

## Heterocyclensynthese

V. V. Pagar, R.-S. Liu\* **5005–5008**

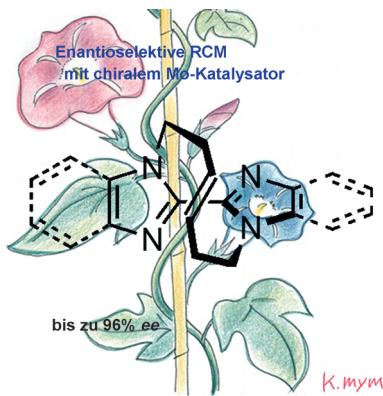


Gold-Catalyzed Cycloaddition Reactions of Ethyl Diazoacetate, Nitrosoarenes, and Vinyldiazo Carbonyl Compounds: Synthesis of Isoxazolidine and Benzo[b]azepine Derivatives



zo[b]azepine umgewandelt werden. Der Mechanismus dieser Gerüstumlagerung wird mithilfe von Deuterierungsexperimenten untersucht. FG = funktionelle Gruppe.

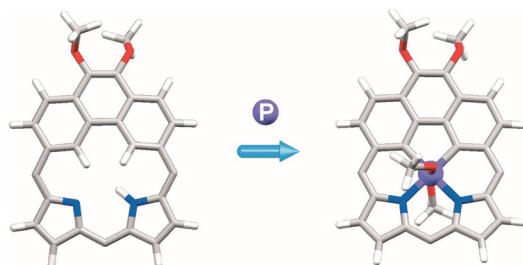
**Eine gewundene molekulare Asymmetrie**  
wurde durch enantioselektive Ringschlussmetathese mit einem chiralen Molybdänkatalysator eingeführt. Die Reaktion findet unter milden Bedingungen statt und verläuft über eine E-selektive Ringschlussmetathese. Makrocyclische Bisazole werden mit bis 96% ee erhalten.



## Asymmetrische Katalyse

Y. Okayama, S. Tsuji, Y. Toyomori,  
A. Mori,\* S. Arae, W.-Y. Wu, T. Takahashi,  
M. Ogasawara\* ————— 5009–5013

Enantioselective Synthesis of Macrocyclic Heterobiaryl Derivatives of Molecular Asymmetry by Molybdenum-Catalyzed Asymmetric Ring-Closing Metathesis



## Porphyrinoide

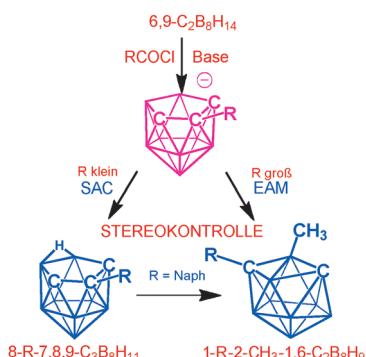
B. Szyszko, A. Białońska, L. Szterenberg,  
L. Łatos-Grażyński\* ————— 5014–5018

Phenanthriporphyrin: An Antiaromatic Acenporphyrinoid as a Ligand for a Hypervalent Organophosphorus(V) Moiety



**Der antiaromatische Hybridmakrocyclus**  
Phenanthriporphyrin verbindet Strukturmerkmale von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Porphyrinen. Die Phenanthren-Kohlenstoffatome

im {CCNN}-Motiv dieses Acenporphyrinoids können an ein hypervalentes Organophosphor(V)-Zentrum koordinieren (siehe Schema; C grau, N blau, O rot, H weiß, P violett).

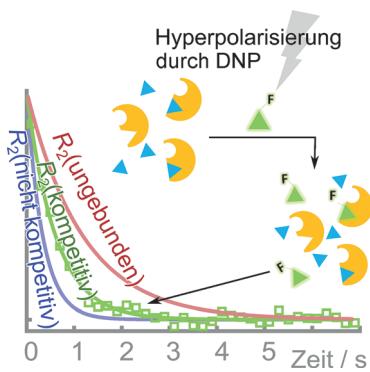


**Der Platzbedarf** steuert Reaktionen zwischen *arachno*-6,9-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>14</sub> und Acylchloriden. Sterisch nicht befrachtete Chloride ergeben Tricarbollide 8-R-*nido*-7,8,9-C<sub>3</sub>B<sub>8</sub>H<sub>11</sub> (durch Gerüstalkylcarbonierung; SAC), sperrige Chloride liefern abweichend davon die Dicarbaborane 1-R-2-CH<sub>3</sub>-*clos*-1,6-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>8</sub> (durch periphere Alkylmethylierung; EAM).

## Stereokontrolle

M. Bakardjiev, J. Holub, J. Macháček,  
D. Hnyk, B. Štíbr,\* Z. Růžičková,  
A. Růžička ————— 5019–5022

Unique Stereocontrol in Carborane Chemistry: Skeletal Alkylcarbonation (SAC) versus Exoskeletal Alkylmethylation (EAM) Reactions



**Protein-Ligand-Wechselwirkungen** lassen sich effizient mit einem kompetitiven Bindungsexperiment auf Basis von <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie mit <sup>19</sup>F-hyperpolarisierten Liganden durchmustern. Die Bindung eines gewünschten nichtfluorinierten Liganden wird durch die Änderung der Relaxationsrate eines fluorinierten Reporterliganden nachgewiesen. Erweitert mit dynamischer Kernpolarisierung ermöglicht ein einzelner NMR-Scan die Affinitätsbestimmung des gewünschten Liganden.

## NMR-Spektroskopie

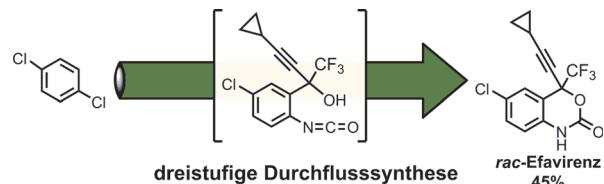
Y. Kim, C. Hilty\* ————— 5023–5027

Affinitätsbestimmung durch kompetitive Bindung mit Fluor-19-hyperpolarisierten Liganden



Synthesemethoden

C. A. Correia, K. Gilmore, D. T. McQuade,  
P. H. Seeberger\* ————— 5028–5032



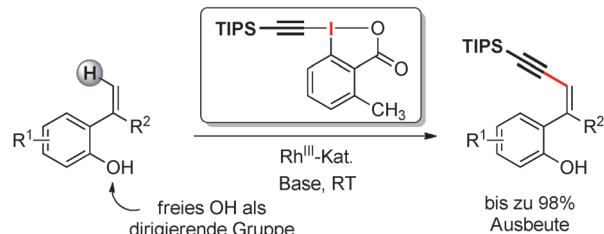
Eine kurze Durchflusssynthese von Efavirenz

**Beschleunigter Zugang:** Efavirenz ist ein wichtiger Arzneistoff zur Behandlung von HIV, jedoch für Millionen Menschen nicht zugänglich. Durch eine halbkontinuierliche

Synthese wurde *rac*-Efavirenz aufbauend auf der intramolekularen Cyclisierung eines Arylisocyanats in drei Stufen und 45 % Ausbeute hergestellt.

C-H-Aktivierung

P. Finkbeiner, U. Kloeckner,  
B. J. Nachtsheim\* ————— 5033–5036



OH-dirigierte Alkinierung von 2-Vinylphenolen mit Ethinylbenziodoxolonen: ein schneller Zugang zu terminalen 1,3-Eninen

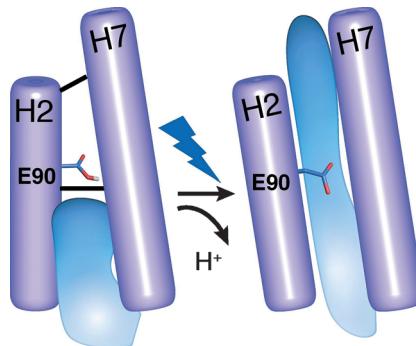
**Alkintransfer:** Die erste direkte Alkinierung von 2-Vinylphenolen wurde entwickelt. Entscheidend war die Einführung des hypervalenten Iodreagens TIPS-EBX\* (siehe Schema), das zusammen mit

$[(Cp^*\text{RhCl}_2)_2]$  als Katalysator die milde Synthese einer Vielzahl von 1,3-Eninen in hohen Ausbeuten und mit exzellenter Chemo- und Stereoselektivität ermöglicht.

Channelrhodopsin

J. Kuhne, K. Eisenhauer, E. Ritter,  
P. Hegemann,\* K. Gerwert,\*  
F. Bartl ————— 5037–5041

Die frühe Entstehung der ionenleitenden Pore in Channelrhodopsin-2



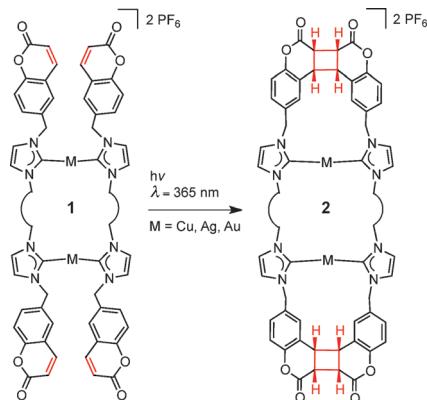
**Die Vorbildung** der ionenleitenden Pore in Channelrhodopsin-2 wird durch die Abwärtsbewegung der hochkonservierten Aminosäure E90 aus Helix 2 ausgelöst. Nach lichtinduzierter Retinalisomerisierung ändert E90 seine Konformation und wird deprotoniert. Dies führt zu einem Wassereinstrom und zur Bewegung von Helix 2.

Rücktitelbild

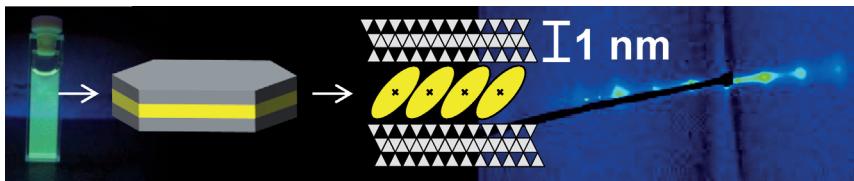
Tetracarbenliganden

Y.-F. Han,\* G.-X. Jin, C. G. Daniliuc,  
F. E. Hahn\* ————— 5042–5046

Reversible photochemische Modifikationen an Metallacyclen aus Dicarbenen mit Cumarinsubstituenten



**Zweimal Cyclobutan:** Eine Serie von zweikernigen molekularen Rechtecken mit Cu<sup>1</sup>-, Ag<sup>1</sup>- und Au<sup>1</sup>-Ionen sowie Cumarsubstituenten (**1**) wurde synthetisiert und charakterisiert. Photochemisch induzierte [2+2]-Cycloadditionen mit diesen Komplexen führen stereoselektiv zu Komplexen mit makrocyclischen Tetracarbenliganden und zwei Cyclobutanringen (**2**).



**Unter Glas:** Ein Verfahren zur Verkapselung funktionaler Moleküle zwischen zwei transparente 1 nm dünne Silicatschichten wird vorgestellt. Die neue Technik ist zur Maskierung hydrophober funktionaler Moleküle geeignet, die dadurch sehr gut

wasserdispergierbar werden. Durch die strukturimmanente Anisotropie und die in Folge definierte Orientierung der Moleküle wird die Herstellung optisch anisotroper Filme möglich.

## Schichtmaterialien

M. Stöter, B. Biersack, S. Rosenfeldt,  
M. J. Leitl, H. Kalo, R. Schobert, H. Yersin,  
G. A. Ozin, S. Förster,  
J. Breu\* **5047–5051**

Nanoglas-Verkapselung funktionaler organischer Verbindungen für optisch anisotrope Beschichtungen



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.



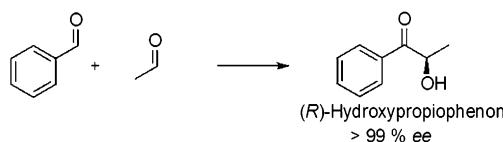
Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



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

## Angewandte Berichtigung

Abbildung 1B dieser Zuschrift enthält eine falsche Strukturformel für (*R*)-Hydroxypropiophenon, das Produkt der oberen Gleichung. Die korrigierte Gleichung ist hier gezeigt.



Außerdem muss in Tabelle 1, Nr. 6, der Name der ApPDC-Variante E469G/T384G/I468A/W543F lauten (und nicht E469G/T384G/I468V/W543F).

Ein maßgeschneidertes chimäres Thiamindiphosphat-abhängiges Enzym zur direkten asymmetrischen Synthese von (*S*)-Benzoinen

R. Westphal, C. Vogel, C. Schmitz,  
J. Pleiss, M. Müller, M. Pohl,\*  
D. Rother **9530–9533**

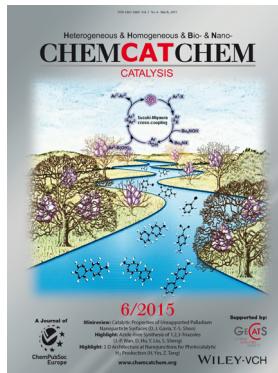
*Angew. Chem.* **2014**, *126*

DOI: 10.1002/ange.201405069

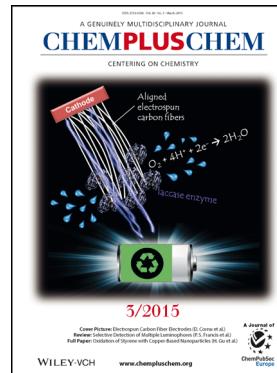
## Weitere Informationen zu:



[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



[www.chemcatchem.org](http://www.chemcatchem.org)



[www.chempluschem.org](http://www.chempluschem.org)



[www.chemviews.org](http://www.chemviews.org)