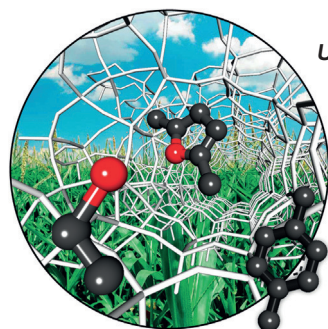
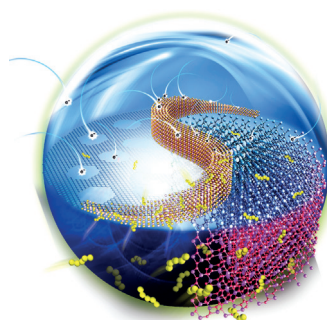


... schwebte 1871 die spontane Bildung biologischer Moleküle „in warmen Tümpeln mit allen möglichen Ammoniak- und Phosphatsalzen“ vor. In der Zuschrift auf S. 13443 ff. untersuchen C. Menor-Salván, N. V. Hud et al. die Möglichkeit dieses präbiotischen Szenarios. Wenn sie eine Lösung von Ammoniumformiat, Harnstoff und Epsomit (die gezeigten Magnesiumsulfatkristalle) erhitzen, bildete sich ein Eutektikum, das Phosphat aus unlöslichem Apatit freisetzt, was zur Phosphorylierung von Nucleosiden führte.

Lithium-Schwefel-Batterien

Q. Zhang et al. berichten in ihrer Zuschrift auf S. 13184 ff. über eine verbesserte Reaktionskinetik für reversible Polysulfidumwandlungen und Li_2S -Nukleierung/Fällung auf einer leitfähigen und polaren Titancarbid-Oberfläche.



Umwandlung von Biomasse

In der Zuschrift auf S. 13225 ff. beschreiben G. Mpourmpakis, S. C. E. Tsang et al. eine schnelle Eintopfumwandlung von Furanen aus Biomasse in aromatische Verbindungen mit Ethanol als Dienophilquelle für Diels-Alder-Cycloadditionen.

Duale Katalyse

Eine dual katalysierte Kreuzkupplung mittels Ni-Katalyse und Ir-Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht zur C-N-Bindungsknüpfung wird von M. S. Oderinde, J. W. Johannes et al. in ihrer Zuschrift auf S. 13413 ff. vorgestellt.



So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: 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

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

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

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

Online Open:

Margitta Schmitt

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

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

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

Abonnements:

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

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

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

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

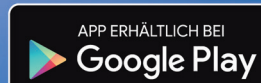
Postfach 101161, 69451 Weinheim

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 oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.

GDCh

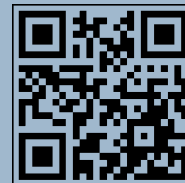
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

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



Stöbern und lesen Sie in der *Angewandten* mit neuer Leichtigkeit auf Ihrem Smartphone oder Tablet

- 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 Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

13138 – 13141

Autoren-Profil



„Mein Lieblingsgetränk ist frischer chinesischer grüner Tee. Wenn ich für einen Tag jemand anders sein könnte, wäre ich Neil Armstrong auf dem Mond ...“
Dies und mehr von und über Mei-Xiang Wang finden Sie auf Seite 13142.

Mei-Xiang Wang _____ 13142

Nachrichten

Preise 2016 des Chemical Institute of Canada und der Canadian Society for Chemistry _____ 13143



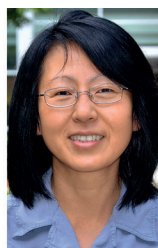
K. M. Baines



D. G. Hall



P.T. Gunning



Y. Xu



M.J. Serpe



J.-F. Paquin



M. Organ



M. O. Wolf



C.P. Berlinguette



T. Woo

Bücher

Applications of Domino Transformations in Organic Synthesis

Scott A. Snyder

rezensiert von D. Menche* _____ 13145

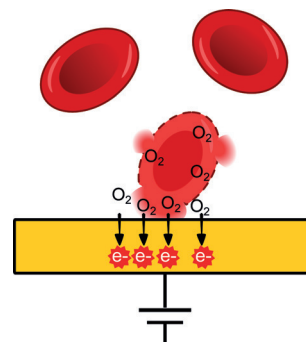
Highlights

Einzelobjektstudien

J. J. Gooding* — 13148 – 13150

Zellzählung mittels
Einzelobjektelektrochemie

Rote Blutkörperchen wurden in einem elektrochemischen Aufprallexperiment gemessen, das von Compton und Mitarbeitern kürzlich vorgestellt wurde. Wenn eine Zelle auf die Elektrode prallt, wird sie lysiert und ein Stromsignal aus der Reduktion des Sauerstoffs aus dem Zellinneren wird gemessen.

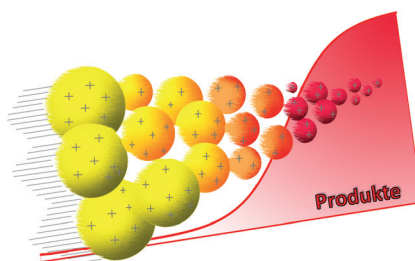


Kurzaufsätze

Reaktionskinetik

X. Yan, R. M. Bain,
R. G. Cooks* — 13152 – 13166

Organische Reaktionen in
Mikrotröpfchen: Analyse von
Reaktionsbeschleunigungen durch
Massenspektrometrie



Superschnelle Reaktionen können in Tröpfchen und dünnen Filmen ablaufen. Dieser Kurzaufsatz beschreibt Beschleunigungsphänomene und liefert eine Zusammenfassung moderner Methoden, die zur Untersuchung beschleunigter Reaktionen in begrenzten Volumina angewendet werden. Mögliche Mechanismen, nach denen eine Reaktionsbeschleunigung in Mikrotröpfchen abläuft, werden im Hinblick auf aktuelle und potenzielle zukünftige Anwendungen erörtert.

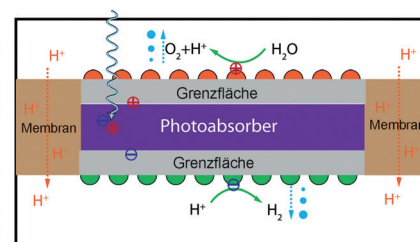
Aufsätze

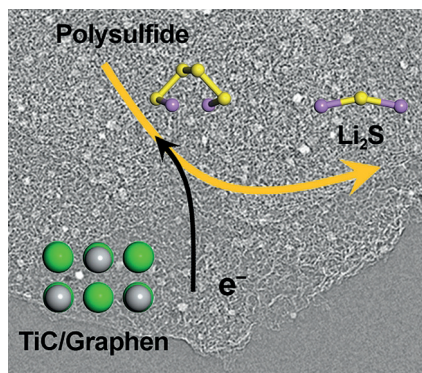
Solargetriebene Wasserspaltung

C. Xiang,* A. Z. Weber,* S. Ardo,
A. Berger, Y. Chen, R. Coridan,
K. T. Fountaine, S. Haussener, S. Hu,
R. Liu, N. S. Lewis, M. A. Modestino,
M. M. Shaner, M. R. Singh, J. C. Stevens,
K. Sun, K. Walczak — 13168 – 13183

Modellierung, Simulation und
Implementierung von Zellen für die
solargetriebene Wasserspaltung

Die durch Modellierung und Simulation geleitete Entwicklung integrierter solargetriebener Wasserspaltungszellen hat in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht. Mehrdimensionale Multiphysikmodelle haben Leitlinien für das Design von Halbleitern, Elektrokatalysatoren, flüssigen Elektrolyten und Membranelektrolyten geliefert. Dieser Aufsatz diskutiert die hieraus resultierenden Leitprinzipien und wesentlichen Erkenntnisse.





Li-S-Batterien: Die Kinetik elektrochemischer Reaktionen – reversible Polysulfid-Umwandlung und Li_2S -Nukleierung/Ausfällung – ist auf einer leitfähigen und polaren Titancarbid-Oberfläche deutlich günstiger. Dieses Ergebnis kann bei der Entwicklung besserer Wirtmaterialien für energiereiche und stabile Li-S-Batterien helfen.

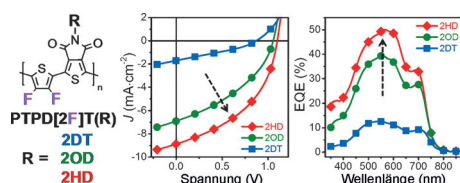
Zuschriften

Wirt-Gast-Systeme

H.-J. Peng, G. Zhang, X. Chen, Z.-W. Zhang, W.-T. Xu, J.-Q. Huang, Q. Zhang* **13184–13189**

Enhanced Electrochemical Kinetics on Conductive Polar Mediators for Lithium–Sulfur Batteries

Frontispiz



Polymere für mehr Leistung: Bulk-Heterokontakt(BHJ)-Solarzellen mit verzweigt alkylsubstituiertem Poly(thieno[3,4-c]pyrrol-4,6-dion-alt-3,4-difluor-thiophen) (PTPD[2F]T) als polymerer Akzeptor erzielen mit die höchsten Photospannungen (ca. 1.1 V) und Wirkungs-

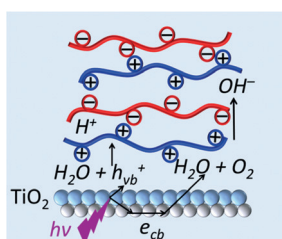
grade (bis 4.4 %), die bisher für BHJ-Systeme beschrieben wurden. Als Donor fungiert ein Polymer mit schmaler Bandlücke, das normalerweise mit Fullerenakzeptoren eingesetzt wird. 2DT = 2-Decyltetradecyl, 2OD = 2-Octyldodecyl, 2HD = 2-Hexyldodecyl.

Solarzellen

S. Liu, Z. Kan, S. Thomas, F. Cruciani, J.-L. Brédas, P. M. Beaujuge* **13190–13194**

Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-3,4-difluorothiophene Polymer Acceptors for Efficient All-Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells

Eine einfache lichtinduzierte pH-Änderung löst eine Oszillation der Dicke und Steifigkeit eines Polymerfilms auf einer TiO_2 -Oberfläche aus. Die Bestrahlung der TiO_2 -Oberfläche bewirkt eine Ladungstrennung und damit eine Wasserspaltung und pH-Änderung. Überraschenderweise ließ sich der pH-Wert auf pH 4 verringern. Die Änderung konnte durch Lichtfokussierung lokalisiert, über Stunden aufrechterhalten sowie wiederholt und reversibel ausgelöst werden.



Responsive Materialien

S. A. Ulasevich, G. Brezesinski, H. Möhwald, P. Fratzl, F. H. Schacher, S. K. Poznyak, D. V. Andreeva, E. V. Skorb* **13195–13198**

Light-Induced Water Splitting Causes High-Amplitude Oscillation of pH-Sensitive Layer-by-Layer Assemblies on TiO_2

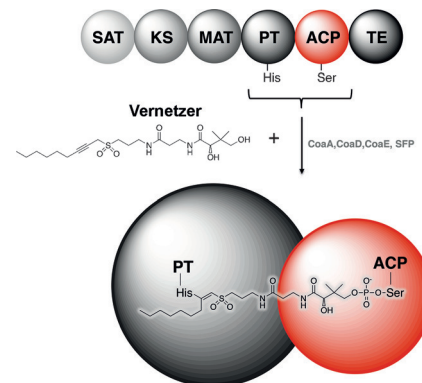
**Polyketidsynthesen**

J. F. Barajas, K. Finzel, T. R. Valentic,
G. Shakya, N. Gamarra, D. Martinez,
J. L. Meier, A. L. Vagstad, A. G. Newman,
C. A. Townsend, M. D. Burkart,*
S.-C. Tsai* _____ **13199 – 13203**



Structural and Biochemical Analysis of
Protein–Protein Interactions Between the
Acyl-Carrier Protein and Product Template
Domain

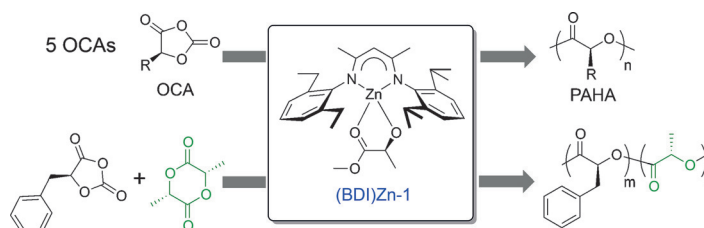
Mechanismusbasierte Vernetzer für
nichtreduzierende Polyketidsynthesen
(NR-PKSs) wurden entwickelt und ge-
nutzt, um an der ACP-PT-Erkennung
beteiligte ACP-Reste zu identifizieren
(ACP = Acylcarrierprotein; PT = Produkt-
templat). Mithilfe dieser Informationen
wurde das erste funktionsverstärkte ACP
mit verbesserter Wechselwirkung mit
seinen Partnerenzymen entworfen.

**Copolymerisation**

R. Wang, J. Zhang, Q. Yin, Y. Xu, J. Cheng,*
R. Tong* _____ **13204 – 13208**



Controlled Ring-Opening Polymerization
of O-Carboxyanhydrides Using a
 β -Diiminate Zinc Catalyst



Ein β -Diiminat-Zink-Katalysator mit
Methylactat als Initiator wurde für die
lebende Polymerisation von O-Carb-
oxyanhydriden (OCAs) verwendet. Für

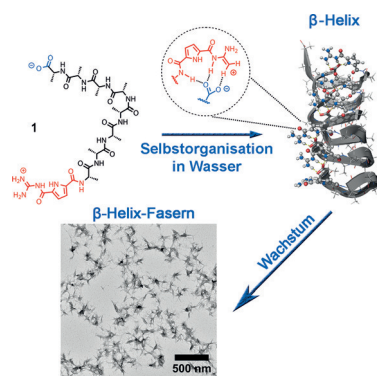
mehrere enantiomerenreine OCA-Mono-
mere wurde ein höherer Grad an Stereo-
retention erreicht.

Supramolekulare Aggregation

M. Li, M. Radić Stojković, M. Ehlers,
E. Zellermann, I. Piantanida,
C. Schmuck* _____ **13209 – 13212**



Use of an Octapeptide–
Guanidiniocarbonylpyrrole Conjugate for
the Formation of a Supramolecular
 β -Helix that Self-Assembles into
pH-Responsive Fibers



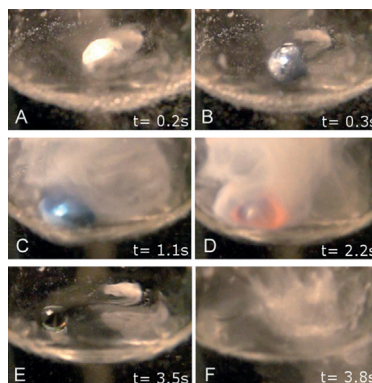
Supramolekulare β -Helix: Ohne stabili-
sierende Membrenumgebung wurde eine
Peptid- β -Helix mithilfe von supramoleku-
laren Wechselwirkungen in Wasser kon-
struiert. Die Bindung zwischen einem
maßgeschneiderten N-terminalen An-
ionenrezeptor und C-terminalem Carb-
oxylat war ausreichend für die Bildung
einer stabilen β -Helix. Das Peptid aggre-
giert im Zuge eines Alterungsprozesses
weiter zu pH-responsiven Fasern.

Solvatisierte Elektronen

P. E. Mason, T. Buttersack,
S. Bauerecker,*
P. Jungwirth* _____ **13213 – 13216**

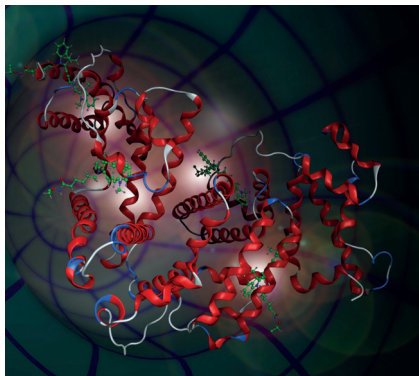


A Non-Exploding Alkali Metal Drop on
Water: From Blue Solvated Electrons to
Bursting Molten Hydroxide



Wird ein Tropfen aus Na/K-Legierung
sorgsam auf einer Wasseroberfläche plat-
ziert, bilden sich zuerst solvatisierte Elek-
tronen (blaue Farbe), bevor der Tropfen
durch die Reaktion zu H_2 und OH^- auf-
geheizt und glühend rot wird, und das
Metall teilweise verdampft. Ein transpa-
reanter Tropfen aus geschmolzenem
Hydroxid wird kurzzeitig auf der Wasser-
oberfläche durch den Leidenfrost-Effekt
stabilisiert, bevor er schließlich explodiert.

Innentitelbild

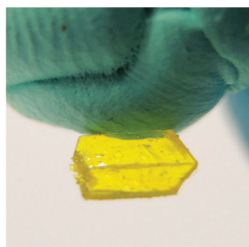
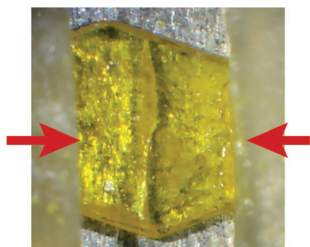
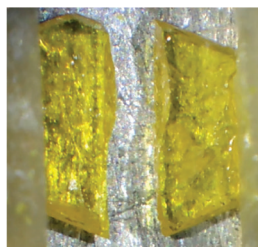


Nach dem Vorbild posttranslationalen Modifikationen in der Proteinbiosynthese wurden künstliche Polymerrezeptoren mit der Fähigkeit zur molekularen Erkennung entwickelt. Der Prozess umfasst die Herstellung reaktiver Zentren in Nanokavitäten, die eine programmierbare ortsgerichtete Multifunktionalisierung ermöglichen.

Molekulare Erkennung

R. Horikawa, H. Sunayama, Y. Kitayama, E. Takano, T. Takeuchi* — 13217 – 13221

A Programmable Signaling Molecular Recognition Nanocavity Prepared by Molecular Imprinting and Post-Imprinting Modifications



Kristall-Engineering

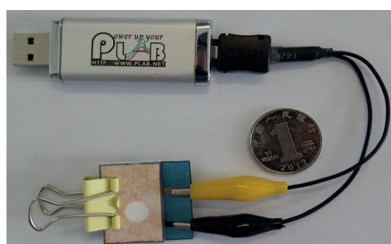
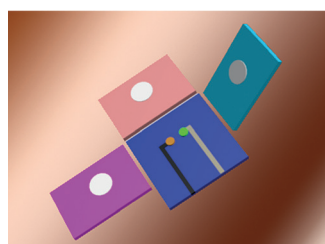
P. Commins, H. Hara, P. Naumov* — 13222 – 13226

Self-Healing Molecular Crystals



Selbstheilende Kristalle: Dipyrzolphthalein-Einkristalle zeigen an Luft selbstheilende Eigenschaften, sobald ein geringer Druck ausgeübt wird. Dies

belegt, dass das von Polymeren bekannte Phänomen der Selbstheilung auf kristalline Materialien ausgedehnt werden kann.



Biosensoren

J. Ding, B. Li, L. Chen, W. Qin* — 13227 – 13231

A Three-Dimensional Origami Paper-Based Device for Potentiometric Biosensing



Faltkunst mit Potential: Eine dreidimensionale Funktionseinheit auf nach Origami-Art gefaltetem Papier dient als potentiometrischer Biosensor. In dem

System ist eine ionenselektive Festkontakt-Elektrode mit einer Feststoff-Bezugselektrode kombiniert.

Porphyrinoide

K. Gao, N. Fukui, S. I. Jung, H. Yorimitsu,*
D. Kim,* A. Osuka* — 13232 – 13236



Pictet–Spengler Synthesis of Quinoline-Fused Porphyrins and Phenanthroline-Fused Diporphyrins



Chinolin-kondensierte Porphyrine wurden über eine Suzuki–Miyaura-Kupplung von β -borylierten Porphyrinen mit 2-Iodanilin und anschließende Pictet–Spengler-Cyclisierung synthetisiert. Analog waren Phenanthroline-kondensierte Porphyrindimere aus einem β -zu- β -1,4-

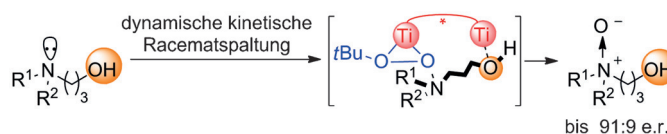
(2,3-Diamino)phenylen-verbrückten Ni^{II} -Porphyrin-Dimer zugänglich. Durch Koordination eines Ni^{II} - oder Zn^{II} -Kations an die Phenanthroline-Einheit des Dimers wurden die elektronischen und sterischen Eigenschaften beeinflusst.

Asymmetrische Katalyse

S. Bhadra,*
H. Yamamoto* — 13237 – 13240



Catalytic Asymmetric Synthesis of N-Chiral Amine Oxides



Einseitige Angelegenheit: In einer asymmetrischen Synthese von N-chiralen Aminoxiden über dynamische kinetische Racematspaltung unsymmetrischer tertiärer γ -Hydroxyamine vermittelt ein zweikerniger Titankomplex die

gewünschte hydroxydirigierte N-Oxidation. Das Konzept wurde auch auf die kinetische Racematspaltung von γ -Aminoalkoholen mit vorhandenen Stereozentren angewendet.

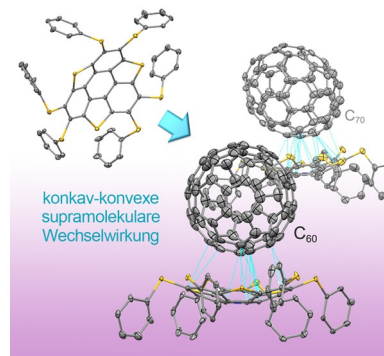
Supramolekulare Aggregation

Y. M. Liu, D. Xia, B. W. Li, Q. Y. Zhang,
T. Sakurai, Y. Z. Tan,* S. Seki, S. Y. Xie,*
L. S. Zheng — 13241 – 13245



Functional Sulfur-Doped Buckybowls and Their Concave–Convex Supramolecular Assembly with Fullerenes

Anschmiegsam: Mit elektronenschiebenden Thiolgruppen dekorierte Triphasumanene bilden supramolekulare Komplexe mit Fullerenen in Lösung und im Festkörper. Die konkav-konvexe Passform der Komplexe wurde durch Röntgenbeugung charakterisiert (siehe Bild). Die Kristalle zeigen bemerkenswerte thermische Stabilität und hohe Photoleitfähigkeit.

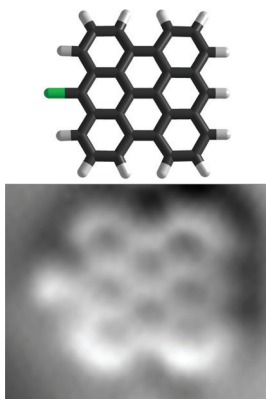


Nanographen

P. H. Jacobse, A. van den Hoogenband,
M.-E. Moret,* R. J. M. Klein Gebbink,
I. Swart* — 13246 – 13249

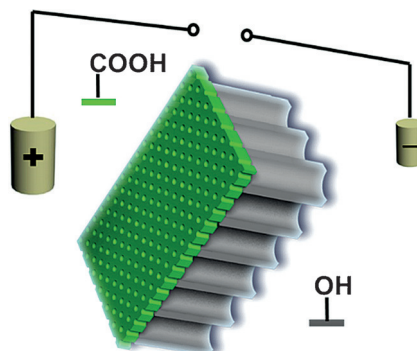


Aryl Radical Geometry Determines Nanographene Formation on Au(111)



Radikalische Geometrie: Die geometrische Struktur des Arylradikals, das an der Oberflächensynthese von Graphen-Nanobändern beteiligt ist, bestimmt die geometrische Struktur des Bandes. Mit Hilfe von atomar aufgelöster kontaktfreier Rasterkraftmikroskopie wurden die Strukturen verschiedener Kupplungsprodukte und Zwischenstufen aufgeklärt.

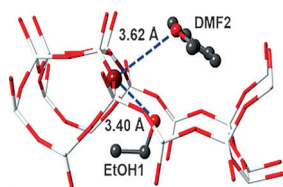
pH-gesteuerte Nanofluidik-Dioden mit Gleichrichtung über einen großen pH-Bereich wurden unter Verwendung von dualen amphoteren Nanokanälen entwickelt. Ein Kanal beruht auf Blockcopolymer-Vorstufen, der andere auf nanoporösen Membranen aus anodischem Aluminiumoxid. Die kostengünstige und robuste Strategie lässt auf Anwendungen in der Nanofluidik hoffen.



Nanostrukturen

X. Sui, Z. Zhang, Z. Y. Zhang, Z. W. Wang, C. Li, H. Yuan, L. C. Gao,* L. P. Wen,* X. Fan,* L. J. Yang, X. R. Zhang, L. Jiang _____ **13250 – 13254**

Biomimetic Nanofluidic Diode Composed of Dual Amphoteric Channels Maintains Rectification Direction over a Wide pH Range



Ethanol statt Ethylen: Ethylen, das in situ durch Dehydratisierung von Ethanol über Zeolith produziert wurde, lässt sich für die katalytische Umwandlung von aus Biomasse erhaltenen Furanen in Arene über Diels-Alder-Cycloaddition einsetzen. Die Eintopfsynthese mit flüssigem Ethanol statt mit Ethylengas unter Druck ermöglicht eine viel schnellere Produktion von Arenen auf erneuerbare Weise.

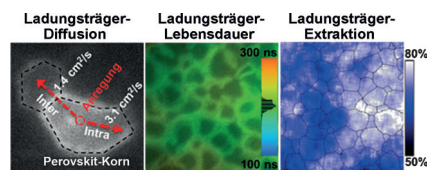
Umwandlung von Biomasse

I. F. Teixeira, B. T. W. Lo, P. Kostetskyy, M. Stamatakis, L. Ye, C. C. Tang, G. Mpourmpakis,* S. C. E. Tsang* _____ **13255 – 13260**

From Biomass-Derived Furans to Aromatics with Ethanol over Zeolite



Innen-Rücktitelbild



Trotz stark heterogener Morphologie ist die Ladungsträgerdiffusion im Inneren von Körnern in dünnen Perovskit-Hybridfilmen derjenigen in Einkristallen vergleichbar. Lokale Ladungsträger-Lebensdauern sind lang, für verschiedene Körner überraschend homogen sowie einheitlich für Korngrenzen und -inneres. Eine stark heterogene Effizienz der Ladungsträger-Extraktion an der Perovskit-Elektroden-Grenzfläche könnte der begrenzende Faktor bei der weiteren Verbesserung von Perovskit-Solarzellen sein.

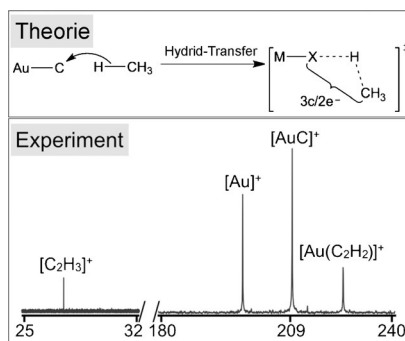
Perovskit-Solarzellen

W. Tian, R. Cui, J. Leng, J. Liu, Y. Li, C. Zhao, J. Zhang, W. Deng, T. Lian,* S. Jin* _____ **13261 – 13265**

Limiting Perovskite Solar Cell Performance by Heterogeneous Carrier Extraction



Die C-H-Bindungsaktivierung von Methan durch das kationische Goldcarbid $[\text{AuC}]^+$ wurde mit FT-ICR-MS untersucht. Als Schlüsselschritt wurde ein Hydrid-Transfer von Methan auf das Kohlenstoffatom von $[\text{AuC}]^+$ identifiziert.



Methan-Aktivierung

J. Li, S. Zhou, M. Schlangen, T. Weiske, H. Schwarz* _____ **13266 – 13269**

Hidden Hydride Transfer as a Decisive Mechanistic Step in the Reactions of the Unligated Gold Carbide $[\text{AuC}]^+$ with Methane under Ambient Conditions



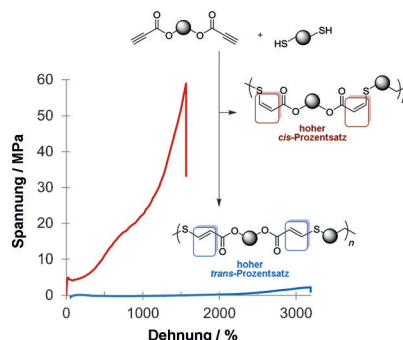
Stufenweise Polymerisation



C. A. Bell, J. Yu, I. A. Barker, V. X. Truong,
Z. Cao, A. V. Dobrinyin, M. L. Becker,*
A. P. Dove* — 13270–13274



Independent Control of Elastomer
Properties through Stereocontrolled
Synthesis



Stereochemisch kontrollierte Streckung:

Die stufenweise Polymerisation über organokatalytische nukleophile Thiol-In-Addition liefert Elastomermaterialien, in welchen –unabhängig von den Monomeren – die stereochemische Konfiguration der Doppelbindung über die mechanischen Eigenschaften entscheidet.

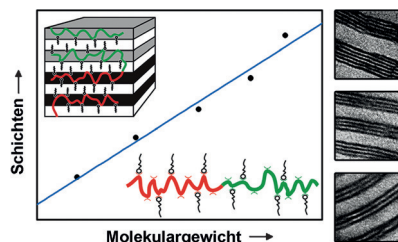
Blockcopolymer



A. H. Hofman, M. Reza, J. Ruokolainen,
G. ten Brinke,* K. Loos* – 13275–13279



Hierarchical Layer Engineering Using
Supramolecular Double-Comb Diblock
Copolymers



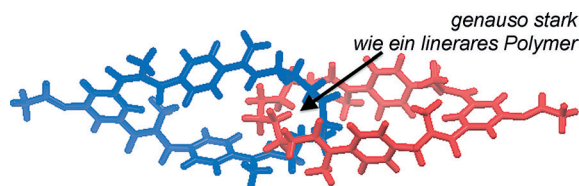
Mehrschichtige parallele Lamellen-in-Lamellen-Strukturen wurden in symmetrischen supramolekularen Diblockcopolymeren mit Doppelkammararchitektur aufgebaut. Bei konstanter Tensidkonzentration nahm die Zahl innerer Schichten mit steigendem Molekulargewicht M zu – bis auf 34 für das höchstmolekulare Blockcopolymer. Die Zahl innerer Strukturmerkmale n war proportional zu $M^{0.67}$; mit diesen Informationen sind solche Morphologien gezielt zugänglich.

Mechanochemie

B. Lee, Z. Niu,
S. L. Craig* — 13280–13283



The Mechanical Strength of a Mechanical
Bond: Sonochemical Polymer
Mechanochemistry of Poly(catenane)
Copolymers



Polymerkettenspaltung mit Ultraschall:

Die relative mechanische Stärke von Multicatenan-Copolymeren und von Copolymeren cyclischer und linearer Analoga wurde untersucht. Mittels sonochemischer Polymermechanochemie an

Poly([2]catenan)-Copolymeren wurde gezeigt, dass die mechanische Stärke der mechanischen Bindung genauso groß oder größer ist als die von konventionellen linearen Polymerrückgräten.

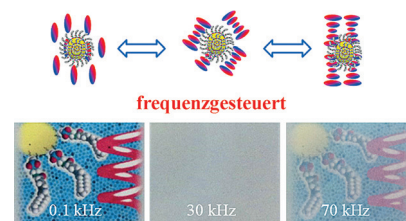
Weiche Materialien

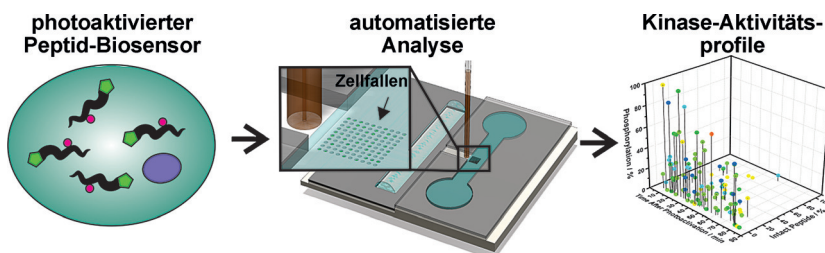
K. G. Gutierrez-Cuevas, L. Wang,
Z.-g. Zheng, H. K. Bisoyi, G. Li, L.-S. Tan,
R. A. Vaia, Q. Li* — 13284–13288



Frequency-Driven Self-Organized Helical
Superstructures Loaded with Mesogen-
Grafted Silica Nanoparticles

Frequenzgesteuerte helikale Überstrukturen wurden durch Einbau von Mesogen-modifizierten Silika-Nanopartikeln in einen cholesterischen Doppelfrequenzflüssigkristall erhalten. Das resultierende Nanokomposit kann in Abhängigkeit von der angelegten Frequenz mehrere stabile Zustände einnehmen, nämlich einen transparenten, einen opaken und einen teiltransparenten Zustand.





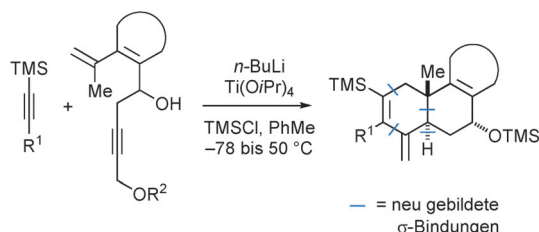
Ist Akt aktiv? Ein integriertes Analysesystem nutzt mit Licht programmierbare Reporter, die simultan in viele Zellen transportiert werden können. Als Reporter dient ein Substrat der onkogenen Kinase

Akt, deren Aktivität in statistisch signifikanten Gruppen humaner Primärzellen durch automatisierte Einzelzell-Kapillarelektrophorese bestimmt wurde.

Biosensoren

E. R. Mainz, Q. Wang, D. S. Lawrence, N. L. Allbritton* — 13289 – 13292

An Integrated Chemical Cytometry Method: Shining a Light on Akt Activity in Single Cells



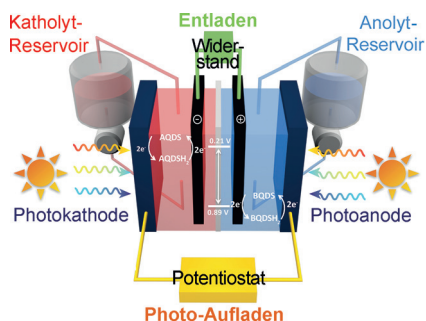
Zwei Ringe mehr: Drei C-C- σ -Bindungen und zwei Stereozentren, eines davon quartär, entstehen in einer anellierenden

Kreuzkupplung, die gewinkelte polycyclische Carbocyclen mit *trans*-verknüpfter Decalin-Einheit liefert.

Carbocyclen

H. Mizoguchi, G. C. Micalizio* — 13293 – 13297

Synthesis of Angularly Substituted *trans*-Fused Decalins through a Metallacycle-Mediated Annulative Cross-Coupling Cascade

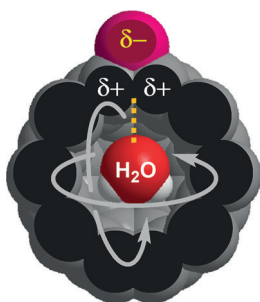


Fließend gespeichert: Ein integrierter Energiespeicher nutzt Siliciumsolarzellen und organische Redoxflussbatterien. Der Prototyp enthält eine $p^{+}nn^{+}$ -Si/TiO₂/Pt-Photokathode und eine $n^{+}np^{+}$ -Si/TiO₂/Pt-Photoanode. Durch seine Leistungsfähigkeit könnte er einen allgemeinen, effizienten und kostengünstigen Weg für die elektrochemische Zwischenspeicherung von Sonnenenergie öffnen.

Solarbatterien

W. Li, H.-C. Fu, L. Li, M. Cabán-Acevedo, J.-H. He, S. Jin* — 13298 – 13302

Integrated Photoelectrochemical Solar Energy Conversion and Organic Redox Flow Battery Devices



Äußere Einwirkungen: Die Bindungspolarisierung ist ein nützlicher Parameter, um Reaktionsmechanismen und Produktbildung zu erklären. C-X-Bindungen an C₆₀ verändern die elektrostatische Umgebung im Käfiginneren und somit die Dynamik eingeschlossener H₂O-Moleküle, deren ¹H-NMR-Relaxationsdauer mit dem Ausmaß der Bindungspolarisierung korreliert.

Bindungspolarisierung

Y. Hashikawa, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata* — 13303 – 13307

Water Entrapped inside Fullerene Cages: A Potential Probe for Evaluation of Bond Polarization

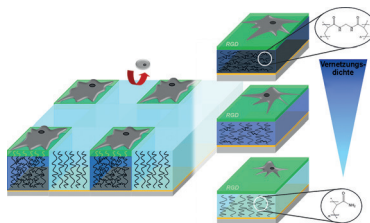


Polymerbürsten

I. Lilge, H. Schönherr* — 13308 – 13311



Block Copolymer Brushes for Completely Decoupled Control of Determinants of Cell-Surface Interactions



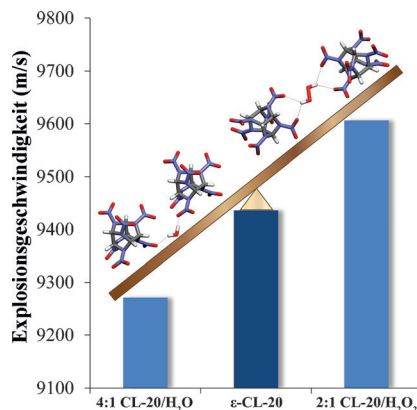
Alle relevanten Faktoren für Zell-Oberflächen-Wechselwirkungen lassen sich in maßgeschneiderten Blockcopolymerbürsten komplett entkoppeln. Die Wechselwirkung von NIH-3T3-Fibroblasten und PaTu-8988t-Zellen mit Bürsten variiert allein mit der Steifigkeit des versteckten PAA-Blocks, wenn alle übrigen Parameter konstant gehalten werden. Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede in Zelladhäsion und -morphologie.

Explosivstoffe

J. C. Bennion, N. Chowdhury, J. W. Kampf, A. J. Matzger* — 13312 – 13315



Hydrogen Peroxide Solvates of 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane



Hoch beladene Solvate: Zwei polymorphe Wasserstoffperoxidsolvate von 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (CL-20) mit hoher kristallographischer Dichte wurden hergestellt. Beide Solvate sollten hohe Explosionsgeschwindigkeiten/drücke aufweisen (eines sollte sogar besser sein als ε-CL-20). Die Bildung von H₂O₂-Solvaten ist ein einfacher Weg zur Verbesserung der Sauerstoffbalance bestehender Materialien.

Dynamische gerollte Blätter

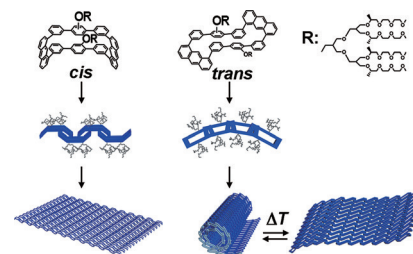
Y. Wang, Y. Kim, M. Lee* — 13316 – 13320



Static and Dynamic Nanosheets from Selective Assembly of Geometric Macrocycle Isomers

Soll ich bleiben oder soll ich gehen?

Statische und dynamische Blätter entstehen bei der selektiven Selbstorganisation von geometrischen Makrocyclenisomeren mit Anthraceneinheiten. Das *cis*-Isomer liefert statische planare Blätter (links), das *trans*-Isomer dagegen dynamische gerollte Blätter (rechts), die durch Erwärmen reversibel entrollt werden können.

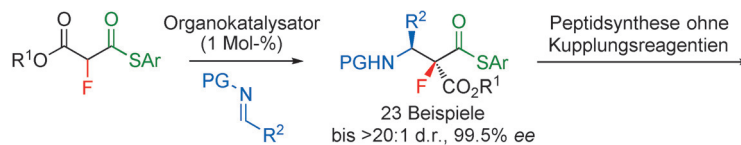


Asymmetrische Organokatalyse

E. Cosimi, O. D. Engl, J. Saadi, M.-O. Ebert, H. Wennemers* — 13321 – 13325

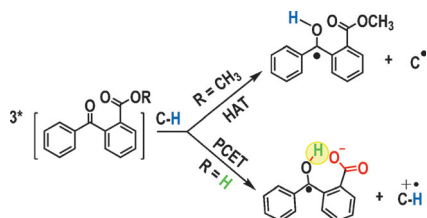


Stereoselective Organocatalyzed Synthesis of α-Fluorinated β-Amino Thioesters and Their Application in Peptide Synthesis



Ohne Mittelsmann: Eine breite Auswahl von α-fluorierten β-Aminothioestern wurde mit hoher Diastereo- und Enantio-selektivität in Gegenwart von 1 Mol-% eines Cinchona-Alkaloid-Squaramid-Katalysators gebildet (siehe Schema; PG =

Schutzgruppe). Die präaktivierten fluorierten β-Aminosäuren wurden in α,β-Peptide eingebaut, ohne dass Kupplungsreagentien nötig wären, und wiesen eine definierte Konformation auf, die sie in den Peptiden beibehielten.

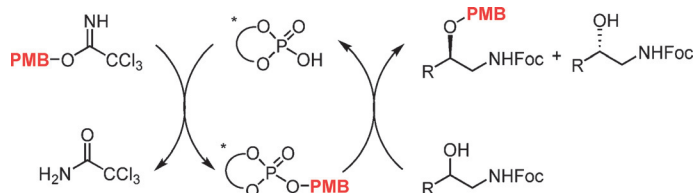


Reaktivität und Reaktionspfade angeregter Zustände werden durch protonengekoppelten Elektronentransfer (PECT) beeinflusst. Nach Anbringen einer Brønsted-Säure-Einheit an Benzophenon kann sein Triplett-Zustand – im Unterschied zu demjenigen von Benzophenon selbst – Benzol oxidieren. Durch die Säure lässt sich der Mechanismus vom Wasserstoffatomtransfer (HAT) zu einem konzertierten Elektron-Proton-Transfer umschalten.

Photochemie

H. Li, M.-T. Zhang* — 13326 – 13330

Tuning Excited-State Reactivity by Proton-Coupled Electron Transfer



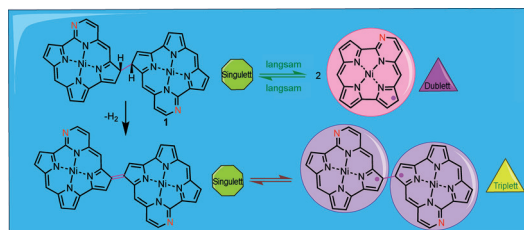
Asymmetrische Substitutionen gelingen mit einer katalytischen chiralen Abgangsgruppe. Dabei wird ein chirales Phosphat in situ aus einem Trichloracetimidat und einem chiralen Phosphorsäurederivat

erzeugt. Ein elektronisch und sterisch maßgeschneidertes Phosphorsäurederivat ermöglicht die kinetische Racematspaltung von Aminoalkoholen über *p*-Methoxybenzylierung.

Asymmetrische Katalyse

Y. Kuroda, S. Harada, A. Oonishi, H. Kiyama, Y. Yamaoka, K. Yamada,* K. Takasu* — 13331 – 13335

Use of a Catalytic Chiral Leaving Group for Asymmetric Substitutions at sp^3 -Hybridized Carbon Atoms: Kinetic Resolution of β -Amino Alcohols by *p*-Methoxybenzylation



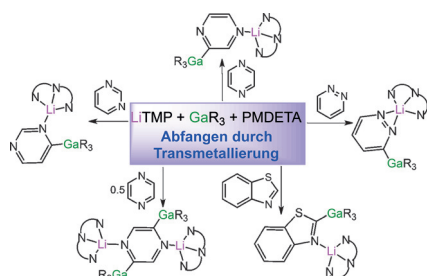
Porphyrinoide Metallkomplexe: Die Aminierung eines Norcorrol-Nickel(II)-Komplexes unter milden Bedingungen führte zu $C(sp^3)$ - $C(sp^3)$ -verknüpftem Bis(pyrimidinnorcorrol) **1**, das in Lösung im Gleich-

gewicht mit einem monomeren Radikal steht (siehe Bild). Nach Dehydrierung zeigt **1** ein konformationsabhängiges Gleichgewicht zwischen einem Singulett- und einem Triplettzustand.

Porphyrinoide

B. Liu, T. Yoshida, X. Li,* M. Stępień, H. Shinokubo, P. J. Chmielewski* — 13336 – 13340

Reversible Carbon–Carbon Bond Breaking and Spin Equilibria in Bis(pyrimidinenorcorrole)



Gallium verdrängt Lithium: LiTMP eignet sich nicht zur Metallierung synthetisch nützlicher Heterocyclen unter Standardbedingungen, weil die lithiierten Zwischenstufen zu instabil sind. Die Zugabe eines Galliumalkylreagens resultiert aber in einem zweistufigen Abfangprozess unter Transmetallierung, durch den Dimetallspezies von fünf hoch empfindlichen Anionen kristallisiert werden können.

Metallierungen

M. Uzelac, A. R. Kennedy, E. Hevia,* R. E. Mulvey* — 13341 – 13344

Transforming LiTMP Lithiation of Challenging Diazines through Gallium Alkyl Trans-Metal-Trapping

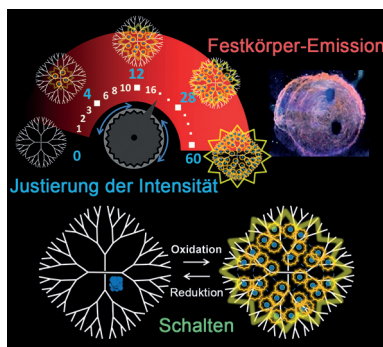


Dendrimere

T. Kambe, A. Watanabe, T. Imaoka,
K. Yamamoto* 13345 – 13348



Bismuth Complexes in Phenylazomethine Dendrimers: Controllable Luminescence and Emission in the Solid State



Leuchtendes Bismut: Lumineszierende Bismut-Komplexe wurden in Phenylazomethin-Dendrimern aufgebaut. Die Emissionsintensität der molekularen Dendrimere wurde durch die Anzahl der Bismut-Einheiten kontrolliert. Die Dendrimere lumineszieren auch im Festkörper, und ihre optischen Eigenschaften können mit chemischen und elektro-nischen Reizen geschaltet werden.

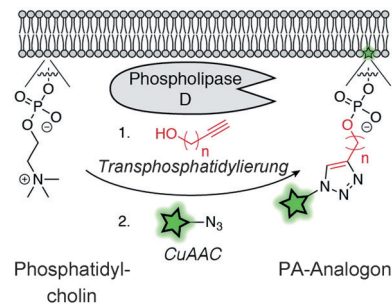
Bildgebung von Lipiden

T. W. Bumpus,
J. M. Baskin* 13349 – 13352



A Chemoenzymatic Strategy for Imaging Cellular Phosphatidic Acid Synthesis

Leuchtendes Fett: Phosphatidsäure (PA) ist ein lipidischer sekundärer Botenstoff im zellulären Signalsystem. Um die Orte der PA-Biosynthese durch Phospholipase-D-Enzyme zu visualisieren, wurden Alkino-le als chemische Reporter in einer Transphosphatidylierung eingesetzt. Über eine anschließende Cu-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition konnten Fluoreszenz-sonden für die intrazelluläre Bildgebung angehängt werden.

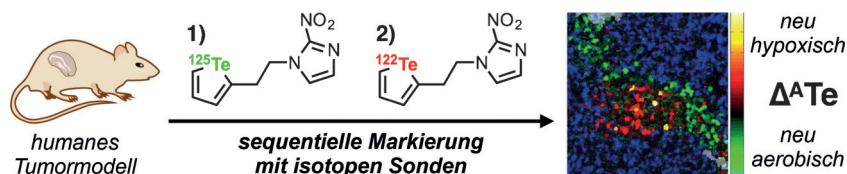


Aktivitätsbasierte Sonden

L. J. Edgar, R. N. Vellanki, T. D. McKee,
D. Hedley, B. G. Wouters,
M. Nitz* 13353 – 13357



Isotopologous Organotellurium Probes Reveal Dynamic Hypoxia In Vivo with Cellular Resolution



Sauerstoff auf dem Schirm: Der Einbau von isotonenangereichertem Tellur in ein biokompatibles Tellurophen ermöglichte die Herstellung einer Serie von analytisch unterscheidbaren, aber pharmakologisch identischen aktivitätsbasierten Sonden

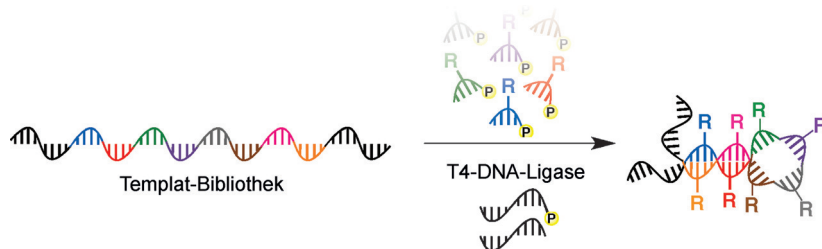
zellulärer Hypoxie. Durch serielle Injektion der isotopologen Sonden in Mäuse mit humanen Tumoren konnte die Dynamik der zellulären Hypoxie mittels bildgebender Massenzymetrie visualisiert werden.

Modifizierte DNA

D. Kong, Y. Lei, W. Yeung,
R. Hili* 13358 – 13362

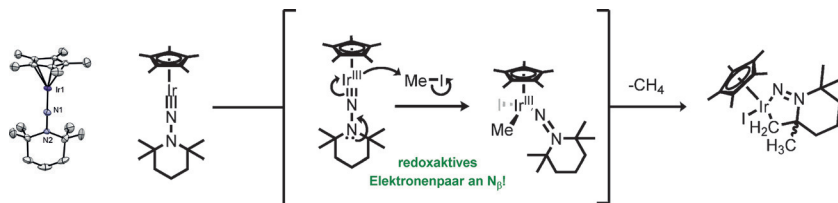


Enzymatic Synthesis of Sequence-Defined Synthetic Nucleic Acid Polymers with Diverse Functional Groups



DNA-Diversität: Bibliotheken aus divers funktionalisierten synthetischen Nukleinsäurepolymeren, die bezüglich der chemischen Komplexität an proteinogene Polymere heranreichen, wurden enzymatisch erzeugt. Der DNA-templatisierte

Prozess ermöglichte den sequenzbestimmten Einbau von 16 wählbaren funktionellen Gruppen in eine modulare Kodonbibliothek mit 93.8 % Zuverlässigkeit und geringer Sequenzpräferenz.



Flexibles Koordinationsverhalten: $\text{Cp}^*\text{IrN}(\text{TMP})$, ein terminaler Hydrazido(2-)-Komplex eines Metalls der Gruppe 9, wird vorgestellt. In dem Komplex liegt eine Ir-N-Dreifachbindung vor,

und das redoxaktive freie Elektronenpaar an N_β ermöglicht leichte Oxidationen am formalen Ir^{III} -Zentrum über eine Hydrazido(2-)-Isodiazin-Valenztautomerisierung.

Organometallchemie

A. J. Pearce, A. A. Cassabaum, G. E. Gast, R. R. Frontiera, I. A. Tonks* — 13363 – 13367

Redox Non-Innocent Behavior of a Terminal Iridium Hydrazido(2-) Triple Bond



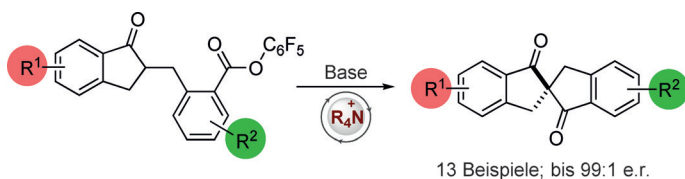
Boc-Synthese leicht gemacht: Peptidthioester können durch Boc-Chemie über eine Kombination von milder Säureentschutzung (Trifluoressigsäure/Trimethylsilylbromid) und Merrifield-Harz direkt

synthetisiert werden. Das Verfahren wurde auf die Synthese von cyclischen Peptiden und ein phosphoryliertes Protein angewendet.

Peptidsynthese

R. Raz, F. Burlina, M. Ismail, J. Downard, J. Li, S. J. Smerdon, M. Quibell, P. D. White, J. Offer* — 13368 – 13373

HF-Free Boc Synthesis of Peptide Thioesters for Ligation and Cyclization



Spirocyclische Architekturen: Eine katalytische enantioselective Route zu C_1 - und C_2 -symmetrischen 2,2'-Spirobiindanonen wurde durch eine intramolekulare Enolat-C-Acylierung realisiert. Die Reaktion nutzt

ein chirales Gegenion, um die Acylierung eines in situ erzeugten Enolats zu lenken, und stellt das erste Beispiel einer enantioselectiven phasentransfervermittelten C-Acylierung dar.

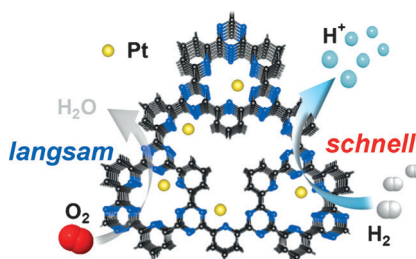
Gegenionengelenkte Katalyse

B. F. Rahemtulla, H. F. Clark, M. D. Smith* — 13374 – 13377

Catalytic Enantioselective Synthesis of C_1 - and C_2 -Symmetric Spirobiindanones through Counterion-Directed Enolate C-Acylation



Kovalente Triazin-Gerüste mit 2.8 Gew.-% an dispergierten Platinatomen oxidieren Wasserstoff ungefähr ebenso aktiv wie käufliches Pt/C mit 20 Gew.-% Pt. Die isolierten Platinzentren katalysieren selektiv die Wasserstoffoxidation, auch in Gegenwart von gelöstem Sauerstoff. Diese Beobachtung ist wichtig, weil dadurch die Zersetzung des Kathodenkatalysators während des Anfahrens und Abschaltens von Brennstoffzellen vermieden wird.



Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

R. Kamai, K. Kamiya, K. Hashimoto,* S. Nakanishi* — 13378 – 13382

Oxygen-Tolerant Electrodes with Platinum-Loaded Covalent Triazine Frameworks for the Hydrogen Oxidation Reaction

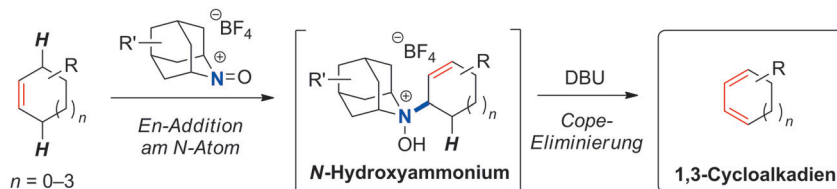


Dehydrierung

S. Nagasawa, Y. Sasano,
Y. Iwabuchi* — 13383 – 13388



Synthesis of 1,3-Cycloalkadienes from
Cycloalkenes: Unprecedented Reactivity
of Oxoammonium Salts



Bevorzugt N statt O: Methoden für die direkte Umwandlung von Cycloalkenen in Cycloalkadiene mit hoher Chemo- und Regioselektivität sind selten. In einem bequemen Eintopfprozess liefert nun eine

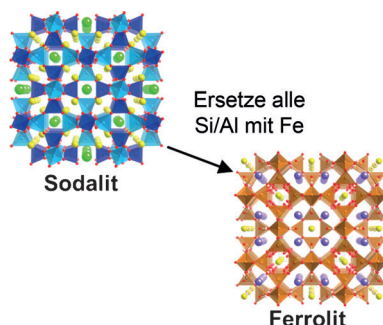
beispiellose Addition von Cycloalkenen am Stickstoffatom von *N*-Oxoammonium-Salzen mit anschließender Cope-Eliminierung Cycloalkadiene bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck.

Zeolithe

A. M. Latshaw, W. M. Chance,
G. Morrison, K. D. zur Loye, B. O. Wilkins,
M. D. Smith, P. S. Whitfield,
M. J. Kirkham, S. A. Stoian,
H.-C. zur Loye* — 13389 – 13393



Synthesis of a Ferrolite: A Zeolitic All-Iron Framework



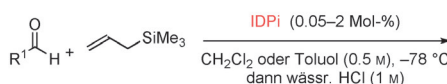
Ein Ferrolith, ein Sodalith-artiger Zeolith mit einem reinen Eisen-Gerüst, $\text{Ba}_8(\text{Fe}_{12}\text{O}_{24})\text{Na}_y(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, wurde nach einer Hydroflux-Methode gezüchtet. Historisch gesehen geschah die Zeotyp-Forschung in Stufen, angetrieben durch die Entdeckung einer neuen Klasse an Zeotypen oder einer neuen Wachstums-methode. Die Synthese des ersten Ferroliths könnte so die Erschließung eines neuen Feldes im Bereich der Zeotyp-Materialien ermöglichen.

Organokatalyse

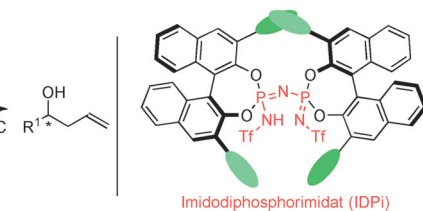
P. S. J. Kaib, L. Schreyer, S. Lee,
R. Properzi, B. List* — 13394 – 13397



Extremely Active Organocatalysts Enable
a Highly Enantioselective Addition of
Allyltrimethylsilane to Aldehydes



Ein allgemeines und hoch enantio-selektives Verfahren für die katalytische Addition von billigem, ungiftigem, luft- und feuchtigkeitsbeständigem Allyltrimethylsilan an Aldehyde, die Hosomi-Sakurai-Reaktion, wird vorgestellt. Das stark



saure Imidodiphosphorimidat (IDPi)-Motiv ermöglicht diese Transformation bei Katalysatorbeladungen von nur 0.05–2.0 Mol-% in ausgezeichneten Ausbeuten und Enantioselektivitäten.

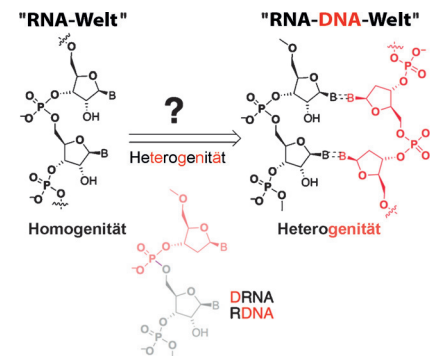
Chemische Evolution

J. V. Gavette, M. Stoop, N. V. Hud,
R. Krishnamurthy* — 13398 – 13403

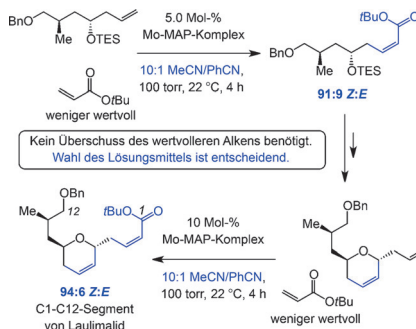


RNA–DNA Chimeras in the Context of an
RNA World Transition to an RNA/DNA
World

Getrennt gemeinsam: Heterogene RNA/DNA-Hybride stellen das Modell eines Übergangs von einer homogenen RNA-Welt in eine RNA/DNA/Protein-Welt in Frage. Ein alternatives Szenario der präbiologischen Anreicherung und gemeinsamen Evolution homogener RNA- und DNA-Systeme wird vorgeschlagen.



Lewis-Base benötigt: Die ersten Beispiele von Z-selektiven katalytischen Kreuz-metathesen unter Bildung von α,β -unsättigten Estern werden vorgestellt. Die Gegenwart eines Organonitrils ist für hohe Effizienzen erforderlich. Studien zur Aufklärung der Rolle der Lewis-Base, Reaktionen zur Bildung von *E,Z*-Di-enoaten und die Anwendung in der Synthese des C1-C12-Segments von Laulimalid werden beschrieben.

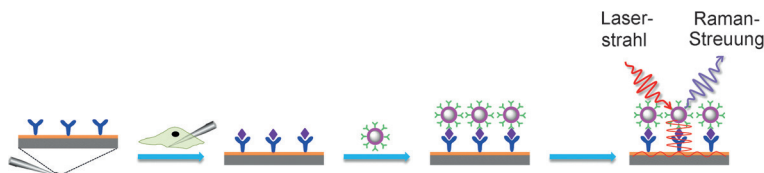


Olefinmetathese



E. C. Yu, B. M. Johnson, E. M. Townsend, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda* 13404 – 13408

Synthesis of Linear (*Z*)- α,β -Unsaturated Esters by Catalytic Cross-Metathesis. The Influence of Acetonitrile



Plasmonisches Immunsandwich-Assay (PISA) wurde zur Analyse von Proteinen entwickelt, die in kleiner Zahl in einzelnen Zellen vorliegen. PISA kombiniert In-vivo-Immunaффinitätsextraktion mit plasmonenverstärkter Raman-Streuung (PERS).

Die Extraktion der Zielproteine erfolgt mit Mikrosonden, die mit monoklonalen Antikörpern oder molekular geprägten Polymeren modifiziert sind. Anschließend werden die Proteine mit Raman-aktiven Nanomarkierungen versehen.

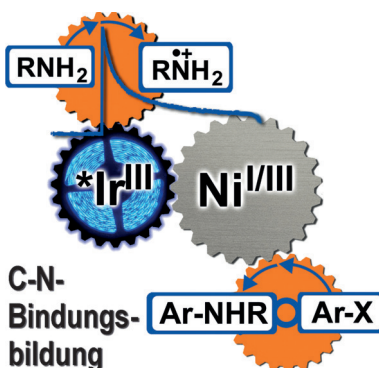
Analyse einzelner Zellen

J. Liu, D. Yin, S. Wang, H.-Y. Chen, Z. Liu* 13409 – 13412

Probing Low-Copy-Number Proteins in a Single Living Cell



Licht, Metall, Action: Eine durch sichtbares Licht vermittelte dual-katalytische Kreuzkupplung wurde entwickelt, die Ir-Photoredoxkatalyse und Ni-Katalyse zur Bildung von C-N-Bindungen kombiniert. Diese milde und einfach anzuwendende Methode funktioniert bei Raumtemperatur ohne rigorosen Sauerstoffausschluss und wurde zur Kreuzkupplung von Arylaminen mit elektronisch und sterisch vielfältigen Aryliodiden und -bromiden genutzt.



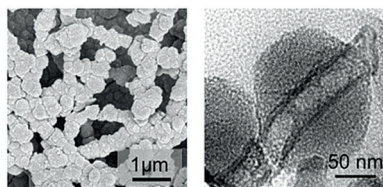
Duale Katalyse

M. S. Oderinde,* N. H. Jones, A. Juneau, M. Frenette, B. Aquila, S. Tentarelli, D. W. Robbins, J. W. Johannes* 13413 – 13417

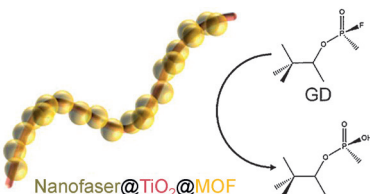
Highly Chemoselective Iridium Photoredox and Nickel Catalysis for the Cross-Coupling of Primary Aryl Amines with Aryl Halides



Rücktitelbild



Auf Nanofasern aufgereichte Metall-organische Gerüststrukturen (MOFs) können chemische Kampfstoffe in Minuten-schnelle abbauen. Die MOF-Nanofaser-



Komposite sind hoch reaktiv gegen Modellschubstanzen und gegen das Nervengift Soman (GD).

Metall-organische Gerüste



J. Zhao, D. T. Lee, R. W. Yaga, M. G. Hall, H. F. Barton, I. R. Woodward, C. J. Oldham, H. J. Walls, G. W. Peterson,* G. N. Parsons* 13418 – 13422

Ultra-Fast Degradation of Chemical Warfare Agents Using MOF-Nanofiber Kebabs

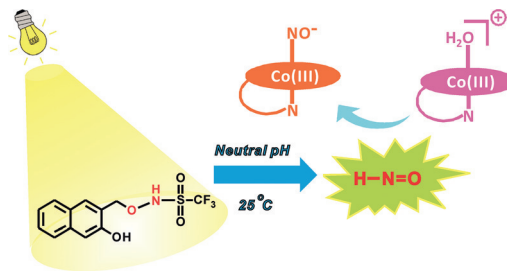


Photoaktivierung

Y. Zhou, R. B. Cink, R. S. Dassanayake,
A. J. Seed, N. E. Brasch,*
P. Sampson* ————— 13423 – 13426



Rapid Photoactivated Generation of
Nitroxyl (HNO) under Neutral pH
Conditions



Spot an! Ein Vertreter einer neuen Klasse photoaktivierbarer Nitroxyl(HNO)-Donoren wird vorgestellt. Unter Anregung mit Xenon-Licht zersetzt sich der HNO-Donor binnen Sekunden bei pH-neutralen

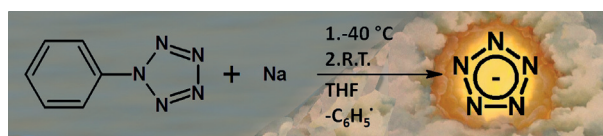
Bedingungen. Solche HNO-Donoren bieten sich für chemische und biochemische Studien zum Wirkmechanismus von HNO an.

Stickstoffheterocyclen

B. Bazanov, U. Geiger, R. Carmieli,
D. Grinstein, S. Welner,
Y. Haas* ————— 13427 – 13429



Detection of Cyclo-N₅⁻ in THF Solution



Das Cyclopentatazolat-Anion (cyclo-N₅⁻), das für die weitere Entwicklung der Polystickstoffchemie wichtig sein wird, wurde in THF synthetisiert und durch HPLC/MS nachgewiesen. Die Synthese erfolgte durch die Reduktion von Phenylpentazol

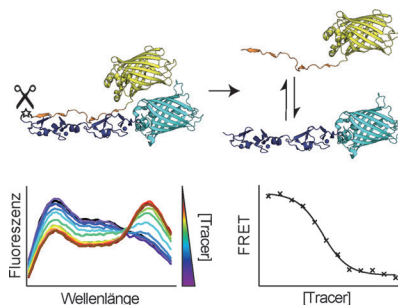
mit einem Alkalimetall in THF und anschließende Dissoziation. Die Verbindung ist unter -40°C dauerhaft stabil und hat bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit von einigen Minuten.

Protein-Protein-Wechselwirkungen

N. O. Robertson, M. Shah,
J. M. Matthews* ————— 13430 – 13433



A Quantitative Fluorescence-Based Assay for Assessing LIM Domain–Peptide Interactions



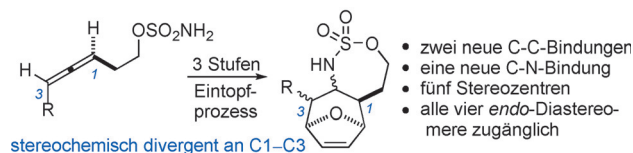
Durch Protein-Engineering wurden LIM-Domänen von aggregationsanfälligen LIM-only-Proteinen mit ihren intrinsisch ungeordneten Bindungspartnern über einen spaltbaren Linker fusioniert und fluoreszenzmarkiert. Fluoreszenzmesungen nach Spaltung des Linkers ergaben, dass spezifische LIM-Partner-Komplexe überraschend verschiedene Gleichgewichte und kinetische Bindungseigenschaften aufweisen.

Cycloadditionen

N. C. Gerstner, C. S. Adams, M. Tretbar,
J. M. Schomaker* ————— 13434 – 13437

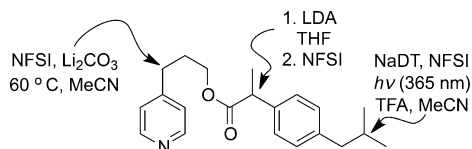


Stereocontrolled Syntheses of Seven-Membered Carbocycles by Tandem Allene Aziridination/[4+3] Reaction



Sieben als magische Zahl: Eine Tandemsequenz aus Aziridinierung, [4+3]-Cyclisierung und Reduktion überführt homoallenische Sulfamate in aminierte Cycloheptane. Dabei lässt sich die relative Stereochemie an fünf aufeinander-

folgenden Kohlenstoff-Stereozentren über die Wahl des Lösungsmittels vorgeben. Ausgehend von den Produkten dieser Sequenz wurden komplexe Molekülgerüste mit bis zu sieben benachbarten Stereozentren erhalten.



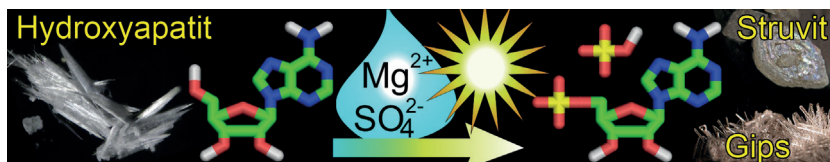
Spät – und genau zur rechten Zeit: Ein robustes metallfreies Verfahren zur direkten Fluorierung nichtaktivierter Pyridyl-C-H-Bindungen ist sehr gut mit funktionellen Gruppen verträglich und ergänzt in Bezug auf die Selektivität bestehende C-

H-Fluorierungsstrategien. Durch den Einsatz im späten Synthesestadium lassen sich Basizität, Lipophilie und Stoffwechselstabilität von Alkylpyridin-Wirkstoffen gezielt verändern.

Fluorierungen

M. Meanwell, M. B. Nodwell, R. E. Martin, R. Britton* — 13438 – 13442

A Convenient Late-Stage Fluorination of Pyridylic C–H Bonds with *N*-Fluorobenzenesulfonimide



Phosphat im präbiotischen Tümpel: In einem MgSO_4 -haltigen Harnstoff/Ammoniumformiat/Wasser-Eutektikum verändert sich Hydroxyapatit unter evaporativer Paragenese besser löslicher Mineralien. Das Lösungsmittel eignet sich ausge-

zeichnet für die Phosphorylierung von Nukleotiden durch solubilisiertes Phosphat und könnte beim Verdampfen harnstoffreicher wässriger Tümpel auf der frühen Erde regelmäßig entstanden sein.

Ursprung des Lebens

B. Burcar, M. Pasek, M. Gull, B. J. Cafferty, F. Velasco, N. V. Hud,*

C. Menor-Salván* — 13443 – 13447

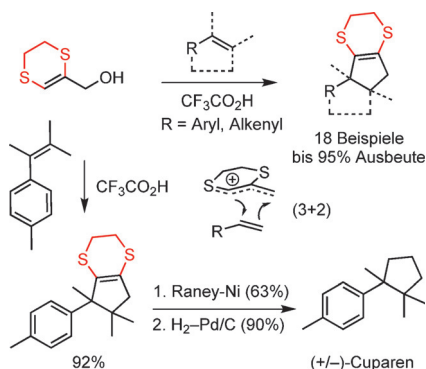
Darwin's Warm Little Pond: A One-Pot Reaction for Prebiotic Phosphorylation and the Mobilization of Phosphate from Minerals in a Urea-Based Solvent



Titelbild



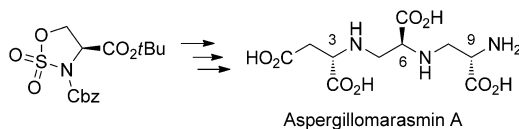
Alles im Griff: Ethandithiol wurde als temporäre Gruppierung eingeführt, um die Reaktivität des Allylkations zu steuern. Ein Thionium-stabilisiertes Carbokation wurde somit unter sauren Bedingungen aus Allylalkohol erzeugt und direkt in der (3+2)-Cycloaddition mit einer Reihe von Alkensäuren eingesetzt (siehe Schema). Eine kurze Totalsynthese des Naturstoffs Cuparen in racemischer Form wird ebenfalls beschrieben.



Synthesemethoden

J. Hullaert, J. M. Winne* — 13448 – 13452

(5,6-Dihydro-1,4-dithiin-2-yl)methanol as a Versatile Allyl-Cation Equivalent in (3+2) Cycloaddition Reactions



Aspergillomarasmin A und verwandte Naturstoffe wurden über eine Sulfamidat-Route synthetisiert und anschließend Struktur-Aktivitäts-Studien unterzogen. Während das natürliche *LLL*-Isomer von AMA die Aktivität des Enzyms NDM-

1 *in vitro* und in Zellen auch weiterhin am effektivsten hemmt, erwies sich die Struktur als hoch tolerant gegenüber stereochemischer Modifizierung in 3-, 6- und 9-Stellung. Cbz = Benzyloxycarbonyl.

Inhibitoren

S. A. Abu, K. Koteva, A. M. King, S. Al-Karmi, G. D. Wright,* A. Capretta* — 13453 – 13456

Total Synthesis of Aspergillomarasmin A and Related Compounds: A Sulfamidate Approach Enables Exploration of Structure–Activity Relationships



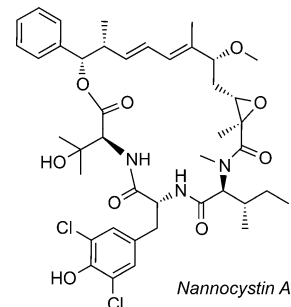
Totalsynthese

L. Liao, J. Zhou, Z. Xu,*
T. Ye* 13457 – 13460



Concise Total Synthesis of Nannocystin A

Mal schnell überprüft: Eine kurze Totalsynthese des antiproliferativen Naturstoffs Nannocystin A bestätigt dessen relative und absolute stereochemische Konfiguration. Die Synthese beruht auf vinyloger Mukaiyama-Aldolreaktion, Sharpless-Epoxidierung, Olefinmetathese, Mitsunobu-Reaktion und Suzuki-Makrocyclisierung als Schlüsselschritte.

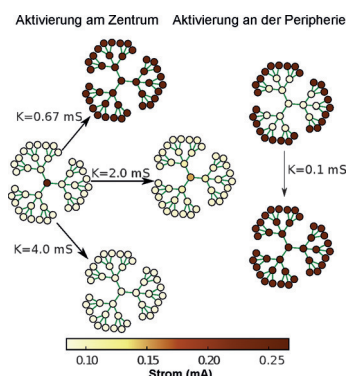


Selbstorganisationsphänomene

N. E. Kouvaris,* M. Sebek,
A. S. Mikhailov, I. Z. Kiss 13461 – 13464



Self-Organized Stationary Patterns in Networks of Bistable Chemical Reactions



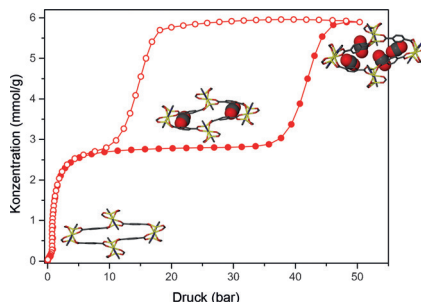
Gesetz und Ordnung: Ein klassisches Beispiel für Selbstorganisation in chemischen und biologischen Systemen ist die Turing-Instabilität. Nun wurde ein alternativer Mechanismus für die Entstehung stationärer Muster in komplexen Netzwerken durch eine Kombination von Experimenten und Theorie untersucht. Es wurde gefunden, dass solche Muster in Netzwerken bistabiler Elemente durch Pinning der Aktivierungsausbreitung an kritischen Netzwerkknotten auftreten (siehe Bild).

CO₂-Sorption

P. Lama, H. Aggarwal,
C. X. Bezuidenhout,
L. J. Barbour* 13465 – 13469



Giant Hysteretic Sorption of CO₂: In Situ Crystallographic Visualization of Guest Binding within a Breathing Framework at 298 K



Ein dynamisches Zn^{II}-MOF wird vorgestellt, das unter CO₂-Druck ein extremes Atmungsverhalten zeigt. Das Zn^{II}-MOF nutzt zwei Mechanismen zur Öffnung seiner Struktur, um die CO₂-Aufnahme zu erhöhen: eine Scherenbewegung des Gitters und ein Verkippen der Terephthalat-Benzolringe und 1,2,3-Triazolot-Paddel.

Kreuzkupplungsreaktionen

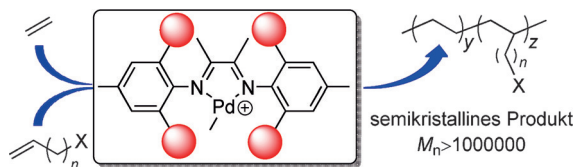
E. Gioria, J. del Pozo,
J. M. Martínez-Illarduya,
P. Espinet* 13470 – 13474



Promoting Difficult Carbon–Carbon Couplings: Which Ligand Does Best?

Ausgequetscht: Der Komplex *cis*-[Pd-(C₆F₅)₂(THF)₂] wurde als „Zähler“ genutzt, um den Effekt von Liganden auf die reduktive Eliminierung in einer C-C-Bindungsbildung direkt zu quantifizieren. Die Liganden konnten klassifiziert und mit anderen verglichen werden. Der Komplex ist ein guter Präkatalysator für die katalytische Palladium(0)-Spezies PdL_n.





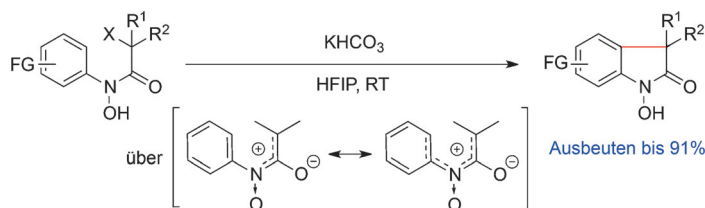
Die Kettenwanderung des von Brookhart entwickelten α -Diimin-Palladium-Katalysators wurde durch Ligandenmodifikation deutlich reduziert. Ein neu entwickelter α -Diimin-Palladium-Katalysator ermöglicht

so die Copolymerisation von Ethylen mit mehreren polaren Monomeren zu semikristallinen Copolymeren mit einem Molekulargewicht von fast oder gar über 1 000 000 Da.

Copolymerisationen

S. Dai, C. Chen* — 13475 – 13479

Direct Synthesis of Functionalized High-Molecular-Weight Polyethylene by Copolymerization of Ethylene with Polar Monomers



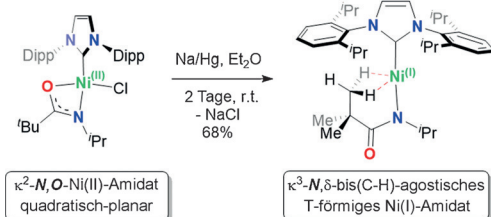
Sanfte Vorgehensweise: Die Titelreaktion läuft unter schwach basischen Bedingungen bei Raumtemperatur ab und ist mit einer Reihe funktioneller Gruppen verträglich. Sie bietet einen alternativen

Zugang zu Oxindolen und ihren biologisch aktiven Derivaten. FG = funktionelle Gruppe, HFIP = 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol.

Heterocyclensynthese

W. Ji, Y. A. Liu, X. Liao* — 13480 – 13483

Transition-Metal-Free Synthesis of N-Hydroxy Oxindoles by an Aza-Nazarov-Type Reaction Involving Azaoxyallyl Cations



Agostisch, nicht agnostisch: Zwei- und dreifach koordinierte Amidat-Ni^I-Komplexe wurden durch Reduktion der entsprechenden Ni^{II}-Vorstufen synthetisiert. Eine drastische Änderung des Bindungs-

modus wird bei der Reduktion von Ni^{II} zu Ni^I beobachtet. Die Ni^I-Derivate schließen einen beispiellosen Ni^I-Bis(C-H)-agostischen Komplex und einen zweifach koordinierten Ni^I-Komplex ein.

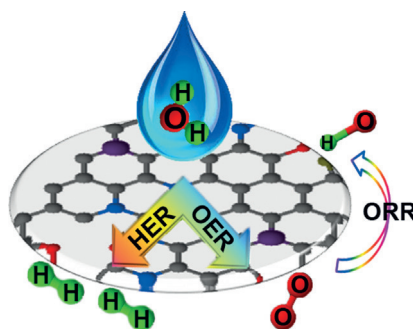
Agostische Komplexe

D. D. Beattie, E. G. Bowes, M. W. Drover, J. A. Love,* L. L. Schafer* — 13484 – 13489

Oxidation State Dependent Coordination Modes: Accessing an Amidate-Supported Nickel(I) δ -bis(C-H) Agostic Complex



Ein Hattrick: Die Kombination einer energieautarken Einheit zur Wasserspaltung mit einer Zn-Luft-Batterie auf der Grundlage eines dreifach (N, P, F) dotierten metallfreien multifunktionellen Graphenelektrokatalysators liefert Wasserstoff- und Sauerstoffgas aus Wasser mit hoher Geschwindigkeit. ORR = Sauerstoffreduktionsreaktion, OER = Sauerstoffentwicklungsreaktion, HER = Wasserstoffentwicklungsreaktion.



Elektrochemische Wasserspaltung

J. Zhang, L. Dai* — 13490 – 13494

Nitrogen, Phosphorus, and Fluorine Tri-doped Graphene as a Multifunctional Catalyst for Self-Powered Electrochemical Water Splitting



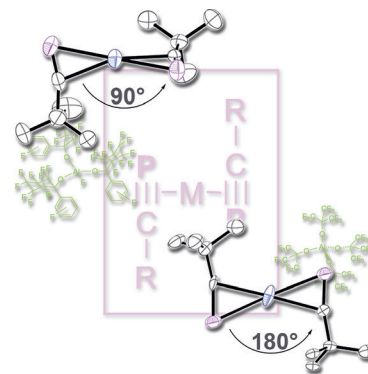
Phosphaalkin-Komplexe

E.-M. Rummel, P. Mastrolilli, S. Todisco,
M. Latronico, G. Balázs, A. V. Virovets,
M. Scheer* 13495–13499



Homoleptic Phosphaalkyne Complexes of
Silver(I)

Einfach und doch komplex: Homoleptische Phosphaalkin-Komplexe wurden synthetisiert und charakterisiert. Quadratisch-planare und tetraedrische Koordinationsumgebungen wurden für $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ an einem Silberkation beobachtet, wobei die zuletzt genannte Struktur gemäß Dichtefunktionalrechnungen thermodynamisch günstiger ist. Reaktionen mit Donormolekülen ergeben trigonal-planar koordinierte heteroleptische Komplexe.

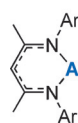


Aluminium-Komplexe

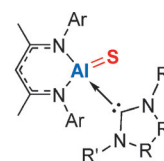
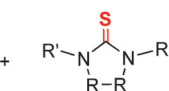
T. Chu, S. F. Vyboishchikov, B. Gabidullin,
G. I. Nikonov* 13500–13505



Oxidative Cleavage of C=S and P=S Bonds
at an Al^I Center: Preparation of Terminally
Bound Aluminum Sulfides



1



2 oder 3

R = CH₂, R' = Me für **2**
R = CH, R' = *i*Pr für **3**

Doppelt gut: Die Reaktion von cyclischen Thioharnstoffen mit der Aluminium(I)-Verbindung **1** (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) führte zur oxidativen Spaltung der C=S-Bindung und der Bildung monomerer Aluminium-Komplexe **2** und **3** mit einer NHC-stabili-

sierten Al=S-Doppelbindung (siehe Schema). **1** reagierte in ähnlicher Weise mit Ph₃P=S unter Spaltung der P=S-Bindung. Die Al=S-Doppelbindung in **2** ging eine Cycloaddition mit Phenylisothiocyanat ein.

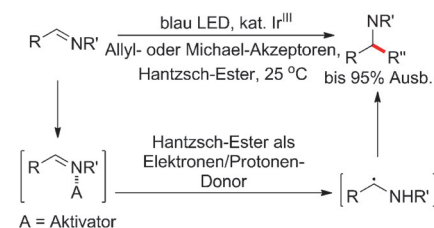
Photochemie

L. Qi, Y. Chen* 13506–13509



Polarity-Reversed Allylations of Aldehydes,
Ketones, and Imines Enabled by Hantzsch
Ester in Photoredox Catalysis

Sichtbares Licht induziert Allylierungen und intermolekulare Michael-Additionen von Aldehyden, Ketonen und Iminen unter Polaritätsumkehr. Der chemoselektive Prozess hat ein breites Substratspektrum, und Alkylimine wurden erstmals in einer Dreikomponentenreaktion eingesetzt. Mechanistische Studien deuten auf die Bildung von Ketyl- oder α -Aminoalkyl-Radikalen durch eine Ein-Elektronen-Reduktion hin.

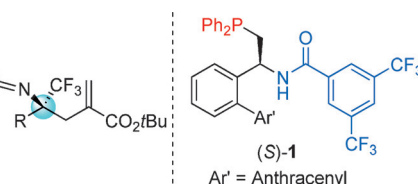
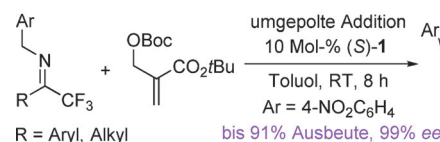


Organokatalyse

P. Chen, Z. Yue, J. Zhang, X. Lv, L. Wang,
J. Zhang* 13510–13514

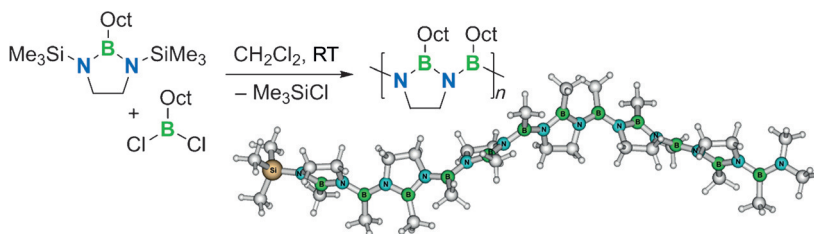


Phosphine-Catalyzed Asymmetric
Umpolung Addition of Trifluoromethyl
Ketimines to Morita–Baylis–Hillman
Carbonates



Unter milden Bedingungen liefert die Titelreaktion optisch aktive Trifluormethylamine mit einem tertiären Stereozentrum. Das Verfahren zeichnet sich durch

einen breiten Substratbereich, hohe Enantioselektivitäten und einfache Skalierung aus. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.



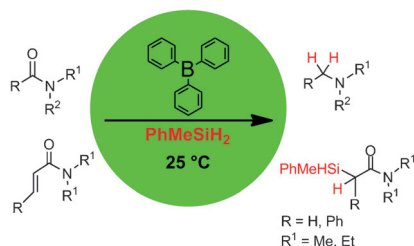
B-N-B-N-B-N ... Poly(iminoborane) sind schwer fassbare Polymere mit anorganischem Rückgrat, die formal mit Polyacetylen isoelektronisch sind. Das erste Oligo(iminoborane) mit wohldefinierter Mikrostruktur wurde nun durch einen Ansatz, der die unerwünschte Bildung von

cyclischen Produkten unterbindet, zugänglich gemacht. Das im Wesentlichen lineare Oligomer nimmt eine helikale Konformation in Lösung an. UV-Anregung ist mit einem Ladungstransfer von N zu B verbunden.

B-N-Polymere

O. Ayhan, T. Eckert, F. A. Plamper, H. Helten* **13515 – 13519**

Poly(iminoborane): Eine schwer fassbare Klasse von anorganischen Hauptgruppenpolymeren?



Ein einfaches Boran, Triphenylboran (BPh_3), katalysiert die chemoselektive Reduktion tertiärer Amide mit Hydrosilanen zu Aminen in Gegenwart von Halogen-, Ester-, Nitro-, Cyan-, Keto- und Imingruppen. Ein konjugiertes Amid wird zum α -Silylamid reduziert.

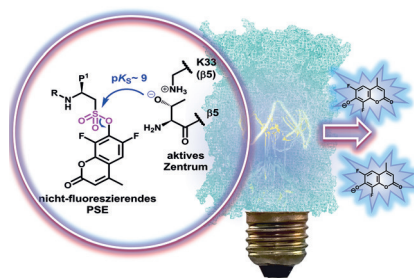
Reduktionen

D. Mukherjee, S. Shirase, K. Mashima, J. Okuda* **13520 – 13523**

Triphenylboran-katalysierte chemoselektive Reduktion von tertiären Amiden zu Aminen



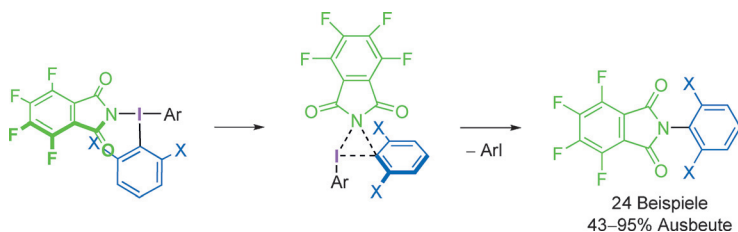
Ein regelbares Licht: Die Wirksamkeit von Sulfonsäureestern als Proteasominhibitoren kann über den pK_S -Wert der Abgangsgruppe reguliert werden. Das Einbringen eines fluoreszierenden Farbstoffes als Abgangsgruppe ermöglicht die direkte Messung der Proteasomaktivität und kann zur Quantifizierung genutzt werden. Das hier gezeigte Konzept könnte zukünftige Arbeiten an anderen Hydrolasen inspirieren.



Sondenentwicklung

C. Dubiella,* H. Cui, M. Groll* **13524 – 13528**

Regulierbare Sonden mit direktem Fluoreszenzsignal für das konstitutive und das Immunoproteasom



Je gehinderter, desto besser: Eine metallfreie Kupplung von Diaryliodonium-Salzen mit Kaliumtetrafluorophthalimid und verwandten Stickstoffquellen ermöglicht einen allgemeinen Zugang zu

N-arylierten Anilinen mit 2,6-Disubstitutionsmuster am Arenring. Auch 2,6-disubstituierte Aniline – wichtige Bausteine in pharmazeutisch relevanten Strukturen – werden auf diese Weise erhalten.

Synthesemethoden

N. Lucchetti, M. Scalone, S. Fantasia, K. Muñiz* **13529 – 13533**

Sterisch anspruchsvolle 2,6-disubstituierte Aniline durch direkte C-N-Bindungsknüpfung an Iod(III)-Zentren

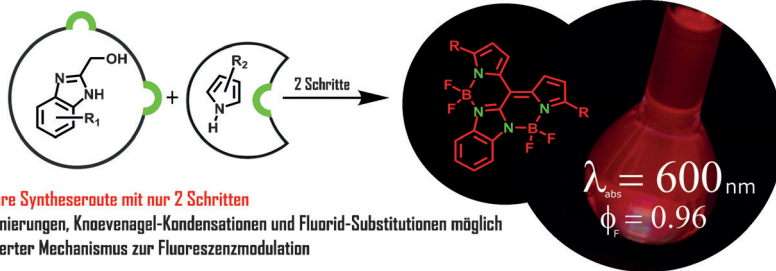


Fluorophore

L. J. Patalag, P. G. Jones,
D. B. Werz* 13534–13539



BOIMPYs – ein schneller Zugang zu einer Familie rot emittierender Fluorophore und NIR-Farbstoffe



Rotes Licht aus neuer Quelle: Zwei Synthesestufen eröffnen den Zugang zu einer neuen Familie hochfluoreszierender Fluorophore. Zwei BF₂-Einheiten ermöglichen eine effiziente Nutzung der *meso*-Position

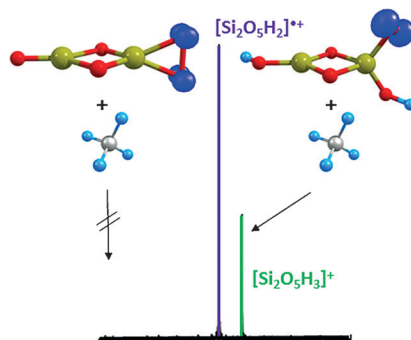
sowie Absorptionswellenlängen bei $\lambda \approx 600$ nm. Die strukturelle Ähnlichkeit zu BODIPY-Fluorophoren erlaubt die Übertragung vieler Varianten der Postfunktionalisierung.

Methanaktivierung

X. Sun, S. Zhou, M. Schlangen,
H. Schwarz* 13540–13543



Thermische Methanaktivierung durch [Si₂O₅]⁺ und [Si₂O₅H₂]⁺⁺: Reaktivitätssteigerung durch Hydrierung



Zwei Wasserstoffatome machen den Unterschied: Während das Radikalkation [Si₂O₅]⁺ die H-Abspaltung aus Methan in der Gasphase nicht katalysiert, ist das hydrierte Analogon [Si₂O₅H₂]⁺⁺ dabei hoch aktiv. Als Gründe wurden eine Umverteilung der Spindichte und damit die Erzeugung eines aktiven Zentrums in Form einer terminalen Oxogruppe ermittelt. Letztere ermöglicht dann eine effiziente homolytische C-H-Spaltung.



Hintergrundinformationen sind unter www.angewandte.de erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



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

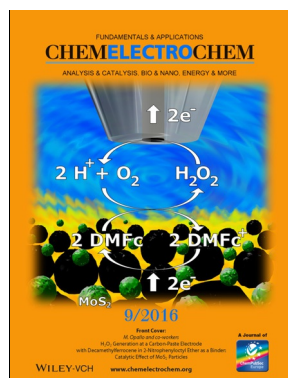


Die als Very Important Paper (VIP) gekennzeichneten Beiträge müssen von zwei Gutachtern unisono als „sehr wichtig“ eingestuft worden sein.

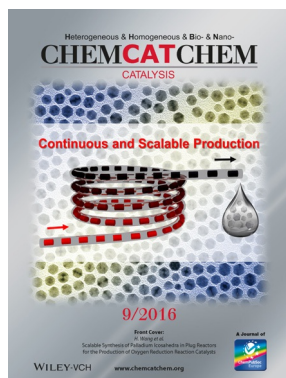


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

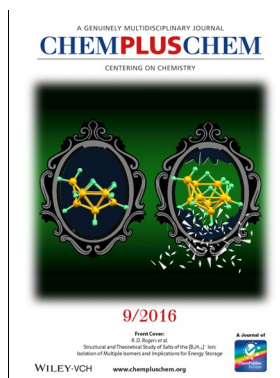
Weitere Informationen zu:



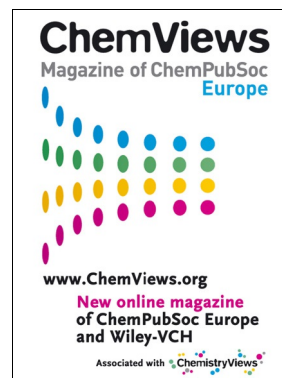
www.chemelectrochem.org



www.chemcatcher.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org

Angewandte Berichtigung

Bei der Schätzung der Enthalpieänderung ΔH für die Reaktion (1),



in der die Schwefelgerüste von $\text{H}_3\text{S (s)}$ und $(\text{SH}^-)(\text{H}_3\text{S}^+) \text{ (s)}$ die bcc-Struktur aufweisen (Raumgruppe $Im\bar{3}m$ mit $a = 3.089 \text{ \AA}$),^[1,2] ist den Autoren dieser Zuschrift ein Fehler unterlaufen; statt der gesamten Energie von H_2 rechneten sie lediglich mit der halben Energie. Für die $P4mm$ -, $Cmmm$ -, $Cmc21$ - und $Ima2$ -Strukturen von $(\text{SH}^-)(\text{H}_3\text{S}^+) \text{ (s)}$ betragen die korrekten ΔH -Werte -3.200 , -3.511 , -3.559 bzw. -3.582 eV . Für 200 K sind die korrekten ΔG -Werte -3.219 , -3.529 , -3.578 bzw. -3.601 eV . Für diese Schätzungen wurde die berechnete Energie von H_2 für seine Struktur bei Umgebungsdruck verwendet. Zur Schätzung von ΔH -Werten bei Ultrahochdruck P muss der VP -Term betrachtet werden (V ist das Zellvolumen). In den Rechnungen haben die $Im\bar{3}m$ -Struktur von $\text{H}_3\text{S (s)}$ und die Struktur von $(\text{SH}^-)(\text{H}_3\text{S}^+) \text{ (s)}$ dasselbe Zellvolumen, sodass der VP -Term ihre relativen Energien nicht beeinflusst. Man muss aber den VP -Term für H_2 bei Reaktion (1) beachten.

Bei Schätzungen für die Enthalpieänderung ΔH dieser Reaktion wurde die Energie von H_2 unter Umgebungsbedingungen verwendet, obwohl die Reaktion unter Ultrahochdruck stattfindet, weil $\text{H}_2 \text{ (g)}$ unter Ultrahochdruck höchstwahrscheinlich als H -Atome vorliegen würde, die an die Oberfläche der Re -Metall-Dichtung binden und dort Re-H -Bindungen bilden. Es ist bekannt, dass $\text{H}_2\text{S (g)}$ sich unter Umgebungsbedingungen auf Re -Metalloberflächen in S(ads) und $\text{H}_2\text{(g)}$ zersetzt (Reaktion (2)).^[3]



Studien zur NH_3 -Bildung aus einem $3 \text{H}_2 + \text{N}_2$ -Gemisch auf Übergangsmetallfilmen haben gezeigt,^[4] dass H_2 auf einer Re -Oberfläche in die Atome dissoziiert (z. B. unter 20 atm Druck bei 673 K ; Reaktion (3)),



und dass diese Dissoziation nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Ferner ist bekannt, dass adsorbiertes H_2 auf einer Re -Metalloberfläche in H -Atome dissoziiert.^[5] Da sich H_2 unter mäßigem Druck auf einer Re -Metalloberfläche leicht in 2 H -Atome spaltet, ist es nicht sinnvoll, den VP -Term für H_2 unter Ultrahochdruck zu betrachten. Stattdessen muss ΔH der Reaktion (4) berücksichtigt werden.



Die deutlich negative ΔH , die unter Verwendung von Gl. (1) mit der Energie von H_2 unter Umgebungsbedingungen geschätzt wurde, ist höchstwahrscheinlich kleiner als die ΔH für Gl. (4), den die Dissoziation von $\text{H}_2 \text{ (g)}$ in 2 H auf einer Re -Metalloberfläche ist schon unter mäßigem Druck energetisch günstig.

Unter Ultrahochdruck wurde für $\text{H}_2\text{S (g)}$ die Reaktion (5) postuliert.^[1,6,7]



Falls diese Reaktion stattfindet, kann sie mithilfe von Gl. (2), (3), (4) und (6) erklärt werden.



Will man die Plausibilität von Reaktion (5) bewerten, sollte man die Reaktion (7),



Structure and Composition of the 200 K -Superconducting Phase of H_2S at Ultrahigh Pressure: The Perovskite $(\text{SH}^-)(\text{H}_3\text{S}^+)$

E. E. Gordon, K. Xu, H. Xiang, A. Bussmann-Holder, R. K. Kremer, A. Simon,* J. Köhler,* M.-H. Whangbo* ——— 3746–3748

Angew. Chem. 2016, 128

DOI: 10.1002/ange.201511347

betrachten, in der S (s) die β -Po-Struktur von elementarem Schwefel darstellt.^[1] Rechnungen der Autoren zeigen, dass ΔH für Gl. (7) unter Ultrahochdruck exotherm ist. Unter 160 GPa ergeben sich für die $P4mm$ -, $Cmmm$ -, $Cmc2_1$ - und $Ima2$ -Strukturen von $(SH^-)(H_3S^+)$ ΔH -Werte von -3.630 , -3.163 , -3.091 bzw. -3.056 eV. Auf der Grundlage von Gl. (1) und (7) ließe sich spekulieren, ob H_2S unter Ultrahochdruck vollständig in elementaren S umgewandelt wird. Dem ist aber nicht so, denn Reaktion (2) ist nur auf der Re-Metalloberfläche möglich, und Wasserstoff wandert nicht in das Re-Metall ein. Nach der vollständigen Belegung mit Re-H-Bindungen würde die Oberfläche ihre Aktivität verlieren.

Werden also die katalytischen Effekte der Oberfläche der Re-Metalldichtung auf H_2S (g) und H_2 (g) mit einbezogen, so ist es wahrscheinlich, dass ΔH für Gl. (4) deutlich negativ ist. Für die H-Atome ist es energetisch günstiger, Re-H-Bindungen an der Re-Metalloberfläche zu bilden, als in das Gitter von $(SH^-)(H_3S^+)$ (s) einzudringen und H_3S (s) zu bilden.

Die Autoren danken Dr. Igor Mazin und Dr. Noam Bernstein für den Hinweis, die Rechnungen zu überprüfen.

-
- [1] M. Einaga, M. Sakata, T. Ishikawa, K. Shimizu, M. I. Eremets, A. P. Drozdov, I. A. Troyan, N. Hirao, Y. Ohishi, arXiv:1509.03156v1.
 [2] D. Duan, X. Huang, F. Tian, D. Li, H. Yu, X. Liu, Y. Ma, B. Liu, W. Tian, T. Cui, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 180502.
 [3] A. G. Burden, J. Grant, J. Martos, R. B. Moyes, P. B. Wells, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1981**, *72*, 95.
 [4] J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, *Surf. Sci. Rep.* **1991**, *14*, 1.
 [5] M. Fadoni, L. Lucarelli, *Studies Surf. Sci. Catal.* **1999**, *120A*, 177.
 [6] N. Bernstein, C. S. Hellberg, M. D. Johannes, I. I. Mazin, M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 060511.
 [7] A. F. Goncharov, N. Goldman, L. E. Fried, J. C. Crowhurst, I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy, J. M. Zaug, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 125508.

Angewandte Berichtigung

Programming A Molecular Relay for
Ultrasensitive Biodetection through ^{129}Xe
NMR

Y. Wang, B. W. Roose,
J. P. Philbin, J. L. Doman,
I. J. Dmochowski* ————— **1765–1768**

Angew. Chem. **2016**, *128*

DOI: 10.1002/ange.201508990

Die Danksagung in dieser Zuschrift muss wie folgt lauten:

„This work was supported by NIH R01-GM097478 and CDMRP-LCRP Concept Award no. LC130824. The ITC was purchased via NIH S10-DO016260. We thank Drs. George Furst and Jun Gu for assistance with NMR spectroscopy. We thank Dr. David Christianson for the CAII plasmid and assistance with crystallography. This work is based upon research conducted at the Northeastern Collaborative Access Team beamlines, which are funded by the National Institute of General Medical Sciences from the National Institutes of Health (P41 GM103403). This research used resources of the Advanced Photon Source, a U.S. Department of Energy (DOE) Office of Science User Facility operated for the DOE Office of Science by Argonne National Laboratory under Contract No. DE-AC02-06CH11357. Use of the Stanford Synchrotron Radiation Lightsource, SLAC National Accelerator Laboratory, is supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences under Contract No. DE-AC02-76SF00515. The SSRL Structural Molecular Biology Program is supported by the DOE Office of Biological and Environmental Research, and by the National Institutes of Health, National Institute of General Medical Sciences (including P41GM103393).“