



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:

F. P. C. Binder, K. Lemme, R. C. Preston, B. Ernst\*  
Sialyl Lewis<sup>x</sup>: A "Pre-organized Water Oligomer"?

F. Meemken, N. Maeda,\* K. Hungerbühler, A. Baiker\*  
Platinum-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation: Spectroscopic Evidence for a O-H-O Hydrogen-Bond Interaction between Substrate and Modifier

L. Harmand, S. Cadet, B. Kauffmann, L. Scarpantonio, P. Batat, G. Jonusauskas, N. D. McClenaghan, D. Lastécouères, J. Vincent\*  
Copper Catalyst Activation Driven by Photoinduced Electron Transfer: A Prototype Photolabile Click Catalyst



„Wenn ich kein Wissenschaftler wäre, wäre ich ein Archäologe.  
Meine größte Motivation sind mein Interesse und meine Neugier ...“  
Dies und mehr von und über Jinbo Hu finden Sie auf Seite 6924.

## Autoren-Profil

Jinbo Hu \_\_\_\_\_ 6924



V. K. Aggarwal



S. Balasubramanian



D. Klenerman



S. G. Withers

## Nachrichten

Neue Fellows der Royal Society — 6925

Fragments of Fullerenes and Carbon Nanotubes

Marina A. Petrukhina, Lawrence T. Scott

## Bücher

rezensiert von F. Durola \_\_\_\_\_ 6926



**Prickelnde Berührung:** Die elektrostatische Aufladung, die auftritt, wenn sich zwei Oberflächen berühren, ist seit Jahrtausenden bekannt und jedem vertraut. Trotzdem ist das wissenschaftliche Verständnis dieses Phänomens unzurei-

chend, und es ist nicht möglich, zuverlässig vorherzusagen, welche Oberfläche sich positiv und welche sich negativ aufladen wird. Neueste Arbeiten zeigen, warum die elektrostatische Aufladung niemals vorherzusagen sein könnte.

## Highlights

### Elektrostatische Aufladung

D. J. Lacks\* \_\_\_\_\_ 6928 – 6929

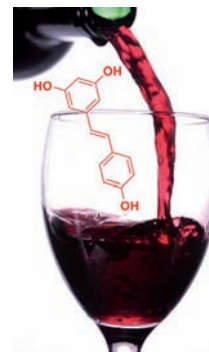
Die Unvorhersehbarkeit der elektrostatischen Aufladung

### Pflanzliche Polyphenole

S. Quideau,\* D. Deffieux,  
L. Pouységu \_\_\_\_\_ **6930 – 6932**

Resveratrol: Die Geschichte geht weiter

**A votre santé!** Der Mechanismus, über den Resveratrol, ein im Rotwein vorkommendes Polyphenol, alterungshemmende Stoffwechselvorgänge auslöst, wurde aufgedeckt. Chung und Mitarbeiter fanden, dass Resveratrol cAMP-Phosphodiesterasen inhibiert und dadurch eine Signalkaskade in Gang setzt, die zur Aktivierung des Enzyms Sirtuin 1 führt.



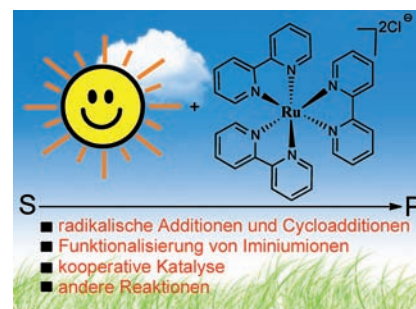
## Kurzaufsätze

### Photoredoxkatalyse

J. Xuan, W.-J. Xiao\* \_\_\_\_\_ **6934 – 6944**

Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht

**Im Rampenlicht:** Die Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht (siehe Bild, S = Substrate, P = Produkte) hat sich zu einer leistungsfähigen und effizienten Methode für die organische Synthesechemie entwickelt. Vor allem in den letzten ein bis zwei Jahren wurden spektakuläre Fortschritte auf diesem Gebiet erzielt.

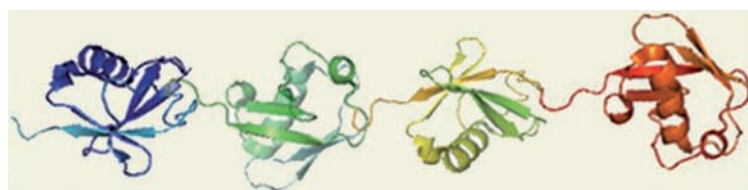


## Aufsätze

### Ubiquitinkonjugate

L. Spasser, A. Brik\* \_\_\_\_\_ **6946 – 6969**

Die Chemie und Biologie des Ubiquitin-Signals



**Trotz zahlreicher Bemühungen** sind auf dem Gebiet der Ubiquitinierung wichtige Fragen noch ungelöst. Eine große Hürde besteht in der Schwierigkeit, homogene Ubiquitin-Biokonjugate zugänglich zu

machen. Jüngste Erfolge bei chemischen und semisynthetischen Strategien bieten nun Lösungen für dieses Problem, indem sie die Produktion ausreichend großer Mengen solcher Konjugate ermöglichen.

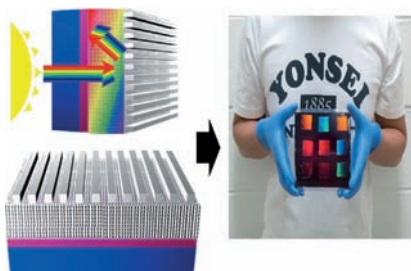
## Zuschriften

### Lichtsammelsysteme

J. Kim, J. K. Koh, B. Kim, J. H. Kim,\*  
E. Kim\* — 6970 – 6975

Nanopatterning of Mesoporous Inorganic Oxide Films for Efficient Light Harvesting of Dye-Sensitized Solar Cells

Frontispiz



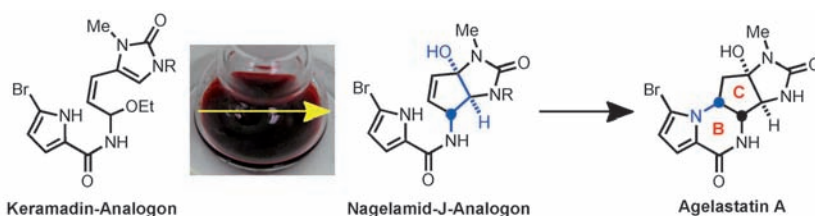
**Pasten und elastomere Nanostempel** werden verwendet, um auf einfache Weise Nanomuster in mesoporösen Filmen aus anorganischen Oxiden zu erzeugen. Die Muster können Licht einfangen und verbessern die Lichtsammelleffizienz in Farbstoffsolarzellen (DSSCs) deutlich. Iodfreie Festkörper-DSSCs zeigten eine um 40% erhöhte Stromdichte und waren hoch effizient (7.03%).

### Naturstoffsynthesen

J. C. P. Reyes, D. Romo\* — 6976 – 6979

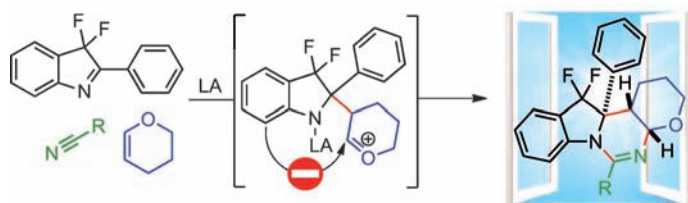
Bioinspired Total Synthesis of Agelastatin A

Rücktitelbild



**Über C und B zu A:** Zwei Cyclisierungen eines Keramadin-Analogons mit potenzieller Relevanz für die Biosynthese führen zu Agelastatin A (siehe Schema): Die diastereoselektive 5-*exo*-trig-Cyclisierung oder Nazarov-Cyclisierung einer roten *N*-

Acyliumium-Zwischenstufe baut die drei benachbarten Stereozentren des Cyclopentanrings C auf, und über eine durch Kieselgel vermittelte Cyclisierung des Nagelamid-J-Analogons gelangt man dann zu Agelastatin A.



**Geheimes Fenster:** Povarov-Prozesse mit geometrisch oder elektronisch eingeschränkten Iminen ergeben nicht die Anti-Bredt-Tetrahydrochinoline, sondern führen über neuartige Reaktionswege zu

hoch funktionalisierten Strukturen (siehe Schema; LA = Lewis-Säure). Die Untersuchung dieser „verbotenen“ Wege kann sich bei der Entdeckung neuer Mehrkomponentenreaktionen als nützlich erweisen.

### Mehrkomponentenreaktionen

S. Preciado, E. Vicente-García, S. Llabrés, F. J. Luque, R. Lavilla\* — 6980 – 6983

Exploration of Forbidden Povarov Processes as a Source of Unexpected Reactivity: A Multicomponent Mannich–Ritter Transformation



Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



# Angewandte Fest-Symposium

GDCh  
125 JAHRE Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Dienstag, den 12. März 2013

Henry-Ford-Bau / FU Berlin\*

## Redner



Carolyn R.  
Bertozzi



François  
Diederich



Alois  
Fürstner



Roald Hoffmann  
(Nobelpreis 1981)



Susumu  
Kitagawa



Jean-Marie Lehn  
(Nobelpreis 1987)



E.W. „Bert“  
Meijer



Frank  
Schirrmacher  
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert  
Schlögl



George M.  
Whitesides



Ahmed Zewail  
(Nobelpreis 1999)

Weitere Informationen:



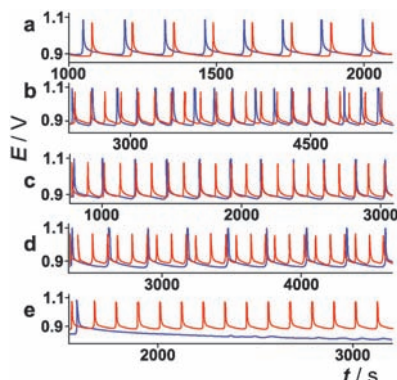
[angewandte.org/symposium](http://angewandte.org/symposium)



\* Die Chemiedozententagung 2013  
findet am 11. und 13. März 2013 an  
gleicher Stelle statt.

 WILEY-VCH

  
GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER



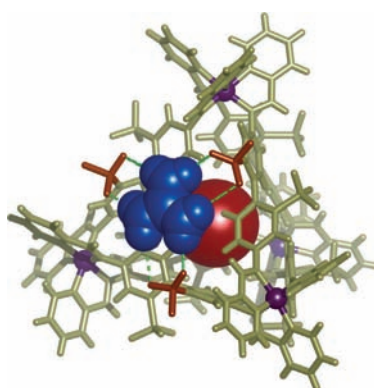
**Finger am Puls:** In einem System aus zwei pulsgekoppelten Belousov-Zhabotinsky-Oszillatoren führen eine Zeitverzögerung oder die Verstärkung der Kopplungsstärke zu neuen dynamischen Phänomenen (siehe Bild; Oszillatoren rot/blau), z. B. einer schnellen gegenphasigen Oszillation. Diese Phänomene, die bei diffusiv gekoppelten Systemen nicht vorkommen, geben Hinweise, wie eine solche Puls-kopplung an Synapsen erfolgt.

## Gekoppelte Oszillatoren

V. Horvath, P. L. Gentili, V. K. Vanag, I. R. Epstein\* — 6984 – 6987

Pulse-Coupled Chemical Oscillators with Time Delay

**Einlasskontrolle:** Ein Metall-organisches Containermolekül bindet Guanidiniumkationen (blau) zwischen den Sulfonatgruppen an seiner Peripherie und nimmt Gastmoleküle wie Cyclopentan und Cyclohexan in seinem Hohlraum (rot) auf. Kinetikstudien ergeben eine lineare Beziehung zwischen der Menge an gebundenen Guanidiniumionen und der Geschwindigkeit des Gast-Austauschs.

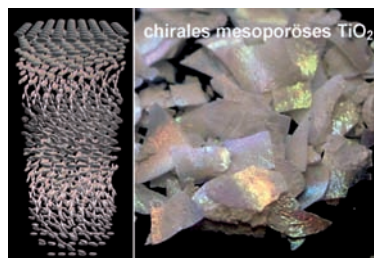


## Molekulare Kapseln

S. Zarra, M. M. J. Smulders, Q. Lefebvre, J. K. Clegg, J. R. Nitschke\* — 6988 – 6991

Guanidinium Binding Modulates Guest Exchange within an  $[M_4L_6]$  Capsule

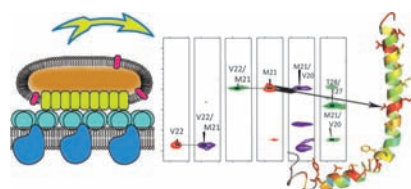
**Anatas-TiO<sub>2</sub>-Nanokristalle** wurden zu mesoporösen Filmen mit chiraler nematischer Fernordnung und großer Oberfläche ( $150\text{--}230\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) organisiert. Wegen ihrer chiralen Struktur reflektieren die Anatasfilme selektiv circular polarisiertes Licht und erscheinen irisierend. Die Materialien replizieren Strukturmerkmale des Siliciumoxidtemplats auf der Nanometer- bis Millimeter-Längenskala.



## Chirale Nanomaterialien

K. E. Shopsowitz, A. Stahl, W. Y. Hamad, M. J. MacLachlan\* — 6992 – 6996

Hard Templating of Nanocrystalline Titanium Dioxide with Chiral Nematic Ordering



**Eine clevere Kombination:** CsmA-Proteine in der heterogenen Umgebung des *Chlo-robaculum-tepidum*-Photorezeptors wurden durch In-situ-Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Durch Kombination von 2D- und 3D-NMR-Spektren können 90% der CsmA-Resonanzen zugeordnet werden, die basierend auf chemischen Verschiebungsdaten Informationen über die Struktur und Konformation von CsmA im CsmA-Bacteriochlorophyll-*a*-Komplex liefern (siehe Bild).

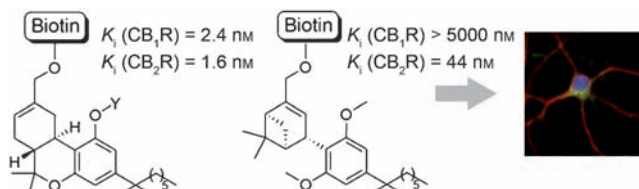
## Festkörper-NMR-Spektroskopie

N. V. Kulminkaya, M. Ø. Pedersen, M. Bjerring, J. Underhaug, M. Miller, N.-U. Frigaard, J. T. Nielsen,\* N. C. Nielsen\* — 6997 – 7001

In Situ Solid-State NMR Spectroscopy of Protein in Heterogeneous Membranes: The Baseplate Antenna Complex of *Chlorobaculum tepidum*

## Niedermolekulare Sonden

L. Martín-Couce, M. Martín-Fontecha,  
Ó. Palomares, L. Mestre, A. Cordoní,  
M. Hernangomez, S. Palma, L. Pardo,  
C. Guaza, M. L. López-Rodríguez,\*  
S. Ortega-Gutiérrez\* — 7002 – 7005



Chemical Probes for the Recognition of  
Cannabinoid Receptors in Native Systems

**Rezeptoren sichtbar gemacht:** Die beschriebenen biotinmarkierten niedermolekularen Sonden mit exzellenten Affinitäten für den CB<sub>1</sub>- und CB<sub>2</sub>-Cannabinoid-Rezeptor (CB<sub>1</sub>R und CB<sub>2</sub>R) ermöglichen die direkte Visualisierung dieser Rezeptoren

in nativen zellulären Systemen einschließlich Neuronen (siehe Bild), Mikroglia und Immunzellen. Die Methode könnte helfen, die Komplexität des endogenen Cannabinoidsystems aufzuklären.

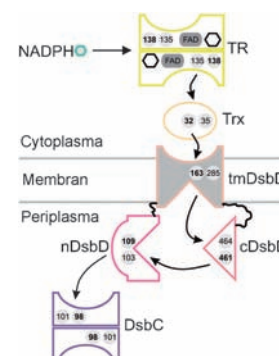
## Enzymkatalyse

G. Malojčić,\* E. R. Geertsma,  
M. S. Brozzo,  
R. Glockshuber\* — 7006 – 7009



Mechanism of the Prokaryotic  
Transmembrane Disulfide Reduction  
Pathway and Its In Vitro Reconstitution  
from Purified Components

**Dsb-Verbindung:** Der Redoxpfad, der Reduktionsäquivalente aus dem bakteriellen Cytoplasma über die innere Membran zu den drei reduktiven Dsb-Pfaden im ansonsten oxidierenden Periplasma überführt (siehe Schema; TR = Thioredoxin-Reduktase, Trx = Thioredoxin) wurde aus den aufgereinigten Komponenten rekonstituiert. Der Transfer der Reduktionsäquivalente über die Membran wurde nachgewiesen, und Details des Mechanismus wurden aufgeklärt.



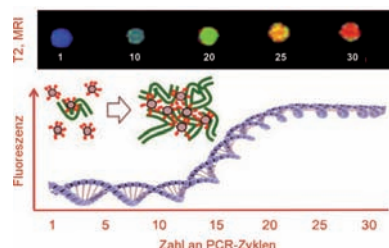
## Bildgebungsreagentien

D. Alcantara, Y. Guo, H. Yuan,  
C. J. Goergen, H. H. Chen, H. Cho,  
D. E. Sosnovik,  
L. Josephson\* — 7010 – 7013



Fluorochrome-Functionalized Magnetic  
Nanoparticles for High-Sensitivity  
Monitoring of the Polymerase Chain  
Reaction by Magnetic Resonance

**Leicht zu sehen:** Magnetische Nanopartikel mit Fluorochromen (rot), die in DNA (grün) interkalieren, bilden Mikroaggregate mit durch eine Polymerasekettenreaktion (PCR) erzeugter DNA. Diese Aggregate können schon nach wenigen PCR-Zyklen durch Kernspintomographie detektiert werden.

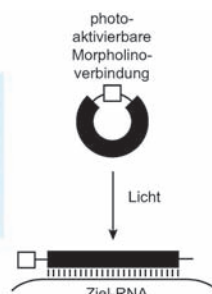
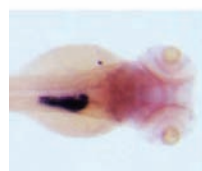


## Genstummschaltung

S. Yamazoe, I. A. Shestopalov, E. Provost,  
S. D. Leach, J. K. Chen\* — 7014 – 7017

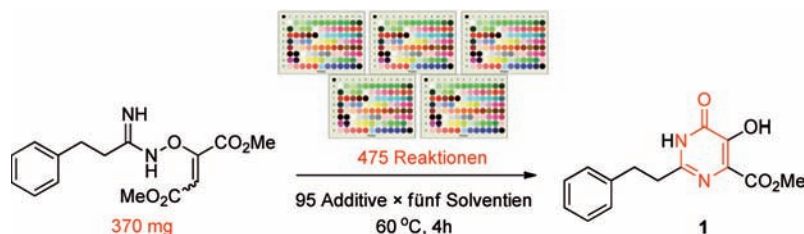


Cyclic Caged Morpholinos:  
Conformationally Gated Probes of  
Embryonic Gene Function



**Licht macht aktiv:** Morpholino-basierte Antisense-Reagentien mit cyclisierten Oligonucleotiden können genutzt werden, um die Genexpression in Zebrafischembryos und -larven auf photochemischem Weg zu aktivieren (siehe Schema). Durch Einsatz dieser Reagentien wurde der zeitliche Ablauf der Entwicklung von exokrinen Zellen im Pankreas untersucht.





**Ein Tag und ein Experimentator genügen**, um mit einem mikroskaligen Hochdurchsatzexperiment 475 Versuche auszuführen sowie MISER-chromatographisch auszuwerten und so zwei leistungsstarke

Katalysesysteme für den Aufbau der Titelverbindung **1** zu identifizieren. Die Resultate stützen einen Mechanismus mit Eielektronentransfer.

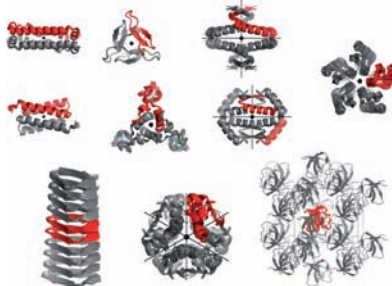
### Hochdurchsatz-Screening

A. Bellomo, N. Celebi-Olcum, X. Bu, N. Rivera, R. T. Ruck, C. J. Welch, K. N. Houk,\* S. D. Dreher\* **7018 – 7021**

Rapid Catalyst Identification for the Synthesis of the Pyrimidinone Core of HIV Integrase Inhibitors



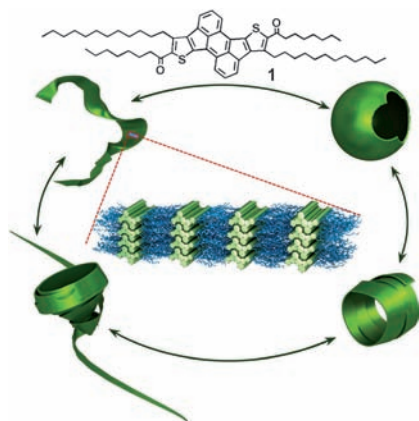
**Ein effizienter Ansatz** zur Bestimmung der Struktur symmetrischer Proteinaggregate aus Flüssig- und Festphasen-NMR-Daten wird vorgestellt. Jede Art von Symmetrie kann behandelt werden (cyclische oder Dieder-Symmetrien, helicale Symmetrien, kristallographische Symmetrien). Da von der Zufallsstruktur des Monomers ausgegangen wird, wird dessen 3D-Struktur nicht benötigt.



### Strukturmodellierung

B. Bardiaux, B.-J. van Rossum, M. Nilges,\* H. Oschkinat\* **7022 – 7025**

Efficient Modeling of Symmetric Protein Aggregates from NMR Data



**Selbstassoziate** der Titelverbindung **1** ändern sich von definierten Bändern über Vesikel zu Körben (siehe Bild) bei Verringerung der Konzentration in Tetrahydrofuran. Elektronenmikroskopie zeigte eine einzigartige selbstorganisierte Struktur: Körbe werden von gebogenen und eingewickelten nanometerdünnen Bändern gebildet. Die Selbstorganisation des  $\pi$ -konjugierten Moleküls **1** ermöglicht den Aufbau von Nano/Mikrostrukturen mit günstigen optoelektronischen Eigenschaften.

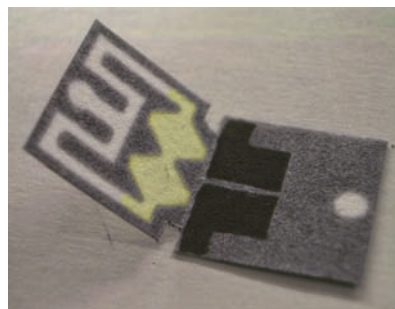
### Selbstorganisation

M. Wang, A. R. Mohebbi, Y. Sun, F. Wudl\* **7026 – 7030**

Ribbons, Vesicles, and Baskets: Supramolecular Assembly of a Coil-Plate-Coil Emeraldicene Derivative



**Paper-Biosensoren:** Ein Origami-Sensor kann auf ein Blatt Papier gedruckt, zu einer dreidimensionalen Fluidikeinheit gefaltet und durch thermisches Laminieren versiegelt werden. Das im Kanal eingeschlossene Aptamer bindet einen Analyt und setzt ein Enzym frei, wodurch ein Signal erzeugt wird, das mit einem Digitalmultimeter detektiert werden kann.



### Biosensoren

H. Liu, Y. Xiang, Y. Lu, R. M. Crooks\* **7031 – 7034**

Aptamer-Based Origami Paper Analytical Device for Electrochemical Detection of Adenosine



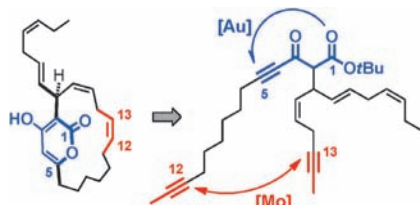


## Naturstoffsynthese

W. Chaładaj, M. Corbet,  
A. Fürstner\* 7035 – 7039



Total Synthesis of Neurymenolide A  
Based on a Gold-Catalyzed Synthesis  
of 4-Hydroxy-2-pyrones



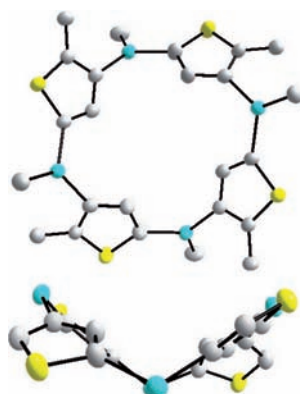
**Mit viel Gefühl:** Zur selektiven Synthese des ungewöhnlich empfindlichen  $\alpha$ -Pyrone-Cyclophans Neurymenolid A müssen die gewählten Katalysatoren zwischen sechs verschiedenen ungesättigten Gruppen unterscheiden können, ohne die Anordnung der methylenverknüpften  $\pi$ -Systeme zu verändern. Die Kombination aus einer neuen goldkatalysierten Pyronsynthese und einer molybdänkatalysierten Ringschluss-Alkinmetathese war dieser Herausforderung gewachsen.

## Supramolekulare Metallocyclen

L. Balloch, J. A. Garden, A. R. Kennedy,  
R. E. Mulvey,\* T. Rantanen,  
S. D. Robertson,  
V. Snieckus 7040 – 7043



Dizincation of a 2-Substituted Thiophene:  
Constructing a Cage with a [16]Crown-4  
Zincocyclic Core



**Metalldetektor:** Ein schalenförmiges Nanomolekül (siehe Bild; S gelb, C grau, Zn blau), das einen ungewöhnlichen 16-atomigen  $[\text{ZnC}_3]_4$ -Ring in Form einer „Antikrone“ enthält, wurde durch die Isolierung einer dizinkierten 2-substituierten Thiophen-Zwischenstufe gefunden. Im Zuge üblicher Tandemfunktionalisierungsmethoden wäre diese Spezies unentdeckt geblieben.

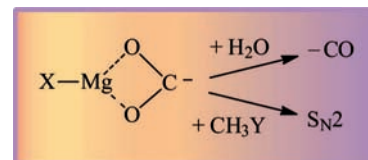
## Reaktionszwischenstufen

H. Dossmann (Soldi-Lose), C. Afonso,  
D. Lesage, J.-C. Tabet,  
E. Uggerud\* 7044 – 7047



Formation and Characterization of  
Gaseous Adducts of Carbon Dioxide to  
Magnesium,  $(\text{CO}_2)\text{MgX}^-$  ( $\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}, \text{Br}$ )

**Doppelte Fixierung:** Der Magnesiumkomplex  $\text{XMg}(\eta^2\text{-O}_2\text{C})^-$  mit reduziertem  $\text{CO}_2$  wurde in der Gasphase untersucht. Bei Reaktion mit Wasser wird  $\text{CO}$  abgespalten und bei Umsetzung mit Alkylhalogeniden  $\text{CH}_3\text{X}$  addiert. Letztere Reaktion verdeutlicht den nucleophilen Charakter des Kohlenstoffatoms in  $\text{XMg}(\eta^2\text{-O}_2\text{C})^-$  für  $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktionen.

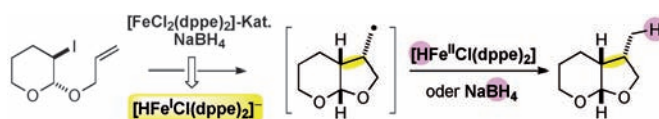


## Eisen-Katalyse

A. Ekomié, G. Lefèvre, L. Fensterbank,\*  
E. Lacôte, M. Malacria, C. Ollivier,\*  
A. Jutand\* 7048 – 7052



Iron-Catalyzed Reductive Radical  
Cyclization of Organic Halides in the  
Presence of  $\text{NaBH}_4$ : Evidence of an Active  
Hydrido Iron(I) Catalyst

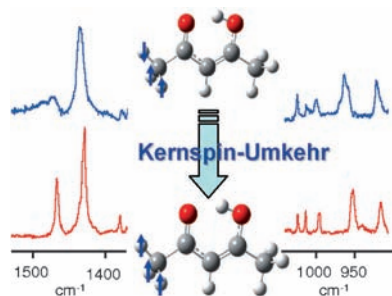


**Aus Eisen gemacht:** Eisen(II)-Komplexe wie  $\text{FeCl}_2$  und  $[\text{FeCl}_2(\text{dppe})_2]$  ( $\text{dppe} = 1,2$ -Bis(diphenylphosphanyl)ethan) sind effiziente Prækatalysatoren für die radikalische Cyclisierung von ungesättigten Iodiden und Bromiden in der Gegenwart

von  $\text{NaBH}_4$  (siehe Schema). Cyclovoltammetriemessungen lassen vermuten, dass die Reaktion über einen radikalischen Mechanismus mit einer anionischen Hydrido-Eisen(I)-Spezies als Schlüsselintermediat verläuft.



**Acetylaceton** ist ein bemerkenswertes Beispiel für ein Molekül, in dem Bewegungen mit großer Amplitude gekoppelt sind (Methylgruppentorsion und intramolekulare Wasserstoffbrücken). Für die Untersuchung des Protonentunnels wurde dieses Molekül in festem Parawasserstoff isoliert. Eine beobachtete Kernspin-Umkehr in den Methylgruppen belegt in Kombination mit IR-Spektren die Kopplung zwischen hochfrequenten Moden und Bewegungen mit großer Amplitude.



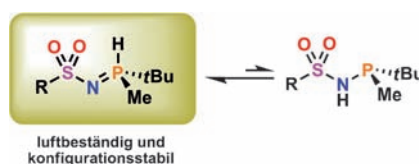
## Moleküldynamik

R. R. Lozada-Garcia, J. Ceponkus, M. Chevalier, W. Chin, J.-M. Mestdagh, C. Crépin\* **7053 – 7056**

Nuclear Spin Conversion to Probe the Methyl Rotation Effect on Hydrogen-Bond and Vibrational Dynamics



**P-stereogene sekundäre Iminophosphorane** (SIPs) mit einer Sulfonylgruppe am Stickstoffatom wurden entwickelt. In Gegenwart einer Rhodiumquelle wird das Gleichgewicht vom ansonsten bevorzugten PH-Tautomer hin zum P<sup>III</sup>-Tautomer verschoben, sodass der SIP-Ligand über das P- und ein O-Atom koordinieren kann. Die resultierenden Rh-Komplexe vermitteln die [2+2+2]-Cycloaddition von Endiinen mit endständigen Alkinen.



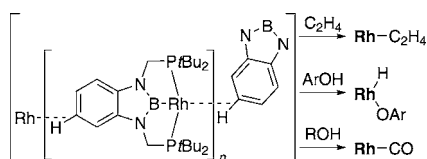
## Phosphorliganden

T. León, M. Parera, A. Roglans, A. Riera,\* X. Verdager\* **7057 – 7061**

P-Stereogenic Secondary Iminophosphorane Ligands and Their Rhodium(I) Complexes: Taking Advantage of NH/PH Tautomerism



Titelbild



**Komplexe ohne Ende:** Ein hoch reaktiver quadratisch-planarer Rhodiumkomplex mit 16 Valenzelektronen wurde isoliert. Durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Rhodium und der C-H-Bindung eines weiteren Moleküls, das als vierter Ligand bindet, entstehen kontinuierliche Festkörperstrukturen. Die oxidative Addition der O-H-Bindung von Phenol oder eines primären Alkylalkohols ergibt den entsprechenden Hydrido(phenoxido)-rhodium(III)- bzw. Carbonylrhodium(I)-Komplex.

## Rhodiumchemie

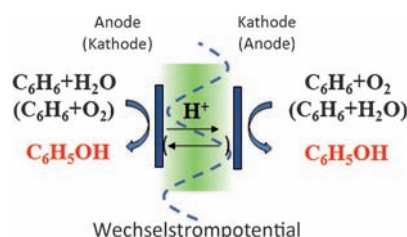
M. Hasegawa, Y. Segawa, M. Yamashita,\* K. Nozaki\* **7062 – 7066**

Isolation of a PBP-Pincer Rhodium Complex Stabilized by an Intermolecular C-H  $\sigma$  Coordination as the Fourth Ligand



## Es funktioniert in beide Richtungen:

Phenol wurde sowohl durch anodische als auch durch kathodische Benzoloxidation an der  $V_xO_y\text{-Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{P}_2\text{O}_7$ -Elektrode einer elektrochemischen Zelle erhalten, was die Verwendung der Wechselstromelektrolyse zur Phenolproduktion ermöglicht. Mit dieser Elektrolyse wird Phenol effizienter und selektiver erhalten als durch Gleichstromelektrolyse.



## Phenolsynthese

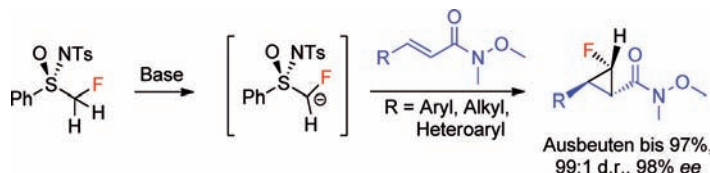
B. Lee, H. Naito, M. Nagao, T. Hibino\* **7067 – 7071**

Alternating-Current Electrolysis for the Production of Phenol from Benzene



## Cyclopropanierungen

X. Shen, W. Zhang, L. Zhang, T. Luo,  
X. Wan, Y. Gu, J. Hu\* — 7072–7076



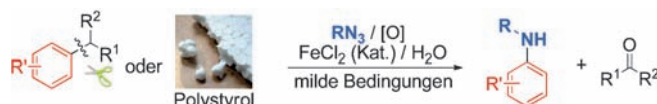
Enantioselective Synthesis of  
Cyclopropanes That Contain Fluorinated  
Tertiary Stereogenic Carbon Centers:  
A Chiral  $\alpha$ -Fluoro Carbanion Strategy

**Ein fluoriertes Sulfoximin** (siehe Schema; Ts = *p*-Toluolsulfonyl) wurde synthetisiert und als erstes chirales Fluormethylenierungsreagens eingesetzt, um Cyclopropane mit fluorsubstituierten tertiären

Kohlenstoff-Stereozentren in guten Ausbeuten und Diastereoselektivitäten sowie mit ausgezeichneten Enantioselektivitäten zu erhalten.

## C-C-Bindungsspaltung

C. Qin, T. Shen, C. Tang,  
N. Jiao\* — 7077–7081



$\text{FeCl}_2$ -Promoted Cleavage of the  
Unactivated C–C Bond of Alkylarenes and  
Polystyrene: Direct Synthesis of  
Arylamines

**Mit Eisen zum Amin:** Eine effiziente Strategie zur Einführung von Stickstoffgruppen unter C-C-Bindungsspaltung führt auf direktem Weg zu Arylaminen. Verschiedene Alkylazide und Alkylarene,

wie etwa auch das industriell produzierte Cumol, können umgesetzt werden. Außerdem stellt die Methode eine mögliche Strategie zum Abbau von Polystyrol dar.

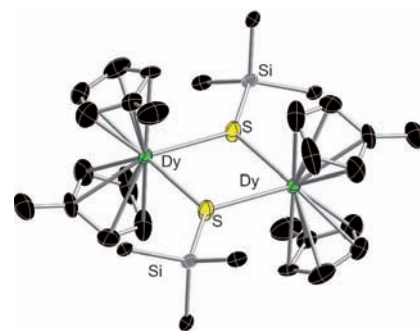
## Einzelmolekülmagnete

F. Tuna, C. A. Smith, M. Bodensteiner,  
L. Ungur, L. F. Chibotaru, E. J. L. McInnes,  
R. E. P. Winpenny, D. Collison,\*  
R. A. Layfield\* — 7082–7086



A High Anisotropy Barrier in a Sulfur-  
Bridged Organodysprosium Single-  
Molecule Magnet

**Die schwefelverbrückten Dimere**  $[\{\text{Cp}'_2\text{Ln}(\mu\text{-SSiPh}_3)\}_2]$  (Ln = Gd (**1**), Dy (**2**);  $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$ ) wurden durch Transmetallierung von  $[\text{Cp}'_3\text{Ln}]$  mit  $\text{Ph}_3\text{SiSLi}$  synthetisiert. Verbindung **2** ist ein Einzelmolekülmagnet mit langsamer Relaxation der Magnetisierung bis hinauf zu 40 K und einer Anisotropiebarriere von  $U_{\text{eff}} = 133 \text{ cm}^{-1}$ . Ab-initio-Rechnungen geben Einblicke in die Eigenschaften von **2** und ähnlichen Einzelmolekülmagneten.

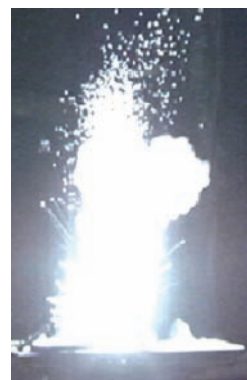


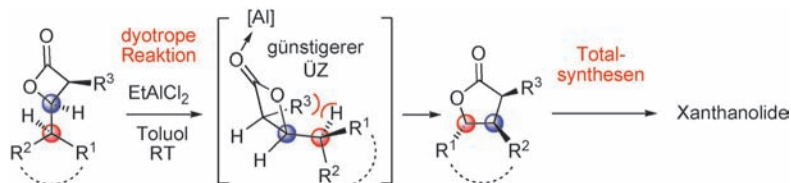
## Energetische Materialien

J. D. Moretti,\* J. J. Sabatini,\*  
G. Chen — 7087–7089

Periodate Salts as Pyrotechnic Oxidizers:  
Development of Barium- and Perchlorate-  
Free Incendiary Formulations

**Periodat lässt es krachen:** In Barium- und Perchlorat-freien Formulierungen, die beständig gegen verschiedene Zündungsstimuli sind, erwiesen sich  $\text{KIO}_4$  und  $\text{NaIO}_4$  als ausgezeichnete pyrotechnische Oxidationsmittel. Den Periodatsalzen steht wegen ihrer geringen Hygroskopie und hohen chemischen Reaktivität ein weites Feld an militärischen und zivilen Feuerwerksanwendungen offen.





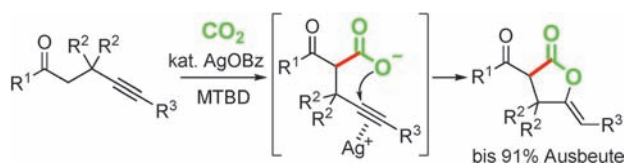
**Tauschgeschäft:** Eine skalierbare, atom-ökonomische, enantio- und diastereo-selektive Synthese von trisubstituierten  $\gamma$ -Butyrolactonen, bei der *cis*- $\beta$ -Lactone eine dyotrope Umlagerung vom Wagner-

Meerwein-Typ eingehen (siehe Schema), ermöglichte auch effiziente und schutzgruppenfreie formale Synthesen und Totalsynthesen vieler Xanthanolid-Naturstoffe.

### Naturstoffsynthese

W. Ren, Y. Bian, Z. Zhang, H. Shang, P. Zhang, Y. Chen, Z. Yang,\* T. Luo,\* Y. Tang\* **7090–7094**

Enantioselective and Collective Syntheses of Xanthanolides Involving a Controllable Dyotropic Rearrangement of *cis*- $\beta$ -Lactones



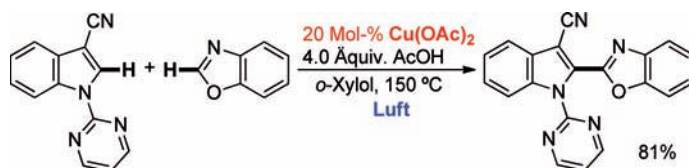
**Ein katalytisches System** aus Silberbenzoat und 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-en (MTBD) katalysiert die Reaktion von Kohlendioxid mit verschiedenen alkinsubstituierten Ketonen (siehe

Schema). Die Synthese liefert die entsprechenden  $\gamma$ -Lactone unter milden Bedingungen in guten bis hohen Ausbeuten.

### Silberkatalyse

S. Kikuchi, K. Sekine, T. Ishida, T. Yamada\* **7095–7098**

C–C Bond Formation with Carbon Dioxide Promoted by a Silver Catalyst



**Eine neue Bronzezeit:** Die beschriebene kupfervermittelte Kreuzkupplung mit doppelter C–H-Aktivierung bietet Zugang zu präparativ wertvollen indolhaltigen Biheteroarylen. Die leicht anzubringende

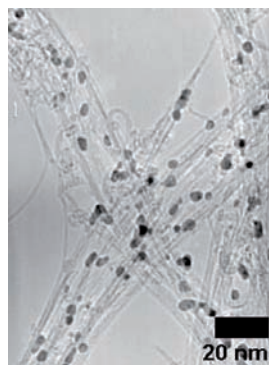
und abspaltbare 2-Pyrimidyl-Gruppe dient als dirigierende Gruppe. Bei der katalytischen Variante wird als ideales Cooxidans atmosphärischer Sauerstoff verwendet (siehe Schema).

### Synthesemethoden

M. Nishino, K. Hirano,\* T. Satoh, M. Miura\* **7099–7103**

Copper-Mediated and Copper-Catalyzed Cross-Coupling of Indoles and 1,3-Azoles: Double C–H Activation

**Tanz auf dem Vulkan:** Funktionelle Gruppen auf einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNTs) können die Aktivität eines Edelmetalls für die Oxidation von Ameisensäure deutlich beeinflussen. So verdoppeln Phenolatgruppen die Aktivität von 20% Pd gegenüber unmodifizierten SWNTs. Dieser Katalysator ist 14-mal aktiver als der kommerzielle Katalysator aus 10% Pd auf Vulcan.



### Brennstoffzellen-Katalysatoren

P. Luksirikul, K. Tedsree, M. G. Moloney, M. L. H. Green, S. C. E. Tsang\* **7104–7107**

Electron Promotion by Surface Functional Groups of Single Wall Carbon Nanotubes to Overlying Metal Particles in a Fuel-Cell Catalyst



**Elektrochemische Bildgebung**

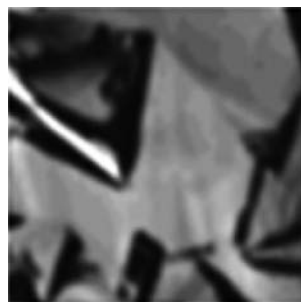
H. V. Patten, K. E. Meadows, L. A. Hutton,  
J. G. Iacobini, D. Battistel, K. McKelvey,  
A. W. Colburn, M. E. Newton,  
J. V. Macpherson,\*  
P. R. Unwin\* \_\_\_\_\_ **7108–7112**



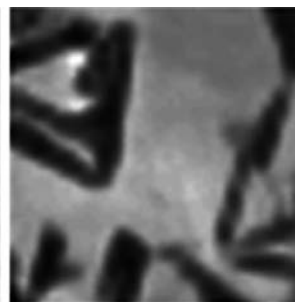
Electrochemical Mapping Reveals Direct  
Correlation between Heterogeneous  
Electron-Transfer Kinetics and Local  
Density of States in Diamond Electrodes



**Innen-Rücktitelbild**



Dotierungsdichte



Kinetik

**Leitfähige Kohlenstoffmaterialien:** Eine Kombination von Mikroskopietechniken zeigt, dass die lokalen heterogenen Elektronentransferraten leitfähiger Diamant-Elektroden mit der lokalen Dichte elektronischer Zustände korrelieren. Dieses

Elektroaktivitätsmodell ist für die Entwicklung von elektrochemischen Methoden basierend auf leitfähigem Diamant bedeutsam und zeigt den Einfluss der Elektrodenstruktur auf die elektrochemische Kinetik (siehe Bild).

DOI: 10.1002/ange.201204233

# 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 hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

„Die rastlosen Fortschritte, die auf allen Teilgebieten der Chemie in den letzten Jahren erzielt worden sind ...“ – mit diesen Worten beginnt ein Text über den ersten Fortbildungskurs in der Nahrungsmittelchemie! Wenn die Fortschritte damals schon rastlos waren, was sind sie wohl dann heute?

Schon vor 100 Jahren machte man sich Sorgen um die *ökonomische Verwendung der natürlichen Brennstoffe angesichts der drohenden Gefahr ihrer Erschöpfung*, wie Arthur Fürth in seinem dreiteiligen Beitrag (Hefte 26–28) *Leuchtgas, Kokerei, Generatorgas im Jahre 1911* feststellt, in dem er technische Fortschritte in den zugehörigen Industrien zusammenfasst.

[Lesen Sie mehr in Heft 27/1912](#)

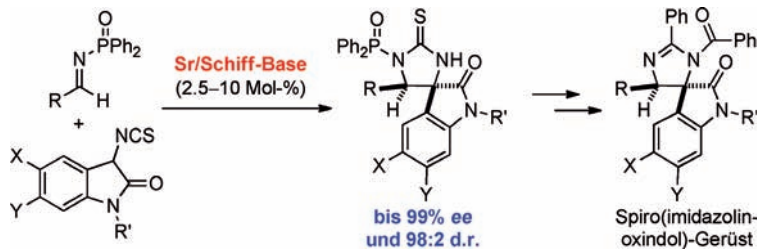
**N**achhaltige Chemie vor 100 Jahren: Cellobiose- und Dextrinacetate als Produkte der Acetolyse von Cellulose sind das Thema des Beitrags von Friedrich Klein von der Technischen Hochschule zu Hannover. Er beschreibt seine Suche nach den optimalen Reaktionsbedingungen ebenso wie seine Versuche, die Begleitprodukte zu identifizieren und Erklärungen für unterschiedliche Reaktionsverläufe zu finden.

Ludwig Krieger setzt sich mit den Problemen der „Arzneimittelschwemme“, des Übergangs vom selbst formulierenden zum Fertigmedikamente verkauften Apotheker und der „Saturation“ der Ärzteschaft mit den Werbemaßnahmen der Firmen auseinander. Seine Schlusssätze lauten: *Vermindern sich so*

*die Aussichten auf die weitere Erhaltung der vielleicht zu sehr umbuhnten Gunst der Ärzte für die einen rein wissenschaftlichen Charakter tragenden pharmazeutischen Spezialpräparate ..., dann wird die ... Industrie ihr ... Interesse weniger den seriösen ... medizinischen Zubereitungen zuwenden dürfen, sondern eine auf breiterer Grundlage aufgebaute Propaganda für populäre Arzneispezialitäten, die sich direkt an das große Laienpublikum wendet, entfalten müssen. Ob eine derartige Wirkung ... für den Ärztestand ersprießlich sein wird, mag billig bezweifelt werden.*

[Lesen Sie mehr in Heft 28/1912](#)





### Asymmetrische Katalyse

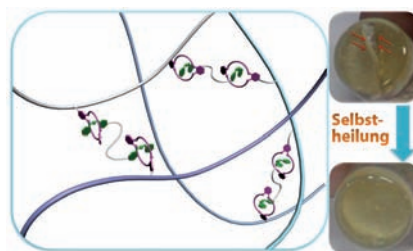
S. Kato, T. Yoshino, M. Shibasaki, M. Kanai,\* S. Matsunaga\* — 7113–7116

Catalytic Asymmetric Synthesis of Spirooxindoles by a Mannich-Type Reaction of Isothiocyanato Oxindoles

**Einfacher Zugang:** Ein Strontium/Schiff-Base-Komplex als Katalysator der Titelreaktion ermöglichte einen einfachen Zugang zu enantiomerenangereicherten

Spiro[imidazolidin-4,3'-oxindolen] sowie – über eine zweistufige Umwandlung ausgehend vom Mannich-Addukt – zu einem Spiro[imidazolidin-4,3'-oxindol].

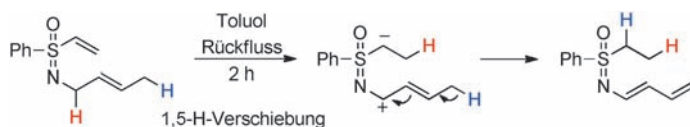
**Automatische Reparatur:** Ein Polymer mit Dibenzo[24]Krone-8-Einheiten (violett im Bild) als Seitenarmen wurde durch zwei Bisammoniumsalze (grün) unter Nutzung von Wirt-Gast-Wechselwirkungen zu supramolekularen Gelen verknüpft. Beide Gele sind Materialien, die auf externe Auslöser reagieren, hier auf Änderungen des pH-Wertes, und sind zudem selbstheilend, wie für das Auge sichtbar ist und mit Rheologie-Messungen gezeigt wurde.



### Supramolekulare Chemie

M. Zhang, D. Xu, X. Yan, J. Chen, S. Dong, B. Zheng, F. Huang\* — 7117–7121

Self-Healing Supramolecular Gels Formed by Crown Ether Based Host–Guest Interactions



**Intramolekulare Redoxreaktion:** Das Erhitzen von *N*-Alkyl-, *N*-Allyl- und *N*-Benzyl-substituierten *S*-Alkenylsulfoximinen führt unter bestimmten Bedingungen zur Bildung von *NH*-*S*-Alkylsulfoximinen. Die intramolekulare Redoxreaktion umfasst einen Hydridtransfer, der

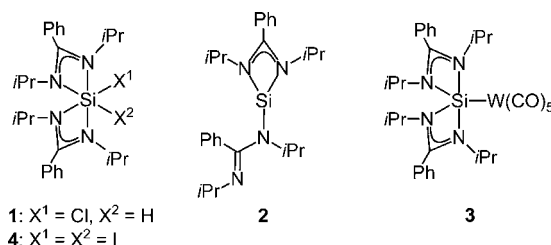
durch einen 6-*endo*-trig-Prozess erfolgt. Die Intermediate der Reaktion können außerdem einen Zugang zu vier- und sechsgliedrigen heterocyclischen Ringen sowie einer neuen Klasse chiraler Diene eröffnen.

### Wasserstofftransfer

X. Gao, V. Gaddam, E. Altenhofer, R. R. Tata, Z. Cai, N. Yongpruksa, A. K. Garimallaprabhakaran, M. Harmata\* — 7122–7125

C–H Activation in *S*-Alkenyl Sulfoximinates: An Endo 1,5-Hydrogen Migration

Innentitelbild



**Die reduktive Eliminierung von HCl** aus dem λ<sup>6</sup>-Silicium(IV)-Komplex **1** führt zur λ<sup>3</sup>-Silicium(II)-Spezies **2**, einem neuen Typ von donorstabilisiertem Silylen. Die

Reaktionen von **2** mit [W(CO)<sub>6</sub>] oder I<sub>2</sub> ergeben den λ<sup>5</sup>-Silicium(II)-Komplex **3** bzw. den λ<sup>6</sup>-Silicium(IV)-Komplex **4**.

### Siliciumchemie

K. Junold, J. A. Baus, C. Burschka, R. Tacke\* — 7126–7129

Bis[*N,N'*-diisopropylbenzamidinato(–)]-silicon(II): A Silicon(II) Compound with Both a Bidentate and a Monodentate Amidinato Ligand

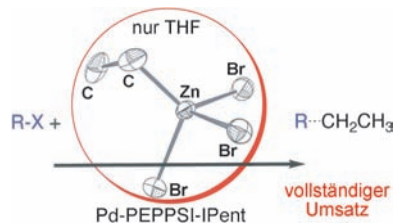
## Zinkate

L. C. McCann, H. N. Hunter,  
J. A. C. Clyburne,  
M. G. Organ\* 7130–7133



Higher-Order Zincates as  
Transmetalators in Alkyl–Alkyl Negishi  
Cross-Coupling

**Negishi-Kupplung revidiert:** Alkylzinkate höherer Ordnung wurden in Negishi-Kupplungen mit Alkylbromiden eingesetzt, und es gelang erstmals eine Kupplung in reinem THF, d.h. ohne Salz-Additive oder ein stark dielektrisches Cosolvens. Dies weist darauf hin, dass es die Zinkate höherer Ordnung sind, die die Transmetallierung mit Pd eingehen, und nicht irgendeine der anderen im Schlenk-Gleichgewicht vorliegenden Spezies.

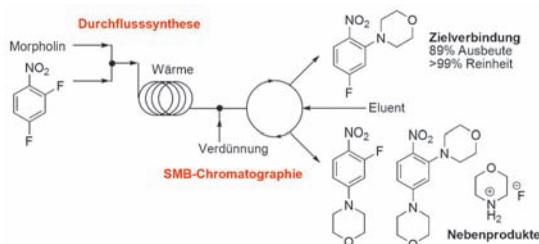


## Durchflusschemie

A. G. O'Brien, Z. Horváth, F. Lévesque,  
J. W. Lee, A. Seidel-Morgenstern,  
P. H. Seeberger\* 7134–7137



Kontinuierliche Synthese und  
Aufreinigung durch direkte Kopplung  
eines Durchflussreaktors mit „Simulated-  
Moving-Bed“-Chromatographie



**Kontinuierliche Synthese trifft auf kontinuierliche Aufreinigung,** um reine Produkte aus Reaktionsmischungen zu isolieren. Durch Koppeln eines Flussreaktors mit einem Chromatographiemodul kann

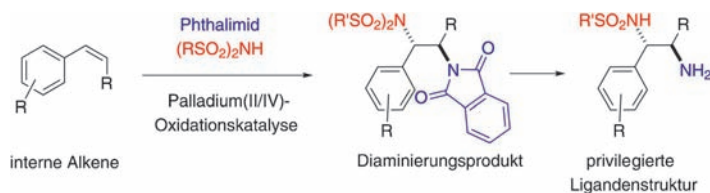
in der nucleophilen aromatischen Substitution von 2,4-Difluornitrobenzol mit Morpholin als Beispielreaktion ein Monosubstitutionsprodukt kontinuierlich und in reiner Form produziert werden.

## Palladium-Katalyse

C. Martínez, K. Muñiz\* 7138–7141



Palladium-katalysierte vicinale  
Difunktionalisierung von internen  
Alkenen zur diastereoselektiven  
Diaminsynthese



**Interne Angelegenheit:** Die erste allgemeingültige Palladium-Katalyse zur intermolekularen oxidativen Difunktionalisierung von internen Alkenen verwendet unterschiedliche Stickstoffquellen, die

regio- und diastereoselektiv an das Alken addiert werden (siehe Schema). Die so erhaltenen Diamine können direkt in ein bekanntes Ligandenmotiv überführt werden.

## Proteomik



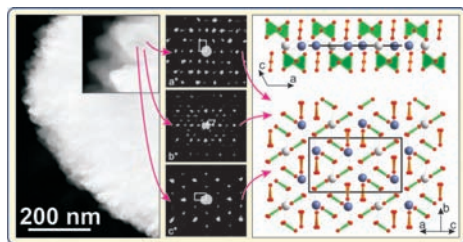
J. M. Krysiak, J. Kreuzer, P. Macheroux,  
A. Hermetter, S. A. Sieber,\*  
R. Breinbauer\* 7142–7147



Aktivitätsbasierte Sondenmoleküle  
zur Untersuchung der Aktivität  
Flavin-abhängiger Oxidasen und  
zum Zielprotein-Profilung von  
Monoaminoxidase-Inhibitoren

**Profil zeigen:** Neuartige aktivitätsbasierte Sonden wurden entwickelt, die selektiv Monoaminoxidasen A und B in lebenden Zellen markieren. Mit diesen Sonden konnte gezeigt werden, dass der gegen Parkinson eingesetzte MAO-Inhibitor Deprenyl trotz seines kovalenten Wirkmechanismus eine einzigartige Proteinspezifität aufweist.





„Das Mineral Vaterit ist Gegenstand umfangreicher Diskussionen“ ist eine typische Aussage, wie man sie in Lehrbüchern zur anorganischen Chemie findet. Das Polymorph des Calciumcarbonats hat eine Schlüsselrolle in Verwitterungs- und Bio-mineralisationsprozessen, liegt jedoch

stets in für die Strukturaufklärung nicht geeigneten verwachsenen Nanokristallen vor. Nun gelang die Strukturaufklärung von Vaterit anhand eines nicht einmal 50 nm großen Kristalls mithilfe der Elektronenbeugungstomographie.

### Struktur von Vaterit

E. Mugnaioli, I. Andrusenko, T. Schüler, N. Loges, R. E. Dinnebier, M. Panthöfer, W. Tremel,\* U. Kolb\* — 7148–7152

Ab-initio-Strukturbestimmung von Vaterit mit automatischer Beugungstomographie



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.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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



## Wer? Was? Wo?

### Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

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 Schwesterzeitschriften der *Angewandten* — 6920–6922

Vorschau — 7154

## Angewandte Ergänzung

Während der Arbeiten an diesem Projekt berichtete ein Team unter der Leitung von Z. Li, P. Conti und F. Gabbai über einen alternativen Ansatz für [ $^{18}\text{F}$ ]-BODIPY-Farbstoffe.<sup>[1]</sup> In dieser Veröffentlichung demonstrierten die Autoren außerdem die Anwendung dieser radioaktiv markierten Farbstoffe in der dualen Positronenemissionstomographie/Fluoreszenzbildgebung.

Synthesis of [ $^{18}\text{F}$ ]BODIPY: Bifunctional Reporter for Hybrid Optical/Positron Emission Tomography Imaging

J. A. Hendricks, E. J. Keliher, D. Wan, S. A. Hilderbrand, R. Weissleder,\* R. Mazitschek\* — 4681–4684

*Angew. Chem.* **2012**, 124

DOI: 10.1002/ange.201107957

[1] Z. Li, T.-P. Lin, S. Liu, C.-W. Huang, T. W. Hudnall, F. P. Gabbai, P. S. Conti, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 9324–9326