



**Die folgenden Zuschriften wurden von mindestens zwei Gutachtern als sehr wichtig (very important papers) eingestuft und sind in Kürze unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) verfügbar:**

H. Chinen, K. Mawatari, Y. Pihosh, K. Morikawa, Y. Kazoe,  
T. Tsukahara, T. Kitamori\*  
**Enhancement of Proton Mobility in Extended-Nanospace  
Channels**

C. Parthier, S. Görlich, F. Jaenecke, C. Breithaupt, U. Bräuer,  
U. Fandrich, D. Clausnitzer, U. F. Wehmeier, C. Böttcher, D. Scheel,  
M. T. Stubbs\*

**The O-Carbamoyltransferase TobZ Catalyzes an Ancient  
Enzymatic Reaction**



„... Das spanische Wissenschaftssystem ist noch nicht stabil und sollte daher so weit wie irgend möglich weiterhin finanziell unterstützt werden, selbst unter den derzeitigen kritischen wirtschaftlichen Bedingungen...“

Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Nazario Martín.

## Editorial

N. Martín\* 3334–3335

Chemie in Spanien – viel erreicht und viel zu tun



„Meine Lieblingsgerichte kommen alle aus der japanischen Küche.

Das wichtigste, was ich von meinen Eltern gelernt habe, ist der Respekt vor engagiertem und zuverlässigen Handwerk ...“

Dies und mehr von und über François Diederich finden Sie auf Seite 3356.

## Autoren-Profile

François Diederich 3356–3358



D. O'Hagan

A. L. Rheingold

P. P. Power

J. A. Ellman

C. A. Reed



S. Hanessian

M. Kira

E. Iglesia

R. E. Schaal

## Nachrichten

Preisträger der ACS 2012 National Awards 3359–3360

## Bücher

Chemistry in the Kitchen Garden

James R. Hanson

rezensiert von C. Sell 3361

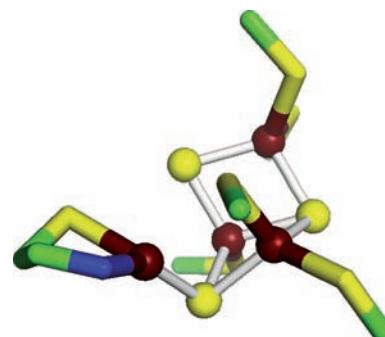
## Highlights

### Hydrogenasen

K. Grubel, P. L. Holland\* 3364–3366

Sauerstoffverträgliche Hydrogenasen: Eisen-Schwefel-Cluster als Ursache

**Es fehlt ein S:** Kristallographische Studien ergaben die Existenz eines neuen sauerstofftoleranten Eisen-Schwefel-Clusters [4Fe-3S], der anstelle von vier nur drei Schwefelatome enthält (siehe Bild; gelb S, rot Fe, blau N, grün Cystein). Es wird angenommen, dass die erhöhte Stabilität des Clusters gegen Sauerstoff auf die Fähigkeit zur Mehrelektronenübertragung zurückzuführen ist, was eine schnelle enzymatische Umsetzung des Sauerstoffs zu Wasser ermöglicht, noch bevor das Protein zu Schaden kommt.

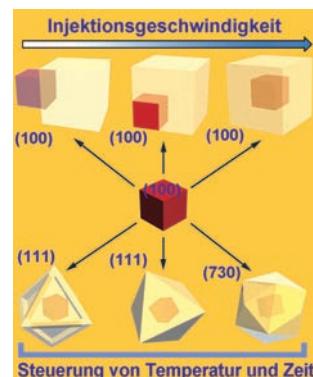


### Nanomaterialien

X. Liu, X. Liu\* 3367–3369

Bildung dimetallischer Nanopartikel durch kinetische Kontrolle

**Morphologien à la carte:** Eine Strategie der kinetischen Kontrolle wurde zur Herstellung dimetallischer Nanopartikel genutzt. Mithilfe kubischer Pd-Nanokristalle als Keime und einer Spritzenpumpe, die eine präzise Kontrolle der Injektionsgeschwindigkeit der Vorstufe ermöglicht, gelang die Herstellung von Pd/Ag-Nanopartikeln mit maßgeschneiderten Morphologien (siehe Bild: Dimere, exzentrische Hybridstäbe und Kern-Schale-Strukturen) und gezielt einstellbaren Plasmonenresonanzen.

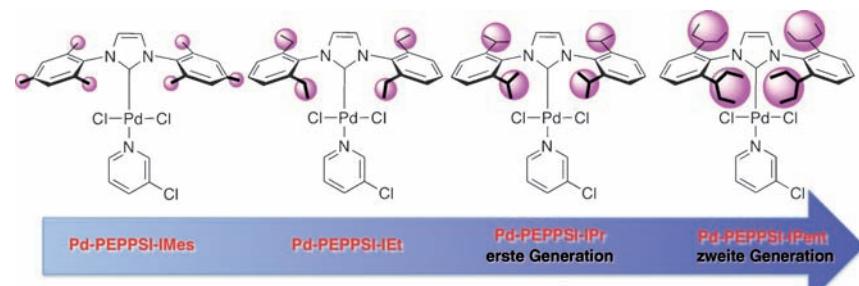


## Aufsätze

### Kreuzkupplungskatalysatoren

C. Valente, S. Çalimsiz, K. H. Hoi,  
D. Mallik, M. Sayah,  
M. G. Organ\* 3370–3388

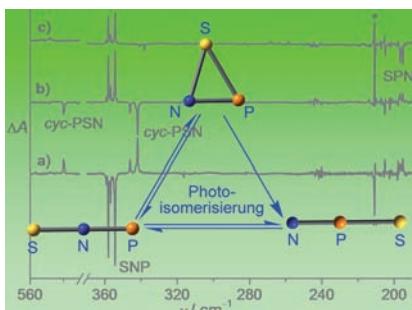
Die Entwicklung raumerfüllender Palladium-NHC-Komplexe für anspruchsvollste Kreuzkupplungsreaktionen



**Suzuki-Miyaura-, Negishi- und Stille-Migita-Reaktionen** sowie Arylaminierungen und Arylsulfinierungen unter Verwendung von Pd-PEPPSI-Komplexen mit N-heterocyclischen Carbenliganden (NHCs) stehen im Mittelpunkt dieses Aufsatzes. Die hoch reaktiven Katalysatoren

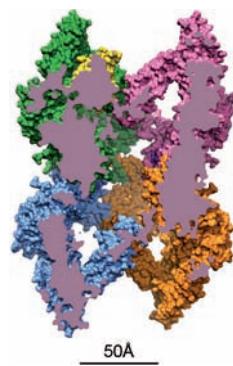
Pd-PEPPSI-iPr und Pd-PEPPSI-iPent werden miteinander verglichen und anderen modernen Katalysatoren gegenübergestellt. Pd-PEPPSI-iPent erweist sich als einer der reaktivsten und generell einsetzbaren Katalysatoren, die gegenwärtig für Kreuzkupplungen verfügbar sind.

## Zuschriften

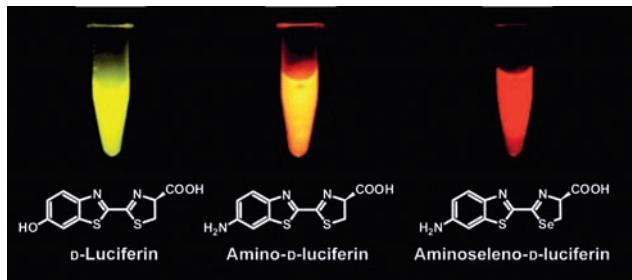
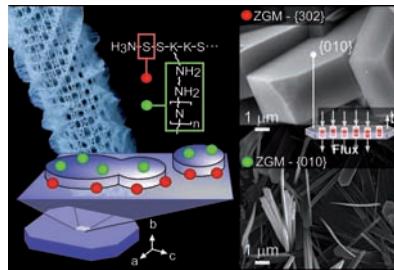


**Dreiatomiger Ring mit 16 Elektronen:** Thiazylidinphosphane (SNP) wurde erstmals hergestellt, und zwar durch Blitzvakuumpyrolyse (ca. 1000 °C) oder Laserphotolyse (193 nm) von  $\text{SP}(\text{N}_3)_3$ . In der Ar-Matrix bei 16 K tritt Photoisomerisierung von SNP zu cyclischem Thiazaphosphorin (cyc-PSN) und Thiophosphorylnitrid (SPN) auf. cyc-PSN ist das erste experimentell beobachtete cyclische dreiatomige Molekül mit 16 Elektronen.

**Große Falle:** Die Kristallstruktur belegt, dass der große zentrale Hohlraum der Methylamin-induzierten Form von humanem  $\alpha_2$ -Makroglobulin ( $\alpha_2\text{M}$ ) zwei mittelgroße Proteinasen aufnehmen kann (siehe Bild; vorderer Strukturteil entfernt). Über zwölf größere Eingänge können kleine Substrate zur aktiven „Beute“ im Hohlraum gelangen. Die Strukturanalyse enthüllt die molekulare Grundlage des einzigartigen „Venusfliegenfallen“-Mechanismus von  $\alpha_2\text{M}$ .



**Modifizierte Sichtweise:** Ein bioinspirierter Ansatz wurde zur maßgeschneiderten Kristallisation von Silicalit-1 genutzt. Wachstumsmodifikatoren (ZGMs), die mittels molekularer Erkennung an spezifische Kristallflächen binden, erzeugten drastisch verschiedene Kristallmorphologien der Zeolithe. Der Ansatz bietet eine effiziente Methode für die gezielte Einstellung von Zeoliteigenschaften.



**Ein Selenanalogen** von Amino-d-luciferin wurde synthetisiert und als vom Enzym Glühwürmchen-Luciferase akzeptiertes Substrat identifiziert. Aminoseleno-d-luciferin hat ein rotverschobenes Emissi-

onsmaximum der Biolumineszenz bei 600 nm (siehe Bild) und ist für Biolumineszenz-Bildgebungsstudien in lebenden Organismen geeignet.

## Kleinringsysteme

X. Q. Zeng,\* H. Beckers, H. Willner,  
J. S. Francisco\* 3390–3395

Experimental Observation of the  
16-Electron Molecules SPN, SNP, and  
Cyclic PSN

## Frontispiz



## VIP

## Molekularbiologie

A. Marrero, S. Duquerroy, S. Trapani,  
T. Goulas, T. Guevara, G. R. Andersen,  
J. Navaza, L. Sottrup-Jensen,  
F. X. Gomis-Ruth\* 3396–3400

The Crystal Structure of Human  
 $\alpha_2$ -Macroglobulin Reveals a Unique  
Molecular Cage

## Titelbild



## Zeolithkristallisation

A. I. Lupulescu,  
J. D. Rimer\* 3401–3405

Tailoring Silicalite-1 Crystal Morphology  
with Molecular Modifiers

## Rücktitelbild



## Biolumineszenz

N. R. Conley, A. Dragulescu-Andrasi,  
J. Rao, W. E. Moerner\* 3406–3409

A Selenium Analogue of Firefly d-Luciferin  
with Red-Shifted Bioluminescence  
Emission

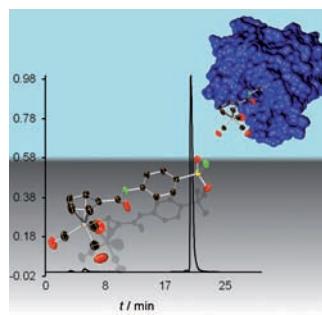


## Bioorganometallchemie

D. Can, B. Spingler, P. Schmutz,  
F. Mendes, P. Raposinho, C. Fernandes,  
F. Carta, A. Innocenti, I. Santos,  
C. T. Supuran, R. Alberto\* — **3410–3413**

[(Cp-R)M(CO)<sub>3</sub>] (M = Re or <sup>99m</sup>Tc)  
Arylsulfonamide, Arylsulfamide, and  
Arylsulfamate Conjugates for Selective  
Targeting of Human Carbonic Anhydrase  
IX

**Verbesserte Rezeptorselektivität:** Carbo-anhydrase-Hemmstoffe sind wichtig für die Krebsdiagnostik und -therapie. Mit einer Kombination aus nicht radioaktiven Re-Verbindungen und ihren radioaktiven <sup>99m</sup>Tc-Homologen sind Therapie und Bildgebung (Theragnostik) möglich. Die Synthese und In-vitro-Untersuchung des Komplexes [(Cp-R)M(CO)<sub>3</sub>] (Cp = Cyclopentadienyl; M = Re, <sup>99m</sup>Tc), der einen Carboanhydrase-Zielvektor R trägt, werden vorgestellt (siehe Bild).

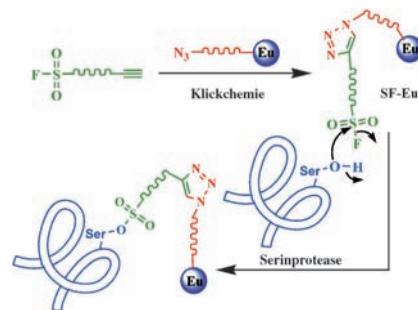


## Proteinquantifizierung

X. W. Yan, Y. Luo, Z. Zhang, Z. Li, Q. Luo,  
L. M. Yang, B. Zhang, H. Chen, P. Bai,  
Q. Q. Wang\* — **3414–3419**

Europium-Labeled Activity-Based Probe  
through Click Chemistry: Absolute Serine  
Protease Quantification Using <sup>153</sup>Eu  
Isotope Dilution ICP/MS

**Klicken und analysieren:** Die im Titel genannte Sonde (SF-Eu), die durch Klickreaktion eines Sulfonylfluorids mit einer Azido-Einheit synthetisiert wurde, reagiert spezifisch mit Serin im aktiven Zentrum von Serinproteasen (SPs). Die Kombination der Methode mit <sup>153</sup>Eu-Isotopenverdünnungs-ICP/MS ermöglicht die absolute Proteinquantifizierung aktiver SPs in biologischen Proben mit nur einem einzigen <sup>153</sup>Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Isotopenstandard.

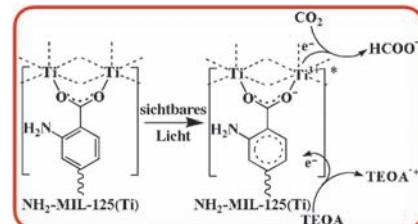


## Photokatalyse

Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding,  
X. Fu, Z. Li\* — **3420–3423**

An Amine-Functionalized Titanium  
Metal–Organic Framework Photocatalyst  
with Visible-Light-Induced Activity for CO<sub>2</sub>  
Reduction

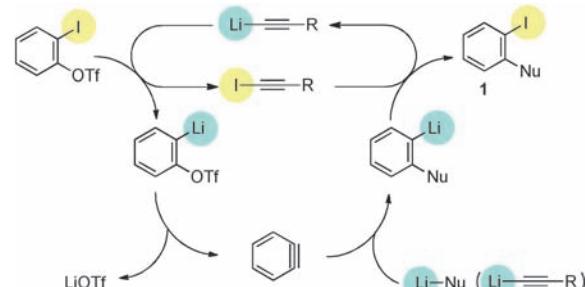
**Aus UV wird sichtbar:** Die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> zu Formiat wurde erstmals mit sichtbarem Licht erreicht. Als Photokatalysator diente eine photoaktive titanhaltige Metall-organische Gerüstverbindung, die durch eine einfache Ligandensubstitution in dem auf UV-Licht reagierenden MIL-125(Ti)-Material erhalten wurde (siehe Schema; TEOA = Triethanolamin).



## Arine

T. Hamura,\* Y. Chuda, Y. Nakatsuji,  
K. Suzuki\* — **3424–3428**

Catalytic Generation of Arynes and  
Trapping by Nucleophilic Addition and  
Iodination



**Ein fairer Tausch:** In der Titelreaktion löst Alkynyllithium durch Iod-Lithium-Austausch die Bildung von Benz-in aus (siehe Schema; Tf = Trifluormethansulfonyl). Wird die Reaktion in Gegenwart stöchiometrischer Mengen eines Nukleophils

durchgeführt, so unterliegt das erzeugte Benz-in einem Angriff durch Lithio-Nucleophile und bildet Aryllithium, das anschließend durch Iodalkin zum Iodaren **1** iodiert wird.



**Neoklassische Architektur:** Durch Anfügen von  $\{\text{TeW}_6\text{O}_{21}\}$ -Schichten an ein klassisches  $\{\text{TeW}_9\text{O}_{33}\}$ -Fragment wurde eine neue Klasse von Heteropolyoxometallaten mit pagodenförmigen Bausteinen der Formel  $[\text{Te}_n\text{W}_{6n+3}\text{O}_{21n+12}]^{(6+2n)-}$  ( $n=1, 2, 3$ ) entdeckt. Verknüpfen der Baueinheiten führt zu nanostrukturierten Clustern mit kationenkontrollierter Konformation. Untersuchungen des Redoxverhaltens der mehrlagigen Cluster ergaben, dass das  $\text{Te}^{\text{IV}}$ -Templat redoxaktiv ist.

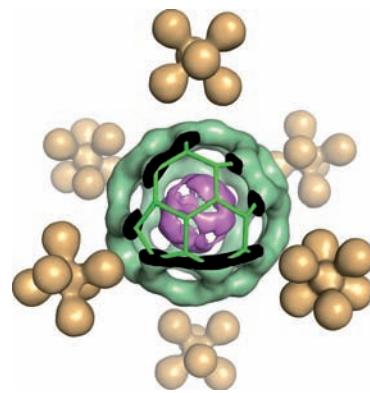
## Polyoxometallate

J. Gao, J. Yan, S. Beeg, D. L. Long,\*  
L. Cronin\* ————— 3429–3432

Assembly of Molecular „Layered“  
Heteropolyoxometalate Architectures



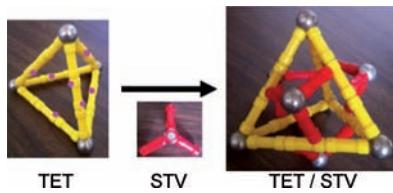
**So ähnlich wie Steinsalz:** In Fullerenen eingekapseltes  $\text{Li}^+$  ( $\text{Li}^+@\text{C}_{60}$ ) entspricht durch seine Kugelform und positive Ladung einem Alkalimetallkation und kristallisiert mit  $\text{PF}_6^-$  in einer Steinsalz-Struktur.  $\text{C}_{60}$  (grün) und  $\text{PF}_6^-$  (orange) sind unterhalb 370 K perfekt ausgerichtet, während sich  $\text{Li}^+$  (violett) im Käfig bewegt (siehe Bild). Unterhalb 100 K lassen sich zwei  $\text{Li}^+$ -Positionen an zwei Polen des  $\text{C}_{60}$ -Käfigs lokalisieren.



## Fullerene

S. Aoyagi,\* Y. Sado, E. Nishibori, H. Sawa,  
H. Okada, H. Tobita, Y. Kasama,  
R. Kitaura, H. Shinohara — 3433–3437

Rock-Salt-Type Crystal of Thermally Contracted  $\text{C}_{60}$  with Encapsulated Lithium Cation

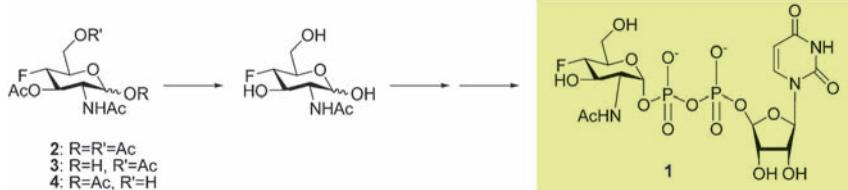


**Symmetrische DNA-Polyeder** wurden zur 3D-Anordnung von Proteinen eingesetzt. Beispielsweise wurden Biotin-Einheiten in selbstorganisierte symmetrische DNA-Polyeder eingeführt, und nach Inkubation mit dem Protein Streptavidin (STV) wurde jeweils ein STV-Protein an jede Polyederfläche gebunden, was definierte (DNA-Polyeder)-STV-Komplexe ergab (siehe Bild, TET = Tetraeder). Die Strategie wurde auch auf andere 3D-DNA-Nanostrukturen und Proteine angewendet.

## DNA-Nanostrukturen

C. Zhang, C. Tian, F. Guo, Z. Liu, W. Jiang,  
C. Mao\* ————— 3438–3441

DNA-Directed Three-Dimensional Protein Organization



**Inhibiert:** Die C4-fluorierten Derivate **2–4** von *N*-Acetylglucosamin (GlcNAc) wurden synthetisiert und als Inhibitoren des Krebszellwachstums untersucht. Die Verabreichung dieser 4-F-GlcNAc-Derivate führte in Zellen zu dem nichtnatürlichen

Zuckernukleotid **1**. Außerdem wurden die N-Glycan-Profile von Zellen mithilfe einer Anreicherungsanalyse bestimmt, die auf Glycoblottting basiert und für Hochdurchsatz-Screenings in der Wirkstoff-Forschung geeignet ist.

## Zuckerderivate

S.-I. Nishimura,\* M. Hato, S. Hyugaji,  
F. Feng, M. Amano ————— 3442–3446

Glycomics for Drug Discovery: Metabolic Perturbation in Androgen-Independent Prostate Cancer Cells Induced by Unnatural Hexosamine Mimics

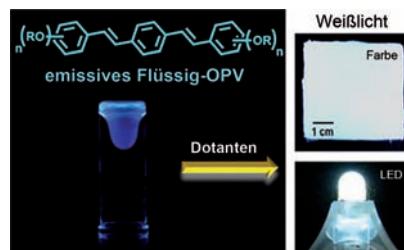


**Lumineszierende Flüssigkeiten**

S. Santhosh Babu, J. Aimi, H. Ozawa,  
N. Shirahata, A. Saeki, S. Seki,  
A. Ajayaghosh, H. Möhwald,  
T. Nakanishi\* — **3447–3451**

 Solvent-Free Luminescent Organic Liquids

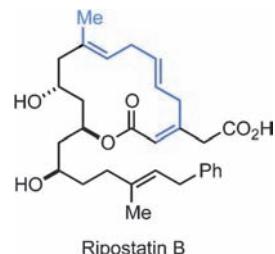
**Die Abschirmung eines  $\pi$ -Systems** durch kovalent angeknüpfte flexible Kohlenwasserstoffketten führt zu blau emittierenden flüssigen Oligo(*p*-phenylenvinylenen) (OPVs) mit einstellbaren Viskositäten und optischen Eigenschaften. Das Mischen dieser OPVs mit emittierenden festen Dotierungsstoffen ergab eine lösungsmittelfreie, beständige und weiß leuchtende Farbe, die auf verschiedene Oberflächen aufgebracht werden kann – auch auf LEDs.



**Ripostatin B (1)**

P. Winter, W. Hiller,  
M. Christmann\* — **3452–3456**

 Access to Skipped Polyene Macrolides through Ring-Closing Metathesis: Total Synthesis of the RNA Polymerase Inhibitor Ripostatin B

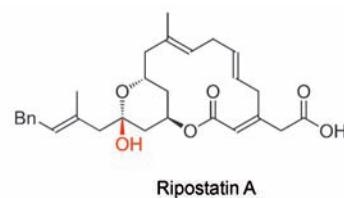
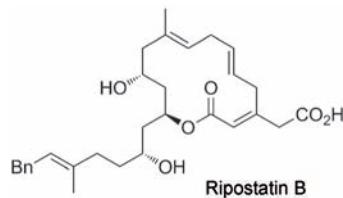


**Ziel erreicht:** Eine konvergente Totalsynthese des Antibiotikums Ripostatin B wurde entwickelt. Der Schlüsselschritt der Synthese ist eine Metathesereaktion zum Ringschluss des labilen, doppelt versetzten Trienmakrolids.

**Ripostatin B (2)**

W. Tang, E. V. Prusov\* — **3457–3460**

 Total Synthesis of RNA-Polymerase Inhibitor Ripostatin B and 15-Deoxyripostatin A



**Nicht konjugiert:** Eine konvergente Totalsynthese von Ripostatin B, einem Inhibitor der bakteriellen RNA-Polymerase, wird beschrieben. Die Schlüsselschritte für den Aufbau des nichtkonjugierten Triens ohne Isomerisierung sind

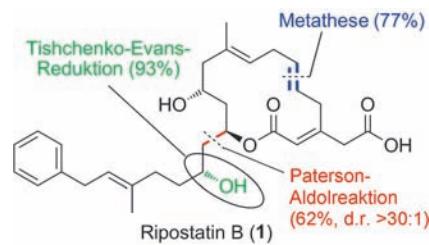
eine doppelte Stille-Kreuzkupplung und eine Ringschlussmetathese. 15-Desoxyripostatin A, ein stabiles und konformativ fixiertes Analogon von Ripostatin A (siehe Schema, 15-OH-Gruppe rot), wurde synthetisiert und *in vivo* getestet.

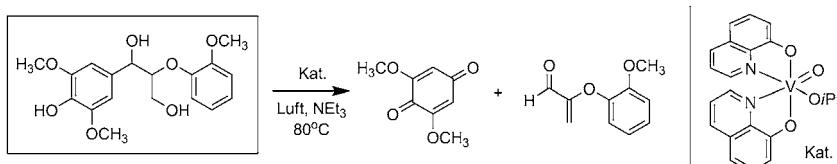
**Ripostatin B (3)**

F. Glaus, K.-H. Altman\* — **3461–3465**

 Total Synthesis of the Bacterial RNA Polymerase Inhibitor Ripostatin B

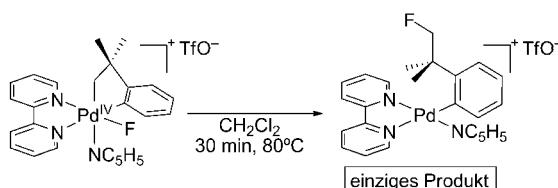
Eine modulare und hoch stereoselektive Synthese der Titelverbindung wurde entwickelt. Schlüsselschritte beim Aufbau des Kohlenstoffgerüsts von Ripostatin B (**1**; siehe Schema) sind eine stereoselektive Paterson-Aldolreaktion und eine Ringschlussmetathese in hohen Ausbeuten mit dem Grubbs-Katalysator der ersten Generation. Die Hydroxygruppe an C15 wurde durch eine Tishchenko-Evans-Reduktion mit exzellenter Ausbeute und Selektivität eingeführt.





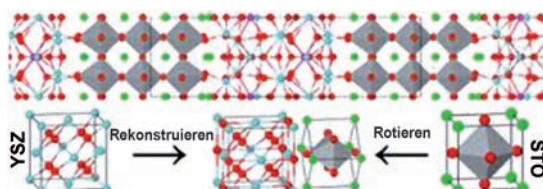
**Die aerobe Oxidation** einer phenolischen Lignin-Modellverbindung mit einem Vanadiumkatalysator führt zur oxidativen Spaltung der C-C-Bindung zwischen dem Arylring und dem benachbarten hydroxy-substituierten C-Atom (siehe Schema).

Markierungsexperimente ergeben entscheidende mechanistische Unterschiede zu einer früher berichteten verwandten C-O-Bindungsspaltung. Die Selektivität von C-C- versus C-O-Spaltung ist von der Wahl des Vanadiumkatalysators abhängig.



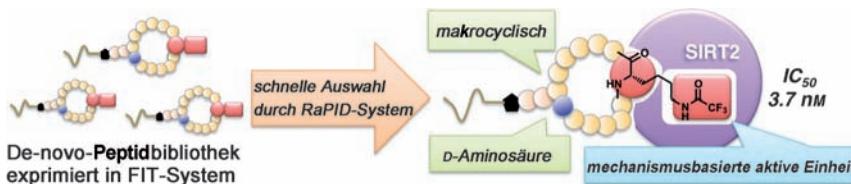
**Pd<sup>IV</sup>-Fluorid-Komplexe**, von denen einige überraschend unempfindlich gegen Wasser sind, wurden synthetisiert und in der Titelreaktion verwendet, die mit hoher Selektivität zum Produkt der C(sp<sup>3</sup>)-F-Kupplung führt (siehe Schema, TfO = Tri-

fluormethansulfonat). Mechanistische Studien deuten darauf hin, dass die Reaktion über die Dissoziation von Pyridin und anschließende direkte C-F-Kupplung am Pd-Zentrum verläuft.



**Abgegrenzt:** Die verborgenen Phasengrenzflächen in Heterostrukturen, die durch sequenzielles Abscheiden von nanoskopisch kleinen  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$ (YSZ)- und  $\text{SrTiO}_3$ (STO)-Einheiten erhalten wurden, sind entscheidend für die Eigen-

schaften dieser Materialien. Mit DFT-Rechnungen wurde gezeigt, dass in diesen Heterostrukturen Phasengrenzflächen rekonstruiert werden müssen, um die bevorzugte Struktur zu erhalten (siehe Bild).



**Schnell und flexibel:** Mit dem RaPID-System werden hochpotente isoformselektive Inhibitoren aus einer Bibliothek von makrocyclischen Peptiden identifiziert (siehe Bild). Diese Peptide, die eine mit dem FIT-System exprimierte Warhead-

Einheit tragen, inhibieren die humane Desacetylase SART2 mit IC<sub>50</sub>-Werten im niedrigen nanomolaren Bereich. RaPID = randomisierte integrierte Peptidsuche, FIT = flexible In-vitro-Translation.

## Spaltungsreaktionen

S. K. Hanson,\* R. Wu,  
L. A. „Pete“ Silks\* **3466–3469**

C–C or C–O Bond Cleavage in a Phenolic Lignin Model Compound: Selectivity Depends on Vanadium Catalyst

## Innentitelbild



## Fluorierung

J. M. Racowski, J. B. Gary,  
M. S. Sanford\* **3470–3473**

Carbon( $\text{sp}^3$ )-Fluorine Bond-Forming Reductive Elimination from Palladium(IV) Complexes



## Festkörperchemie

M. S. Dyer, G. R. Darling, J. B. Claridge,  
M. J. Rosseinsky\* **3474–3478**

Chemical Bonding and Atomic Structure in  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2\text{-SrTiO}_3$  Layered Heterostructures



## Inhibitoren

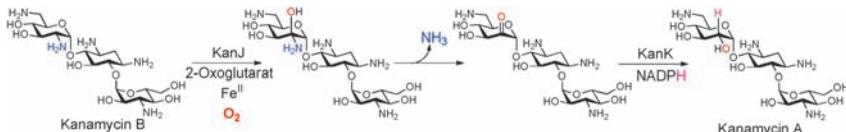
J. Morimoto, Y. Hayashi,  
H. Suga\* **3479–3483**

Discovery of Macro cyclic Peptides Armed with a Mechanism-Based Warhead: Isoform-Selective Inhibition of Human Deacetylase SIRT2



## Enzyme

H. Sucipto, F. Kudo,  
T. Eguchi\* **3484–3487**



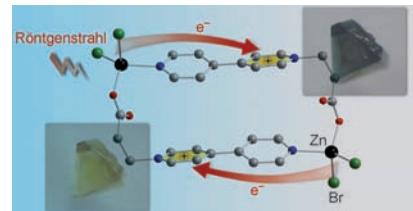
The Last Step of Kanamycin Biosynthesis: Unique Deamination Reaction Catalyzed by the  $\alpha$ -Ketoglutarate-Dependent Nonheme Iron Dioxygenase KanJ and the NADPH-Dependent Reductase KanK

**Geheimnis gelüftet:** Mittels heterologer Expression wurden *in vitro* die Aktivitäten zweier Enzyme identifiziert, die exklusiv dem Kanamycin-Biosyntheseweg angehören. Ein Reaktionsmechanismus für die

Kanamycin-Bildung wird vorgeschlagen (siehe Schema), der die bisher unbekannte Desaminierungsaktivität von KanJ aufdeckt.

## Photochromie

M.-S. Wang, C. Yang, G.-E. Wang, G. Xu, X.-Y. Lv, Z.-N. Xu, R.-G. Lin, L. Z. Cai, G.-C. Guo\* **3488–3491**



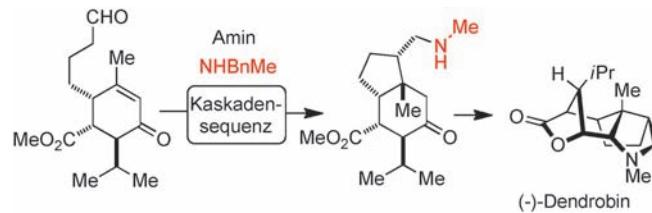
A Room-Temperature X-ray-Induced Photochromic Material for X-ray Detection

**Ein Farbumschlag:** Durch Röntgenstrahlung erzeugte photochrome Spezies können zum Nachweis von Röntgenstrahlen verwendet werden. Grundlage hierfür ist ein metallorganischer Komplex, der bei Raumtemperatur auf sowohl weiche als auch harte Röntgenstrahlung photochrom reagiert (siehe Bild). Ein Mechanismus, der den Elektronentransfer zwischen den Liganden beschreibt und die Photochromie erklärt, wird vorgestellt.

## Totalsynthese

L. M. Kreis, E. M. Carreira\* **3492–3495**

Total Synthesis of (−)-Dendrobine



**Über eine Kaskade zum Alkaloid:** Eine 18-stufige Totalsynthese von (−)-Dendrobine beruht auf einer Reaktionskaskade mit einer Aminogruppe als Schlüssel funktion (siehe Schema, Bn = Benzyl). Das Amin initiiert die Kaskadensequenz und stellt

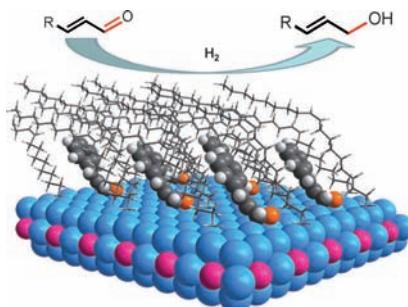
eine effiziente Funktion zur Einrichtung der Stereozentren an C11 und C3 bereit. Die gesamte Umwandlung verläuft nur dann stereoselektiv, wenn sie ohne die Isolierung von Zwischenstufen ausgeführt wird.

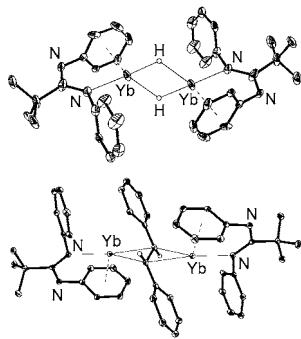
## Heterogene Katalyse

B. H. Wu, H. Q. Huang, J. Yang, N. F. Zheng,\* G. Fu\* **3496–3499**

Selective Hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes Catalyzed by Amine-Capped Platinum-Cobalt Nanocrystals

**Länge schafft Selektivität:** Mit Aminen belegte Pt<sub>3</sub>Co-Nanokatalysatoren wurden synthetisiert und in der Hydrierung von Zimtaldehyd (CAL) eingesetzt. Amine mit langen Kohlenstoffketten bilden geordnete Strukturen auf der Katalysatoroberfläche (siehe Schema) und erreichen eine hoch selektive C=O-Hydrierung, weil die C=C-Bindung von CAL nicht mit der Oberfläche wechselwirken kann. Dabei gilt: Je länger die Kohlenstoffkette des Amins, desto höher die Selektivität.



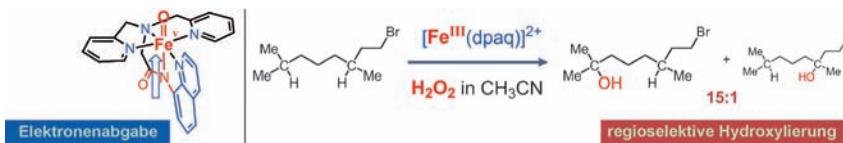


**Die Addition zweier Ln-H-Bindungen eines Yb<sup>II</sup>-Hydridokomplexes mit sperginalen Amidinatliganden an eine C≡C-Bindung ergibt ein 1,2-dianionisches Bibenzylfragment (siehe Bild), wobei sowohl die Yb<sup>II</sup>-Zentren als auch die Hydridoliganden oxidiert werden. Die resultierende Yb<sup>II</sup>-η<sup>6</sup>-Aren-Wechselwirkung ist erstaunlich robust: Das Aren lässt sich nicht durch die Behandlung mit Lewis-Basen aus der Koordinationssphäre verdrängen.**

## Lanthanoidhydride

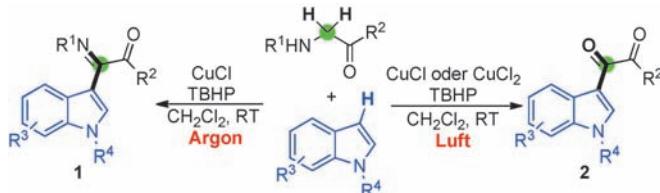
I. V. Basalov, D. M. Lyubov, G. K. Fukin,  
A. S. Shavyrin,  
A. A. Trifonov\* **3500–3503**

A Double Addition of Ln–H to a Carbon–Carbon Triple Bond and Competitive Oxidation of Ytterbium(II) and Hydrido Centers



**Selektive Oxidation:** Der Erfolg der Titelreaktion (siehe Schema) ist der stark elektronenschiebenden Wirkung der Amidoälfalte des dpaq-Liganden zum Eisenzentrum zu verdanken (dpaq = 2-[Bis(pyridin-2-ylmethyl)]amino-N-chinolin-8-yl-

acetamatidat). Dieser Prozess erleichtert die Heterolyse der O–O-Bindung der intermediären Fe<sup>III</sup>OOH-Spezies, sodass ohne die Entwicklung hoch reaktiver Hydroxylradikale ein selektives Oxidationsmittel gebildet wird.



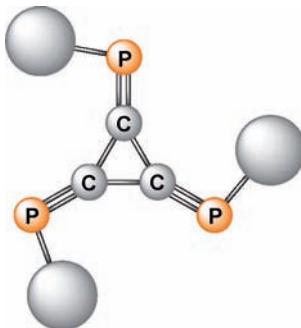
**Imino oder Oxo:** Die Titelreaktion unter Verwendung von *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) überführt Indole selektiv und unter milden Bedingungen in die Produkte **1** und **2**. Es handelt sich um die

erste kupferkatalysierte  $\alpha$ -Arylierung von  $\alpha$ -Aminocarbonyl-Substraten zu  $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -imino- und  $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -oxocarbonyl-Verbindungen über eine C–H-Oxidation.

## Hydroxylierung

Y. Hitomi,\* K. Arakawa, T. Funabiki,  
M. Kodera **3504–3508**

An Iron(III)-Monoamidate Complex Catalyst for Selective Hydroxylation of Alkane C–H Bonds with Hydrogen Peroxide



**[3]Radialene:** Die synthetisierte Titelverbindung (siehe Bild) kann trotz ihrer [3]Radialen-Einheit mit P=C-Bindungen unter Umgebungsbedingungen problemlos an der Luft gehandhabt werden und zeigt eine rotverschobene Absorption sowie ein hohes Elektronenakzeptorvermögen. Der Ursprung dieser ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften ist eine Synergie zwischen dem [3]Radialen-Gerüst und der Phosphorsubstitution.

## Synthesemethoden

J.-C. Wu, R.-J. Song, Z.-Q. Wang,  
X.-C. Huang, Y.-X. Xie,  
J.-H. Li\* **3509–3513**

Copper-Catalyzed C–H Oxidation/Cross-Coupling of  $\alpha$ -Amino Carbonyl Compounds



## Radialenchemie

H. Miyake, T. Sasamori,\*  
N. Tokitoh\* **3514–3517**

Synthesis and Properties of 4,5,6-Triphospha[3]radialene

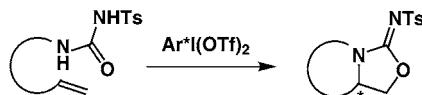


**Aminohydroxylierungen**

U. Farid, T. Wirth\* ————— 3518–3522



Stereoselektive metallfreie Oxyaminierungen mit chiralen hypervalenten Iodreaktanten



**Umweltverträgliche, milde und hoch selektive** hypervalente Iodreaktanten vermeiden Toxizitätsprobleme oder den Einsatz komplizierter Liganden in vielen Übergangsmetallbasierten Systemen. Eine hoch enantioselektive Oxyaminierung von

Alkenen mit *N*-Sulfonylharnstoffen unter Verwendung chiraler hypervalenter Iodverbindungen auf Milchsäurebasis ermöglicht erstmals die einfache Synthese enantiomerenreiner 2-Arylproline.

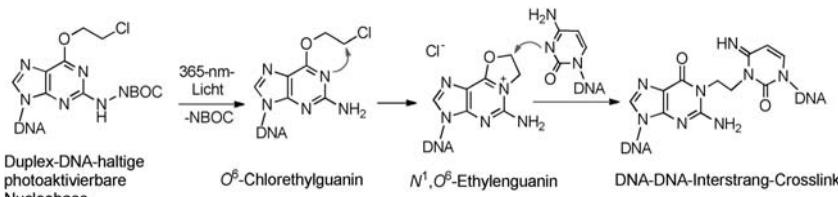
**Innen-Rücktitelbild**

**DNA-Crosslinking**

S. Hentschel, J. Alzeer, T. Angelov,  
O. D. Schärer,  
N. W. Luedtke\* ————— 3523–3526



Synthese von DNA-Interstrang-Crosslinks unter Verwendung einer photoaktivierbaren Nucleobase



**Über Kreuz:** BCNU ist ein Chemotherapeutikum, das eine Ethylbrücke zwischen  $\text{N}^1$  von Desoxyguanin und  $\text{N}^3$  von Desoxycytidin generiert. Bisher wurde noch über keine Synthese eines solchen DNA-Addukts berichtet. Eine neue Synthese unter Verwendung einer photoaktivierba-

ren Nucleobase liefert nach Aktivierung ein hoch reaktives Zwischenprodukt, das mit einem gegenüberliegenden DNA-Strang analog zu BCNU ein Crosslinking eingeht (siehe Schema; NBOC = *ortho*-Nitrobenzyloxycarbonyl).

DOI: 10.1002/ange.201201776

## Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d.h. der 125. Jahrgang steht vor der Tür! Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorrufen: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Die Fabrikation von Deckweiß, einer aus Bariumsulfat (*Blanc fix*) und Zink-sulfid bestehenden Farbe, bietet „vom chemischen Standpunkt betrachtet ... wenig Interessantes“, ist aber technologisch lehrreich, weil verschiedene Apparaturen zur Anwendung kommen. Der ausgeklügelte Prozess wird in Heft 13 der *Angewandten Chemie* von 1912 anschaulich dargestellt. Von größter Wichtigkeit ist das Freihalten der Ausgangsmasse von Kohlestaub, da sonst die Erzeugung einer rein weißen Farbe unmöglich wird. Das ungiftige Deckweiß – chemischer Name: Lithopone – wird natürlich auch heute noch in riesigen Mengen produziert.

Die Personal- und Hochschulnachrichten vermelden die Ehrenmitgliedschaft der Chemical Society in London für Paul

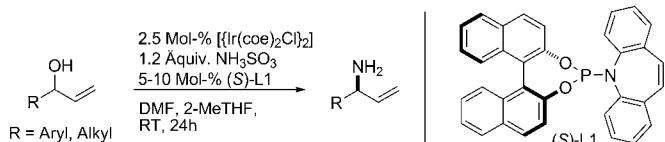
Walden. Walden war seinerzeit Professor an der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in St. Petersburg in der Nachfolge Beilsteins. Nach Ausbruch der russischen Revolution floh Walden nach Deutschland, wo er in Rostock und später in Tübingen tätig war.

*Lesen Sie mehr in Heft 13/1912*

Heft 14 von 1912 enthält einen lesenswerten, vor dem Verein Deutscher Gas- und Wasserfachbeamten gehaltenen Vortrag von Richard Böhm über die Vorteile der Verwendung von Kunstseide anstelle von Ramiefasern zur Herstellung von Gasglühköpfen (Glühstrümpfe). Glühstrümpfe werden hergestellt, indem man das Stoffgewebe mit

Thorium- und Cernitratlösung tränkt und verascht. Es bleibt ein filigranes, selbsttragendes Gerüst der Gewebe-äsche und Seltenerdoxide zurück, das in der Gasflamme ein weißes Licht abgibt. Das Leuchten hat mit der Radioaktivität des Thoriums natürlich nichts zu tun, sondern ist ein gewöhnliches Glühen in der Gasflamme. Gasglühstrümpfe dieser Bauart sind bis heute noch im Einsatz, allerdings ist die Verwendung des leicht radioaktiven Thoriums alles andere als ideal: In Deutschland werden seit einigen Jahren keine Glühstrümpfe mehr produziert, sodass komplizierte Einfuhrgenehmigungen einzuholen sind, außerdem müssen ausgediente Leuchtkörper als Sondermüll entsorgt werden.

*Lesen Sie mehr in Heft 14/1912*



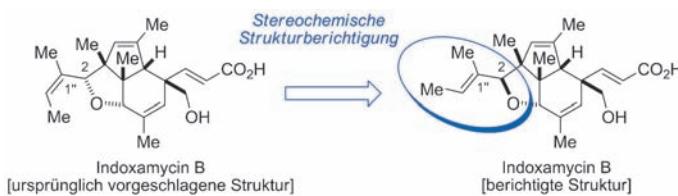
**Ohne Umweg:** Die Iridium-katalysierte direkte Umwandlung von verzweigten Allylalkoholen mit Sulfaminsäure zu enantiomerenangereicherten verzweigten, pri-

mären Aminbausteinen zeichnet sich durch hohe Regio- und Enantioselektivität aus (siehe Schema; coe = Cycloocten).

### Enantioselektive allylische Aminierung

M. Lafrance, M. Roggen,  
E. M. Carreira\* ————— 3527–3530

Direkte, enantioselektive Iridium-katalysierte allylische Aminierung von racemischen Allylalkoholen



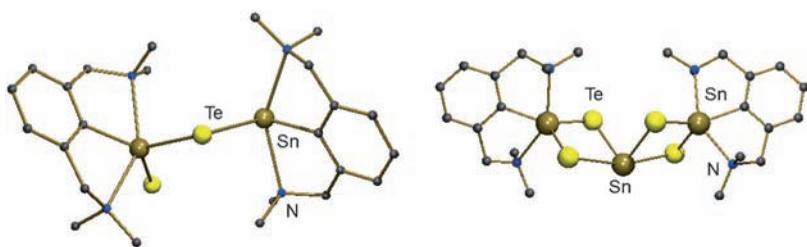
**Revidierte Fassung:** Die erste Totalsynthese von Indoxamycin B führt zur stereochemischen Strukturberichtigung des Naturstoffes (siehe Strukturformel). Die Syntheseroute zeichnet sich durch eine effiziente Carboanellierungssequenz für

den raschen Aufbau des Dihydroindenosystems aus. Des Weiteren ermöglicht eine Reihe von Gold(I)-katalysierten Transformationen die Konstruktion des sterisch stark befrachteten Kerngerüstes.

### Naturstoffsynthese

O. F. Jeker, E. M. Carreira\* ————— 3531–3534

Totalsynthese und stereochemische Strukturberichtigung von ( $\pm$ )-Indoxamycin B



**Die schrittweise Oxidation** einer Organozinn(I)-Verbindung mit elementarem Tellur liefert verschiedene neuartige

Organozinntelluride, die Zinnatome in den Oxidationsstufen +II und +IV enthalten (siehe Beispielstrukturen).

### Organozinnverbindungen

M. Bouška, L. Dostál, Z. Padělková,  
A. Lyčka, S. Herres-Pawlis,\* K. Jurkschat,\*  
R. Jambor\* ————— 3535–3540

Intramolekular koordinierte Organozinntelluride: stabil oder labil?

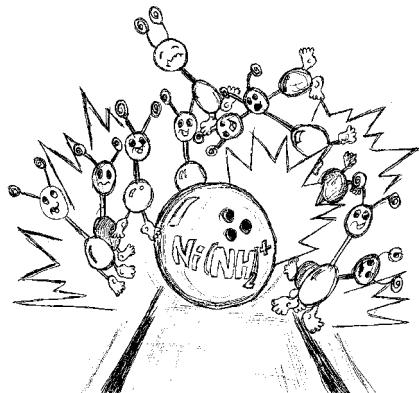


**Gasphasenreaktionen**

R. Kretschmer, M. Schlangen,  
H. Schwarz\* **3541 – 3546**

C-N- und C-C-Bindungsknüpfung in der Reaktion von „nacktem“  $\text{Ni}(\text{NH}_2)^+$  mit  $\text{C}_2\text{H}_4$ : Mechanistische Erkenntnisse über die metallvermittelte Hydroaminierung eines nichtaktivierten Olefins

**Strike!** Während Ammoniak leider erfolglos ist, wirft  $\text{Ni}(\text{NH}_2)^+$  einen Strike nach dem anderen beim „Ethylen-Bowling-Championship“.  $\text{Ni}(\text{NH}_2)^+$  ist dabei so effektiv, dass kein Kegel, nicht einmal auf der Nachbarbahn, stehenbleibt.



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



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

## Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?  
...Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren,  
Verkaufsrepräsentanten...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

### Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65, Fax: 0 62 01 – 60 65 50

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

## Service

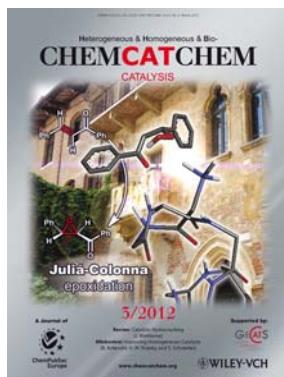
**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten** **3352 – 3354**

**Vorschau** **3548**

## Weitere Informationen zu:



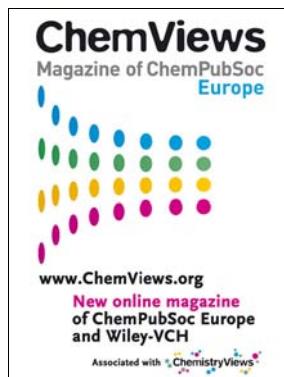
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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