

## Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

9342 – 9345

## Autoren-Profil



„Nach was ich in einer Publikation als erstes schaue, ist eine denkwürdige Entdeckung, die zu einer neuen Idee führt.  
Das Wichtigste, was ich von meinen Eltern gelernt habe, ist beständig für seine Ziele zu arbeiten und das Leben zu genießen (egal was passiert) ...“  
Dies und mehr von und über Kendall N. Houk finden Sie auf Seite 9346.

Kendall N. Houk \_\_\_\_\_ 9346 – 9347

## Nachrichten

Preise der Royal Society  
of Chemistry \_\_\_\_\_ 9348 – 9349



D. W. Stephan



D. S. Wright



J. L. Atwood



F. G. N. Cloke



S. C. E. Tsang



J.-M. Lehn



C. J. Moody



R. K. O'Reilly



R. J. K. Taylor



T. J. Colacot

## Nachrufe



Rolf Appel, Emeritus der Universität Bonn und Pionier der Organophosphorchemie sowie Namensgeber der Appel-Reaktion zur Überführung von Alkoholen in die entsprechenden Alkylhalogenide mithilfe von  $\text{PPh}_3$  und einem Tetrahalogenomethan, ist am 30. Januar 2012 verstorben.

Rolf Appel (1921–2012)

E. Niecke,\* A. C. Filippou\* \_\_\_\_\_ 9350

## Bücher

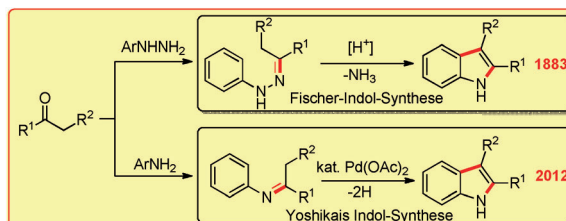
- Proton-Coupled Electron Transfer      Sebastião Formosinho, Mónica Barroso      *rezensiert von A. Aukauloo* \_\_\_\_\_ **9351**
- X-ray Photoelectron Spectroscopy      Paul van der Heide      *rezensiert von A. Knop-Gericke* \_\_\_\_\_ **9352**

## Highlights

### Indol-Synthese

Z. Shi, F. Glorius\* \_\_\_\_\_ **9354 – 9356**

Effiziente und vielseitige Indol-Synthese aus Enaminen und Iminen mithilfe dehydrierender Kreuzkupplung



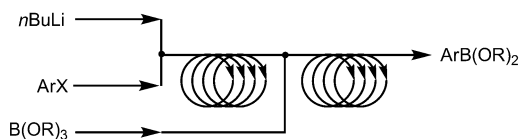
**Wie die Fischer!** Eine effiziente Pd-katalysierte Indol-Synthese verläuft unter intramolekularer dehydrierender Kreuzkupplung von *N*-Aryliminen und milden Bedingungen mit molekularem Sauerstoff als alleinigem Oxidans. Sie nutzt Aniline

und Ketone als Startmaterialien (und damit den gleichen retrosynthetischen Schnitt wie die Fischer-Indol-Synthese) und dürfte eine verbreitete Route zur Indol-Synthese werden.

### Praktikable Lithierungen

A. A. Desai\* \_\_\_\_\_ **9357 – 9359**

Überwindung der Limitierungen für die Lithiierung von Organoborverbindungen durch kontinuierliche Prozessführung



**Was für ein Prozess!** Die hier vorgestellten Arbeiten belegen die prinzipielle Möglichkeit, die Lithiierung zur Synthese von

Organoborverbindungen kontinuierlich durchzuführen (siehe Schema).

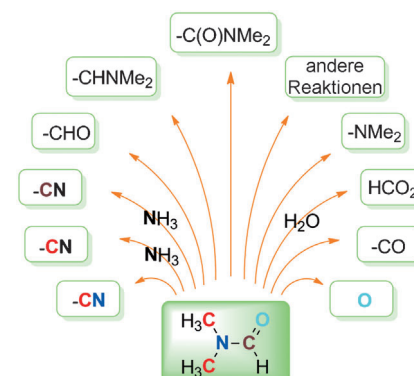
## Kurzaufsätze

### Heterocyclen

S. Ding, N. Jiao\* \_\_\_\_\_ **9360 – 9371**

*N,N*-Dimethylformamid: ein vielseitiger Baustein für die Synthese

**Eierlegende Wollmilchsau:** *N,N*-Dimethylformamid (DMF) ist nicht nur ein effizientes polares Lösungsmittel, es kann auch eine Reihe von Gruppen wie CHO, CHNMe<sub>2</sub>, C(O)NMe<sub>2</sub> oder NMe<sub>2</sub> für chemische Reaktionen zur Verfügung stellen (siehe Schema). In diesem Kurzaufsatz werden neue Entwicklungen zur Verwendung von DMF als Reaktant vorgestellt.

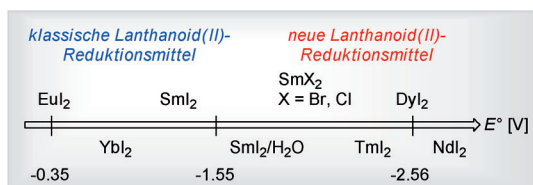


## Aufsätze

### Reduktive Kupplung

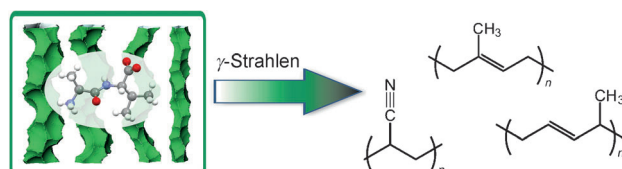
M. Szostak, D. J. Procter\* — 9372–9390

Jenseits von Samariumdiodid:  
Perspektiven für Lanthanoid(II)-  
vermittelte Reduktionen



**Nimm II:** Auf zweiwertigen Lanthanoiden basierende Elektronentransferreagentien jenseits des klassischen Samarium(II)-iodids ( $\text{SmI}_2$ , Kagansches Reagens) erhalten zunehmend Aufmerksamkeit als

neue Hilfsmittel bei der Übertragung von Elektronen und dem leistungsfähigen und präzisen Dirigieren radikalischer Reaktionsprozesse (siehe Schema).



**Kanalisation einer Polymerisation:** Dipeptidkristalle wurden als „Reaktoren“ für Polymerisationen verwendet. Die Monomere werden in den porösen Kristallen absorbiert, und anschließende  $\gamma$ -Bestrahlung erzeugt Polymere mit hohen

Molekulargewichten. Die Kristallkanäle bewirken einen stereoselektiven Reaktionsverlauf, der 1,4-*trans*-Polydiene und isotaktisches Polyacrylnitril mit entsprechender Fasermorphologie liefert (siehe Schema).

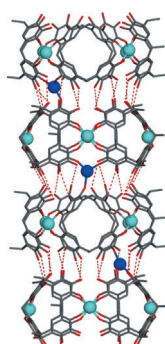
## Zuschriften

### Polymerisationen in Biozeolithen

G. Distefano, A. Comotti, S. Bracco,  
M. Beretta, P. Sozzani\* — 9392–9396

Porous Dipeptide Crystals as  
Polymerization Nanoreactors

Frontispiz



**Metallhaltige Röhren:** Die Strukturen mehrerer Eisen-haltiger C-Methylpyrogallol[4]aren ( $\text{PgC}_1$ )-Nanoaggregate wurden in fester Phase und in Lösung untersucht. Die Aggregate haben eine röhrenförmige Architektur mit Eisen als Gerüstbestandteil (siehe Bild; grau C, rot O, türkis/blau Fe), und magnetische Analysen weisen auf eine gekippte oder spiralförmige Anordnung der Eisenzentren hin.

### Röhrenförmige Aggregate

H. Kumari, S. R. Kline,\* C. L. Dennis,\*  
A. V. Mossine, R. L. Paul, C. A. Deakne,\*  
J. L. Atwood\* — 9397–9400

Solution-Phase and Magnetic Approach  
towards Understanding Iron Gall Ink-like  
Nanoassemblies

Titelbild



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  
Schirmacher  
(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



**Gut beschirmte MOFs:** Eine neue Serie von hydrophoben isorectikulären porösen Zirkoniumoxid-Dicarboxylat-MOFs wurde entwickelt (siehe Bild, Zr blaue Polyeder, O rot, C schwarz). Die Materialien zeichnen sich durch ein eindimensionales Porensystem, eine seltene Kombination von Lewis-Acidität und hydrophobem Charakter sowie eine höhere hydrothermische und mechanische Stabilität als ihre polymorphen UiO-MOF-Gegenstücke aus.

### Metall-organische Gerüste

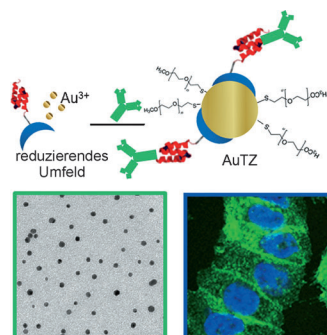
V. Guillerm, F. Ragon, M. Dan-Hardi, T. Devic, M. Vishnuvarthan, B. Campo, A. Vimont, G. Clet, Q. Yang, G. Maurin, G. Férey, A. Vittadini, S. Gross, C. Serre\* — 9401–9405

A Series of Isoreticular, Highly Stable, Porous Zirconium Oxide Based Metal–Organic Frameworks



Innentitelbild

**Alles hängt irgendwie zusammen:** Eine kleine Variante von Protein A (rot im Bild) wurde als Templat für die Synthese und Biofunktionalisierung von Goldnanopartikeln (AuNPs) genutzt. Die funktionalisierten AuNPs konnten in definierter Orientierung an Antikörper (grün, Trastuzumab; TZ) binden, was sie für eine selektive Zellmarkierung aufgrund spezifischer Erkennungsprozesse mit Membranrezeptoren interessant macht.



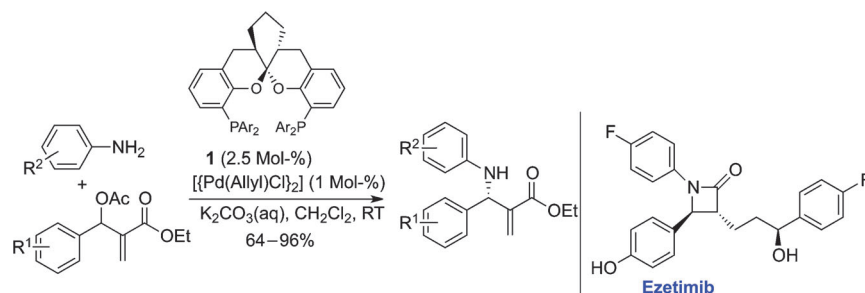
### Goldnanopartikel

M. Colombo, S. Mazzucchelli, V. Collico, S. Avvakumova, L. Pandolfi, F. Corsi, F. Porta,\* D. Prosperi\* — 9406–9409

Protein-Assisted One-Pot Synthesis and Biofunctionalization of Spherical Gold Nanoparticles for Selective Targeting of Cancer Cells



Rücktitelbild



**Rückgrat zeigen:** Das Spiroketal-Rückgrat des Diphosphan-Liganden **1** gewährleistet gute Regio- und Enantioselektivitäten in der Palladium-katalysierten asymmetrischen allylischen Aminierung von racemischen Morita-Baylis-Hillman-Addukten

mit aromatischen Aminen. Die Methode bietet eine einfache und effiziente Synthese von Vorstufen für optisch aktive  $\beta$ -Lactame, einschließlich des Cholesterinsenkens Ezetimib.

### Asymmetrische Katalyse

X. M. Wang, F. Y. Meng, Y. Wang, Z. Han, Y. J. Chen, L. Liu,\* Z. Wang,\* K. Ding\* — 9410–9416

Aromatic Spiroketal Bisphosphine Ligands: Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Amination of Racemic Morita–Baylis–Hillman Adducts

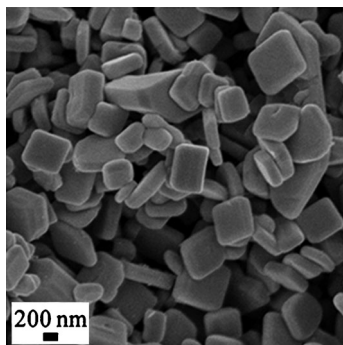


### Ferroelektrische Nanoplättchen

C. Y. Chao, Z. H. Ren,\* Y. H. Zhu, Z. Xiao,  
Z. Y. Liu, G. Xu, J. Q. Mai, X. Li, G. Shen,  
G. R. Han\* 9417–9421



Self-Templated Synthesis of Single-Crystal  
and Single-Domain Ferroelectric  
Nanoplates



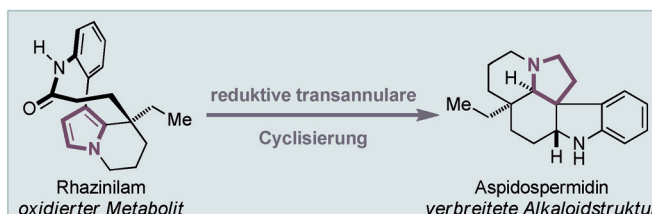
**Freistehende** einkristalline  $\text{PbTiO}_3$ -Nanoplättchen (siehe Bild) wurden durch einfache Hydrothermalsynthese hergestellt. Für die Bildung der Nanoplättchen wird ein „selbsttemplatiertes“ Kristallwachstum postuliert. Sie weisen ferroelektrische einkristalline Strukturen auf, deren Polarisationsbereiche durch Schreib- und Lesevorgänge manipuliert werden können. Die Nanoplättchen sind außerdem wirksame Katalysatoren in der Oxidation von Kohlenmonoxid.

### Naturstoffsynthese

L. McMurray, E. M. Beck,  
M. J. Gaunt\* 9422–9425



Chemical Synthesis of Aspidosperma  
Alkaloids Inspired by the Reverse of the  
Biosynthesis of the Rhazinilam Family of  
Natural Products



**Pyrrolreduktion:** Wiederholte metallkatalysierte C-H-Funktionalisierungen erleichtern die Synthese eines hoch substituierten Pyrrolderivats, das in den Sekundärmetaboliten Rhazinilam umge-

wandelt werden konnte. Eine anschließende reduktive transannuläre Reaktionskaskade lieferte das natürliche Pyrrolidin-Alkaloid Aspidospermidin.

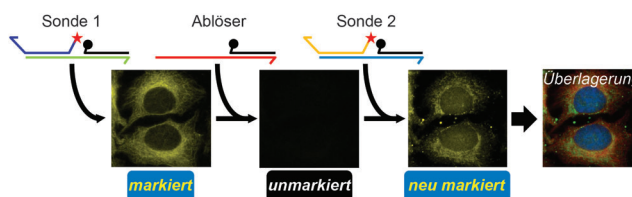


### Fluoreszenzbildgebung

R. M. Schweller, J. Zimak, D. Y. Duose,  
A. A. Qutub, W. N. Hittelman,  
M. R. Diehl\* 9426–9430



Multiplexed In Situ Immunofluorescence  
Using Dynamic DNA Complexes



**DNA-basierte Radierer:** Strangverdrängungsreaktionen zwischen dynamischen DNA-Sonden (die Fluoreszenzfarbstoffe (★) und Löscherdomänen (●) tragen) und DNA-Antikörper-Konjugaten erzeugen ablösbare Immunfluoreszenz-Repor-

terkomplexe, die in fixierten Zellen zusammen gelagert (1. Bild) und getrennt (2. Bild) werden können. Mit diesem System können verschiedene Zielproteine nacheinander in derselben Zelle abgebildet werden (3. Bild).

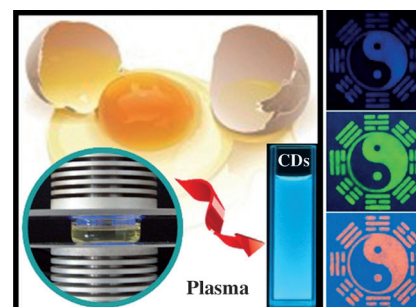
### Fluoreszierende Nanopartikel

J. Wang, C.-F. Wang,  
S. Chen\* 9431–9435

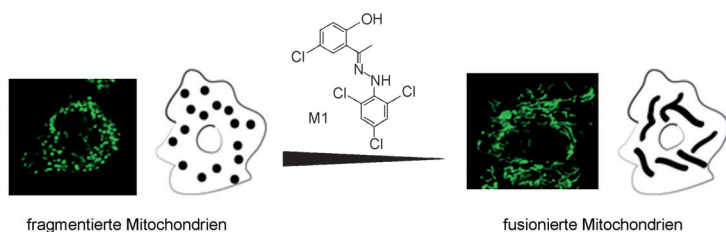


Amphiphilic Egg-Derived Carbon Dots:  
Rapid Plasma Fabrication, Pyrolysis  
Process, and Multicolor Printing Patterns

**Aus Hühnereiern** werden in einem Plasmaverfahren amphiphile Kohlenstoffpunkte (CDs) mit starker blauer Fluoreszenz erhalten. Die CDs eignen sich als „fluoreszierende Kohlenstofftinten“ für den mehrfarbigen Tintenstrahl- und Seidensiebdruck (siehe Bild).







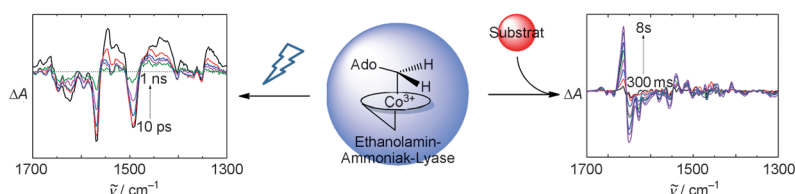
**Mitochondriendynamik:** Durch ein bildgebendes Verfahren konnte eine niedermolekulare Verbindung, M1, identifiziert werden, die spezifisch die Fusion fragmentierter Mitochondrien fördert und Zellen vor dem durch Mitochondrienfrag-

mentierung ausgelösten Zelltod schützt. Mechanistische Untersuchungen zeigen, dass M1 das Gleichgewicht der Mitochondriendynamik in Richtung der Fusion verschiebt (siehe Bild).

### Wirkstoff-Design

D. Wang, J. Wang, G. M. C. Bonamy, S. Meeusen, R. G. Brusch, C. Turk, P. Yang, P. G. Schultz\* — 9436 – 9439

A Small Molecule Promotes Mitochondrial Fusion in Mammalian Cells



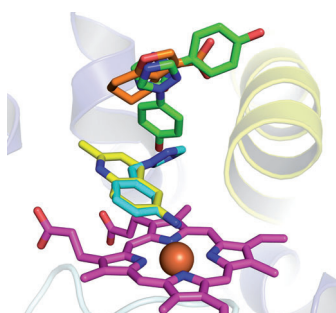
**Die Rolle der Proteindynamik** in der Katalyse wird kontrovers diskutiert. Infrarot-Daten aus ultraschneller Blitzlicht-photolyse und Stopped-Flow-Messungen zeigen, dass es nicht nur Schwingungskopplung zwischen dem Cofaktor und

dem Protein der B<sub>12</sub>-abhängigen Ethanolamin-Ammoniak-Lyase zu geben scheint, sondern dass auch Proteinbewegungen auftreten, die an die Reaktion nach dem Anbinden des Substrats gekoppelt sind (siehe Bild).

### Reaktionsdynamik

H. J. Russell, A. R. Jones, S. Hay, G. M. Greetham, M. Towrie, N. S. Scrutton\* — 9440 – 9444

Protein Motions Are Coupled to the Reaction Chemistry in Coenzyme B<sub>12</sub>-Dependent Ethanolamine Ammonia Lyase



**Teile des Puzzles:** Ein fragmentbasierter Ansatz wurde erstmals zur Untersuchung von Cytochrom-P450-Enzymen (CYPs) in der Wirkstoffentwicklung eingesetzt (siehe Schema). Die Experimente bieten neue Einblicke in die Bindungsstellen des CYP121-Enzyms aus *Mycobacterium tuberculosis* und führten zu einer vielversprechenden neuen Leitverbindung.

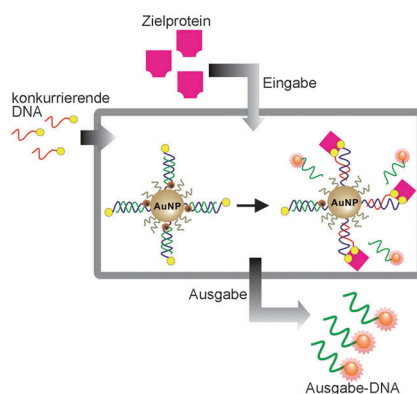
### Wirkstoffentwicklung

S. A. Hudson, K. J. McLean, S. Surade, Y.-Q. Yang, D. Leys, A. Ciulli, A. W. Munro, C. Abell\* — 9445 – 9450

Application of Fragment Screening and Merging to the Discovery of Inhibitors of the *Mycobacterium tuberculosis* Cytochrome P450 CYP121



**Protein rein, DNA raus:** Ein „bindungs-induzierter molekularer Übersetzer“ (siehe Bild) kann die Eingabe eines Zielproteins in die Ausgabe einer DNA umwandeln, die detektiert und möglicherweise zum Aufbau von Nanobausteinen genutzt werden kann. Die erfolgreiche molekulare Übersetzung wird durch bindungsinduzierte DNA-Assemblierung auf einem Goldnanopartikel (AuNP) vermittelt, wodurch eine effiziente zielabhängige Strangverdrängung erreicht wird.



### DNA-Strukturen

F. Li, H. Zhang, C. Lai, X.-F. Li, X. C. Le\* — 9451 – 9454

A Molecular Translator that Acts by Binding-Induced DNA Strand Displacement for a Homogeneous Protein Assay

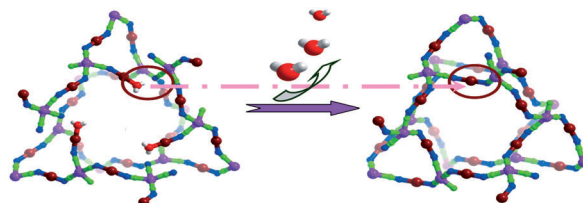


### Topologische magnetische Isomere

Q.-L. Wang, H. Southerland, J.-R. Li,  
A. V. Prosvirin, H. Zhao,  
K. R. Dunbar\* — 9455 – 9458



Crystal-to-Crystal Transformation of  
Magnets Based on  
Heptacyanomolybdate(III) Involving  
Dramatic Changes in Coordination Mode  
and Ordering Temperature



**Mit und ohne H<sub>2</sub>O:** Zwei ungewöhnliche  
Magnete aus [Mo(CN)<sub>7</sub>]<sup>4-</sup>-Baueinheiten  
und Mn<sup>II</sup>-Brücken bilden in topologischer  
Hinsicht unterschiedliche 3D-Gerüste.  
Die Umwandlung des einen Gerüsts in

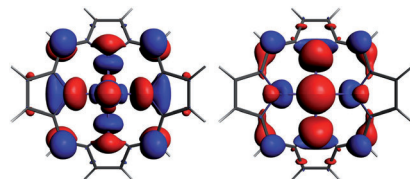
das andere wird durch Dehydratisierung  
ausgelöst und verläuft als Einkristall-zu-  
Einkristall-Prozess (siehe Bild; Mn dun-  
kelrot, Mo rosa, C grün, N blau, O rot).

### Koordinationschemie

C.-C. Chen, P. P.-Y. Chen\* — 9459 – 9463



Paramagnetic NMR Shifts for Saddle-  
Shaped Five-Coordinate Iron(III)  
Porphyrin Complexes with Intermediate-  
Spin Structure



Sattelförmiger Eisen (III)-Porphyrin-Komplex

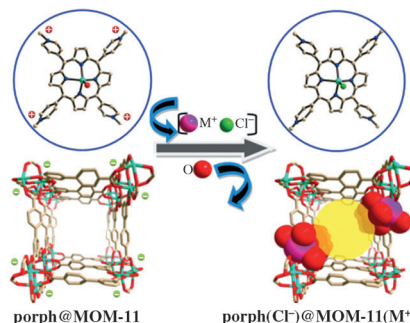
**Berechenbares Ergebnis:** DFT-Rechnun-  
gen und Spinverteilungsanalysen wurden  
angewendet, um für planare und sattel-  
förmige Eisen(III)-Porphyrin-Komplexe  
(siehe Bild) die Spinpopulation und das  
Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen  
Metall- und Porphyrinorbitalen zu  
bestimmen. Die Ergebnisse erklären die  
großen Unterschiede in der chemischen  
Verschiebung der *meso*-Kohlenstoffatome,  
die für verschiedene Porphyrinliganden  
beobachtet wurden.

### Metall-organische Gerüststrukturen

Z. Zhang, W.-Y. Gao, L. Wojtas, S. Ma,  
M. Eddaoudi,  
M. J. Zaworotko\* — 9464 – 9468



Post-Synthetic Modification of Porphyrin-  
Encapsulating Metal–Organic Materials  
by Cooperative Addition of Inorganic Salts  
to Enhance CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Selectivity



porph@MOM-11

porph(CF-)@MOM-11(M<sup>+</sup>)

**Alles wird verstaut:** Biphenyl-3,4',5-tri-  
carboxylat reagiert mit Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in  
Gegenwart von *meso*-Tetra(*N*-methyl-4-  
pyridyl)porphintetratosylat zu dem  
mikroporösen Metall-organischen Mate-  
rial (MOM) porph@MOM-11, das katio-  
nische Porphyrine und Lösungsmittel in  
abwechselnden offenen Kanälen einlagert.  
Porph@MOM-11 verfügt über Bindestel-  
len für Kationen und Anionen, was die  
kooperative stöchiometrische Aufnahme  
anorganischer Salze (M<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) erleichtert.

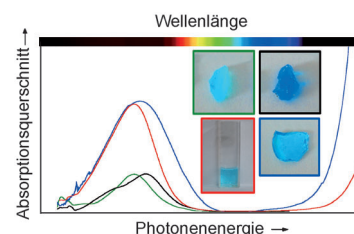
### Koordinationschemie

S. Gómez-Salces, F. Aguado,\* R. Valiente,  
F. Rodríguez — 9469 – 9472



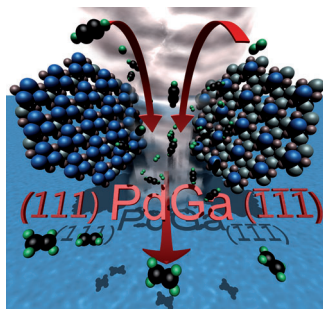
Unraveling the Coordination Geometry of  
Copper(II) Ions in Aqueous Solution  
through Absorption Intensity

**Starke Farben:** Die Solvationsstruktur  
von Kupfer(II)-Ionen in Wasser kann mit  
optischer Absorptionsspektroskopie  
bestimmt werden. Im Fokus steht dabei  
die Absorptionsintensität (grün: Cs<sub>2</sub>Cu-  
(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, schwarz: CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O, rot:  
Cu<sup>2+</sup> in wässriger Lösung und blau: Cu<sup>2+</sup>  
im Glas). Ein dynamisches Modell, das  
auf einem Jahn-Teller-verzerrten Komplex  
beruht, beschreibt die Koordination der  
Kupfer(II)-Ionen in Hydrat-Kristallen und  
wässriger Lösung.





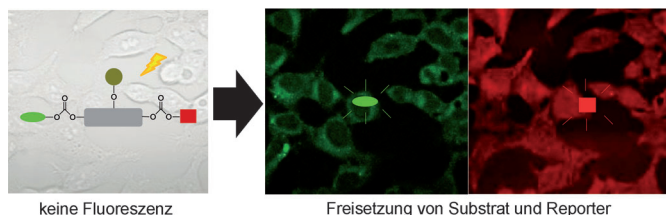
**Kratzen an der Oberfläche:** Die hohe Selektivität von PdGa-Katalysatoren für die partielle Hydrierung von Acetylen wurde mit einem kombinierten experimentellen und computergestützten Ansatz untersucht. Die gegenüberliegenden (111)- und ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )-Oberflächen zeigen eine sehr unterschiedliche Anordnung katalytischer Zentren.



### Intermetallische Verbindungen

J. Prinz, R. Gaspari, C. A. Pignedoli, J. Vogt, P. Gille, M. Armbrüster, H. Brune, O. Gröning, D. Passerone, R. Widmer\* \_\_\_\_\_ **9473 – 9477**

Isolated Pd Sites on the Intermetallic PdGa(111) and PdGa( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) Model Catalyst Surfaces



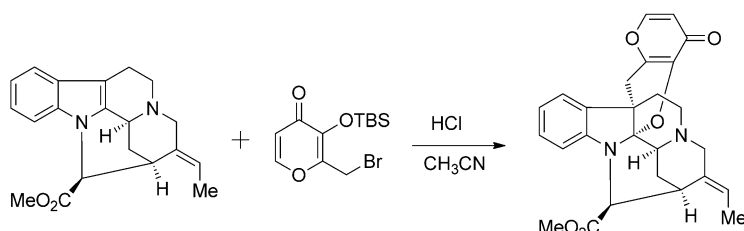
**Selbsterstöörerisches Verhalten:** Ein verzweigter, photoaktivierbarer Spacer mit der Fähigkeit zur Selbstzerlegung (siehe Schema, graues Rechteck) setzt bei Photoaktivierung schnell und simultan eine

gewünschte Verbindung (grün) und einen Fluorophor (rot) frei. Gemäß einer kinetischen Analyse ist dies die schnellste bisher bekannte Zerlegung eines Spacers.

### Chemische Biologie

R. Labrière, A. Alouane, T. Le Saux, I. Aujard, P. Pelupessy, A. Gautier, S. Dubruille, F. Schmidt\*, L. Jullien\* \_\_\_\_\_ **9478 – 9481**

„Self-Immolative“ Spacer for Uncaging with Fluorescence Reporting



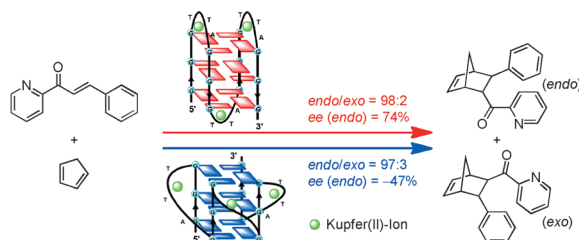
**Fusionspläne:** Alkaloid-Pyrone wurden über eine neuartige Pyron-Anellierung von  $\beta$ -Carbolinen und Indolen mit 3-Siloxy-4-pyrenen hergestellt. Dieses

Verfahren ermöglichte eine Synthese des Alkaloid-Pyrone Pleiomaltinin ausgehend von Pleiocarpamin.

### Naturstoffsynthese

R. E. Ziegler, S.-J. Tan, T.-S. Kam, J. A. Porco, Jr.\* \_\_\_\_\_ **9482 – 9485**

Development of an Alkaloid–Pyrene Annulation: Synthesis of Pleiomaltinin



**DNA hat das Kommando:** Eine enantio-selektive Diels-Alder-Reaktion gelingt mit Katalysatoren auf der Basis humaner telomerer G-Quadruplex-DNA (G4DNA).

Die absolute Konfiguration des Produkts lässt sich umkehren, indem die Konformation der G4DNA von antiparallel nach parallel gewechselt wird.

### DNA-basierte Katalyse

C. Wang, G. Jia, J. Zhou, Y. Li, Y. Liu, S. Lu, C. Li\* \_\_\_\_\_ **9486 – 9489**

Enantioselective Diels–Alder Reactions with G-Quadruplex DNA-Based Catalysts

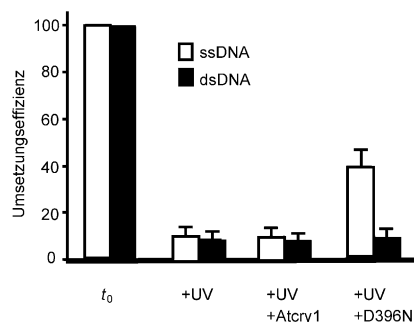


## Enzymmechanismen

S. Burney, R. Wenzel, T. Kottke, T. Roussel, N. Hoang, J.-P. Bouly, R. Bittl, J. Heberle, M. Ahmad\* — 9490–9494



Single Amino Acid Substitution Reveals Latent Photolyase Activity in *Arabidopsis* cry1



**Enzym-Verwandlung:** Der Austausch einer einzigen Aminosäure (D396N) in einer konservierten Sequenz von *Arabidopsis*-Cryptochrom-1 (Atcry1) vermittelt diesem Enzym die Fähigkeit zur Reparatur von Einzelstrang-DNA in vitro und eine Photolyase-Aktivität (siehe Diagramm). Die Proteinmutante bewirkt die Photoreduktion von Flavin zur vollständig reduzierten anionischen Form und ähnelt in dieser Hinsicht Photolyasen und nicht mehr Wildtyp-Cryptochromen.

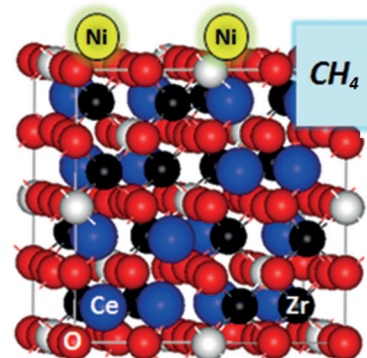
## Methanreformierung

M. Tada,\* S. Zhang, S. Malwadkar, N. Ishiguro, J. Soga, Y. Nagai, K. Tezuka, H. Imoto, S. Otsuka-Yao-Matsuo, S. Ohkoshi, Y. Iwasawa\* — 9495–9499



The Active Phase of Nickel/Ordered  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$  Catalysts with a Discontinuity ( $x=7-8$ ) in Methane Steam Reforming

**Höchst einflussreich:** Eine einzigartige diskontinuierliche Eigenschaft und eine aktive Phase wurden für Legierungskatalysatoren aus Ni und geordnetem  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$  ( $x=7-8$ ) bei der Methandampfreformierung beobachtet. Die katalytische Leistung von Ni/ $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$  hing erheblich von der Phase und dem Sauerstoffgehalt des  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ -Trägers ab.

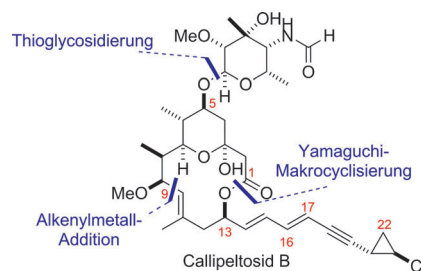


## Naturstoffe

J. R. Frost, C. M. Pearson, T. N. Snaddon, R. A. Booth, S. V. Ley\* — 9500–9505



Convergent Total Syntheses of Callipeltosides A, B and C



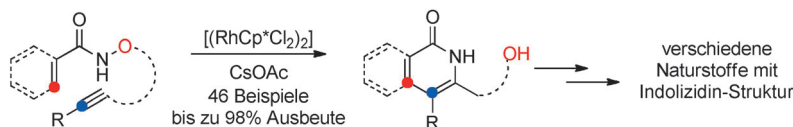
**Drei auf einen Streich:** Die Synthese der gesamten Callipeltosid-Familie von Naturstoffen wird beschrieben. Der Schlüsselschritt ist die Kupplung des Dienin- mit dem Pyran-Fragment durch eine diastereoselektive Alkenylzink-Addition, die einen raschen Zugang zum gemeinsamen Aglycon ermöglicht. Die Konjugation des jeweiligen L-konfigurierten Zuckers führte zur ersten Totalsynthese von Callipeltosid B (siehe Schema) und zu den Synthesen der Callipeltoside A und C.

## C-H-Aktivierung

X. Xu, Y. Liu, C.-M. Park\* — 9506–9510

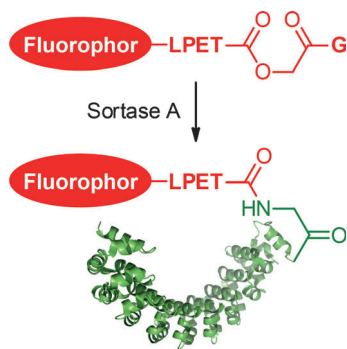


Rhodium(III)-Catalyzed Intramolecular Annulation through C–H Activation: Total Synthesis of (±)-Antofine, (±)-Septicine, (±)-Tylophorine, and Rosettacin



**Anellierung:** Die effiziente Synthese von 3-Hydroxyalkyl-Isochinolonen und 6-Hydroxyalkyl-2-Pyridonen wird durch die intramolekulare Anellierung von Hydroxamsäureestern mit angebundenen Alkin-Einheiten ermöglicht (siehe Schema,  $\text{Cp}^* = \text{Pentamethylcyclopentadienyl}$ ). Die Reaktion

zeichnet sich durch hohe Regioselektivität, große Substratbreite und exzellente Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen aus, verläuft unter milden Bedingungen mit geringer Katalysatorkonzentration und benötigt kein externes Oxidationsmittel.

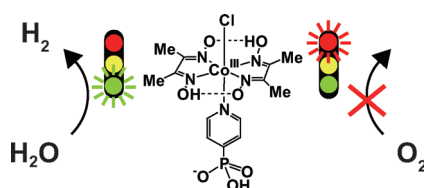


**Die Reversibilität von Transpeptidase-reaktionen** bereitet Probleme bei der N-terminalen Markierung von Proteinen. Dipeptidsubstrate der Sortase A setzen bei der Ligation Alkohol-Begleitprodukte frei, die schlechte Nukleophile für die Rückreaktion sind. Proteine mit einem ungehinderten N-terminalen Glycinrest können mit einem nur geringen Überschuss des Markierungsreagens effizient markiert werden (siehe Schema).

### Proteinmodifikation

D. J. Williamson, M. A. Fascione,  
M. E. Webb,\*  
W. B. Turnbull\* \_\_\_\_\_ 9511 – 9514

Efficient N-Terminal Labeling of Proteins  
by Use of Sortase



**Protonen bevorzugt:** Ein Cobalt-Katalysator wurde entwickelt, der bei Raumtemperatur, in pH-neutralem Wasser und in der Gegenwart von atmosphärischem O<sub>2</sub> elektro- und photokatalytisch H<sub>2</sub> entwi-

ckelt (siehe Schema). Der Katalysator hat eine respektable Faraday'sche Ausbeute unter N<sub>2</sub> und unter 21 % O<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> und kann unter homogenen und heterogenen Bedingungen eingesetzt werden.

### Wasserspaltung

F. Lakadamyali, M. Kato, N. M. Muresan,  
E. Reisner\* \_\_\_\_\_ 9515 – 9518

Selective Reduction of Aqueous Protons  
to Hydrogen with a Synthetic Cobaloxime  
Catalyst in the Presence of Atmospheric  
Oxygen



*Innen-Rücktitelbild*



**Schnell, einfach und sicher** können Tri-fluoroborate aus MF (M: z. B. K), RCO<sub>2</sub>H und einer Borsäure in handelsüblichen Glasgeräten hergestellt werden – im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren mit korrosiven HF/MF- oder MHF<sub>2</sub>-Reagentien (siehe Bild; links/rechts). Die Verwendung von L-(+)-Weinsäure als Alkalimetallschwamm ist entscheidend und ermöglicht die Isolierung von RBF<sub>3</sub>M durch eine einfache Sequenz aus Rühren, Filtrieren und Verdampfen.

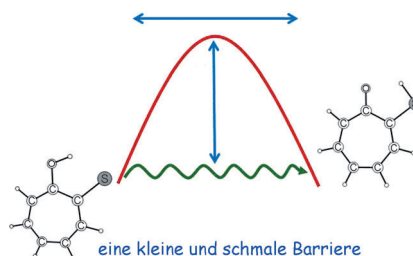
### Synthesemethoden

A. J. J. Lennox,  
G. C. Lloyd-Jones\* \_\_\_\_\_ 9519 – 9522

Preparation of Organotrifluoroborate  
Salts: Precipitation-Driven Equilibrium  
under Non-Etching Conditions



**Erfolgreich getunnelt:** Der schnelle und temperaturabhängige intramolekulare Protonentransfer in Thiotropolon erfolgt ausschließlich durch quantenmechanisches Tunneln (siehe Bild). In Tropolon ist die Tunnelbarriere dagegen kleiner und breiter, was zu niedrigeren Protonentransfargeschwindigkeiten bei Temperaturen unter 240 K führt.



### Quantenmechanik

D. Jose, A. Datta\* \_\_\_\_\_ 9523 – 9526

Tunneling Governs Intramolecular Proton  
Transfer in Thiotropolone at Room  
Temperature

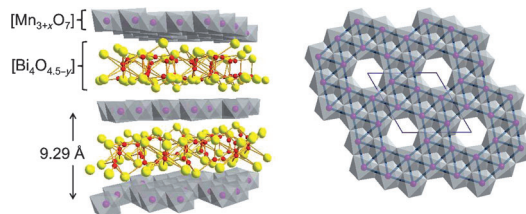


## Festkörperstrukturen

A. Aliev, M. Huvé, S. Colis, M. Colmont,  
A. Dinia, O. Mentré\* — 9527–9531



Two-Dimensional Antiferromagnetism in the  $[\text{Mn}_{3+x}\text{O}_7][\text{Bi}_4\text{O}_{4.5-y}]$  Compound with a Maple-Leaf Lattice



**Die modulare Verbindung**  $[\text{Mn}_{3+x}\text{O}_7][\text{Bi}_4\text{O}_{4.5-y}]$  enthält ein selten beobachtetes Ahornblatt-Gitter aus kantenverknüpften  $\text{Mn}^{3+/4+}$ -Ionen (siehe Bild). Die Verbindung zeigt einen magnetischen Übergang

bei 210 K ohne Anzeichen einer Néel-Ordnung, was auf 2D-Antiferromagnetismus innerhalb der Gitterebenen hinweist.

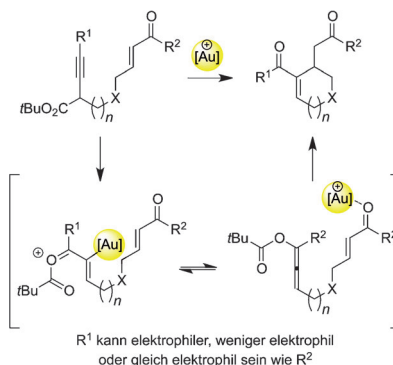
## Synthesemethoden

J. W. Cran,\* M. E. Krafft — 9532–9536



Regioselective Cyclizations Utilizing a Gold-Catalyzed [3,3] Propargyl Ester Rearrangement

**Oder umgekehrt?** Eine neue Strategie ermöglicht die regioselective Synthese ungesättigter Carbocyclen durch chemo-selective Aktivierung eines zwitterionischen Rauhut-Currier-Surrogats, das durch die goldkatalysierte [3,3]-sigmatrope Umlagerung von Propargylestern entsteht. Indem die regiochemischen Verhältnisse im Propargylester umgekehrt werden, gelingt die Synthese endo- oder exocyclischer Enone.



DOI: 10.1002/ange.201206198

# Vor 50 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.

Cyclobutadien ist wegen seiner hohen Reaktivität nur schwer zu fassen. Im Jahr 1962 waren weder die Isolierung des Cyclobutadiens selbst noch die eines seiner Derivate gelungen, und Theoretiker hatten vom Versuch der Synthese dieser antiaromatischen Verbindung abgeraten. Doch mit „*der Skepsis des Experimentators gegenüber der Zuverlässigkeit von Berechnungen*“ ausgestattet, machten sich Rudolf Criegee und andere trotzdem daran, Cyclobutadien und seine Derivate herzustellen. Über seine Arbeiten zur Synthese von Tetramethylcyclobutadien berichtet Criegee nun in Heft 18; er muss allerdings mit den Worten schließen: „Somit müssen [...] andere Wege beschritten werden, um die

*Existenz eines Cyclobutadiens nachzuweisen. Fest steht [...] allerdings, daß auch Tetramethylcyclobutadien – wenn es überhaupt existiert – nicht nur keine aromatenähnliche, sondern eine sehr energiereiche Verbindung sein muß.*“ Die Generierung (wenngleich nicht Isolierung) von Cyclobutadien gelang Rowland Pettit 1965 dann tatsächlich, und zwar durch Zersetzung eines entsprechenden Eisenkomplexes wie Cyclobutadieneisentricarbonyl.

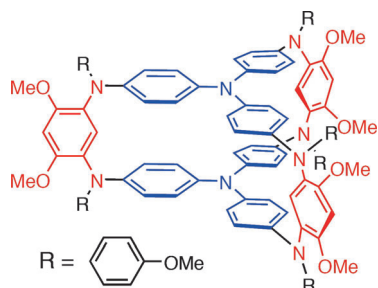
Und was gab's noch? Nils Wiberg stellt Triphenylazidosilan und Diphenyldiazidosilan aus Natriumazid und den jeweiligen Chlorsilanen her, und auch Wolfgang Sundermeyer reiht sich hier

mit der Synthese von Dimethyldiazidosilan ein. Alle diese Azide erweisen sich als recht beständig. Selbstentzündlich an Luft sind hingegen die fünf neuen, vom Borchemiker Heinrich Nöth vorgestellten Triorganosilyldialkylaminoborane.

Als äußerst beständig erwiesen sich auf jeden Fall die wertvollen Beiträge, die all die genannten Persönlichkeiten im Laufe ihrer Karriere zur Chemie, nicht nur in Deutschland, geleistet haben!

*Lesen Sie mehr in Heft 18/1962*



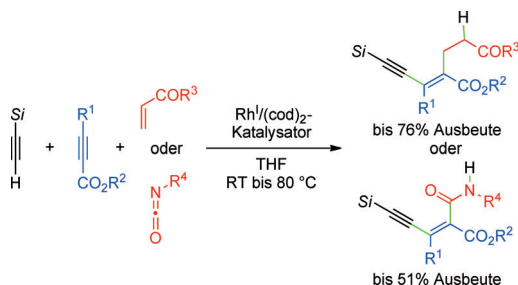


**Die Redox Eigenschaften** und elektronischen Strukturen polykationischer Spezies wurden anhand eines Triphenylamin-(TPA)-Doppeldeckers studiert. Diese Verbindung ist stark elektronendonierend, und der Spin im Radikalkation ist über das gesamte Gerüst delocalisiert, trotz Fehlens direkter transannularer  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den beiden TPA-Decks. Ungeachtet der *meta*-Phenylen-Verbrückung hat das diradikalische Dikation einen Singulettcharakter.

### Radikationen

Y. Yokoyama, D. Sakamaki, A. Ito,\*  
K. Tanaka, M. Shiro — 9537 – 9540

A Triphenylamine Double-Decker: From a Delocalized Radical Cation to a Diradical Dication with an Excited Triplet State



### Mehrkomponentenreaktionen

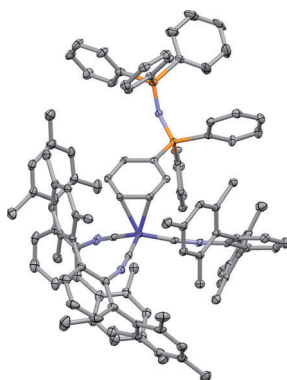
Y. Hoshino, Y. Shibata,  
K. Tanaka\* — 9541 – 9545

Rhodium-Catalyzed Three-Component Cross-Addition of Silylacetylenes, Alkynyl Esters, and Electron-Deficient Alkenes or Isocyanates



**Geschickte Kreuzung:** Ein kationischer  $RhI/(cod)_2$ -Komplex katalysiert die chemo-, regio- und stereoselektive Titelreaktion mit elektronenarmen Alkenen zu

substituierten 1,3-Dienen. Eine analoge gekreuzte Dreikomponentenaddition mit Isocyanaten statt Alkenen wurde ebenfalls entwickelt.

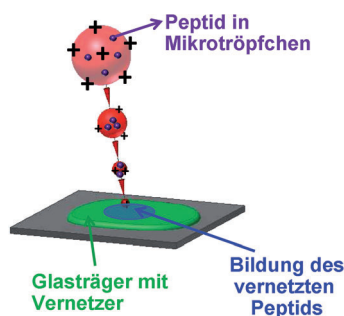


**Traditionsbruch:** Das Kation  $[Ph_3P=N=PPh_3]^+$  ( $[PPN]^+$ ) bildet eine stabilisierende  $\eta^2$ -Aren-Wechselwirkung mit dem koordinativ ungesättigten Tris(isocyanid)-Monoanion  $[Co(CNAr^{Mes2})_3]^-$  ( $Ar^{Mes2} = 2,6$ -(2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>); Co violett, N hellviolett, P orange). Das resultierende Zwitterion ist eine Quelle für  $[Co(CNAr^{Mes2})_3]^-$ -Anionen für nukleophile Additionen, Kohlenstoff-Element-Bindungsaktivierungen und vielstufige Decarbonylierungen.

### Metallate

A. E. Carpenter, G. W. Margulieux,  
M. D. Millard, C. E. Moore,  
N. Weidemann, A. L. Rheingold,  
J. S. Figueroa\* — 9546 – 9550

Zwitterionic Stabilization of a Reactive Cobalt Tris-Isocyanide Monoanion by Cation Coordination



**Synthese mit Ionen unter Umgebungsbedingungen:** Peptide werden fast augenblicklich und quantitativ vernetzt, wenn man sie als Lösung in Mikrotröpfchen auf eine Oberfläche mit dem Vernetzungsreagens sprüht (siehe Bild). Die Reaktion kann in einer offenen Laborumgebung durchgeführt werden, und auch die umgekehrte Vorgehensweise ist möglich.

### Ion-Oberfläche-Reaktionen

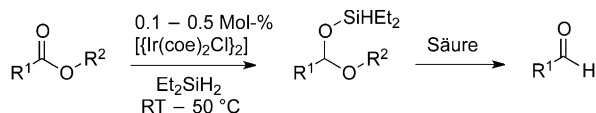
A. K. Badu-Tawiah, A. Li, F. P. M. Jjunju,  
R. G. Cooks\* — 9551 – 9555

Peptide Cross-Linking at Ambient Surfaces by Reactions of Nanosprayed Molecular Cations



## Homogene Katalyse

C. Cheng, M. Brookhart\* — 9556–9558



Efficient Reduction of Esters to Aldehydes through Iridium-Catalyzed Hydrosilylation

**DIBALH wird übertrumpft:** Eine neue Methode für die Reduktion von Estern zu Aldehyden über Silylacetal-Zwischenstufen umfasst eine einstufige Hydrosilylierung mit dem leicht verfügbaren Iridium-Komplex  $[\{\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}\}_2]$  als Katalysator (siehe Schema; coe = Cycloocten).

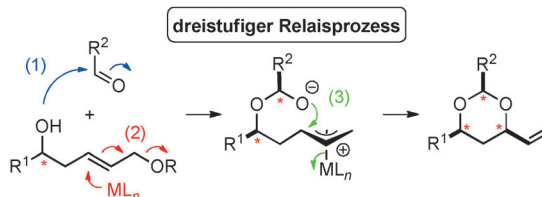
Durch die geringen Katalysatormengen, milden Reaktionsbedingungen, hohen Umsätze und das breite Substratspektrum ist die Methode eine überlegene Alternative zur Esterreduktion mit DIBALH.

## Dominoreaktionen

L. Wang, D. Menche\* — 9559–9562



Kurze Synthese von Acetal-geschützten 1,3-syn-Diolen durch einen Tandemprozess aus Halbacetalbildung und Tsuji-Trost-Reaktion



**Eine neue Dominosequenz** ermöglicht den schnellen Aufbau von Acetal-geschützten 1,3-syn-Diolen. Wie in einer konvergenten Synthese eines Polyolfragments aus dem Makrolid-Antibiotikum

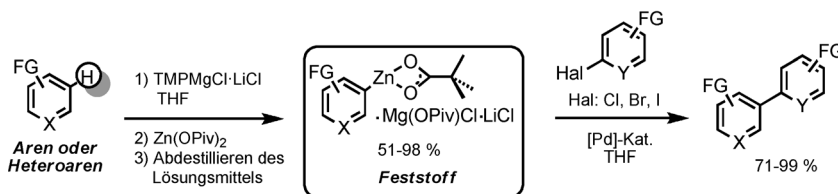
RK-397 gezeigt, öffnet das Verfahren einen schnellen und stereoselektiven Zugang zu Diol-Motiven, die in Polyketiden vorkommen.

## Organozinkreagentien

C. I. Stathakis, S. Bernhardt, V. Quint, P. Knochel\* — 9563–9567



Luftstabile feste aromatische und heterocyclische Zinkreagentien durch hochselektive Metallierungen für Negishi-Kreuzkupplungen



**Durch dirigierte Metallierung** mit  $\text{TMPMgCl} \cdot \text{LiCl}$  (TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidid) und nachfolgende Transmetallierung mit  $\text{Zn}(\text{OPiv})_2$  lassen sich (Hetero)arylzinkpivalate herstellen. Bei

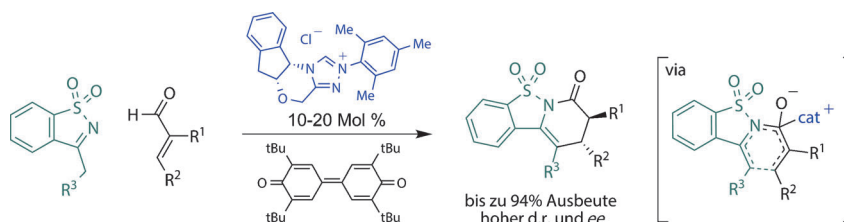
Entfernen des Solvens erhält man einfach handhabbare Pulver, die über 4 h an Luft einen Großteil ihrer Aktivität bewahren und exzellent in Negishi-Kreuzkupplungen reagieren.

## NHC-Katalyse

A. G. Kravina, J. Mahatthananchai, J. W. Bode\* — 9568–9572

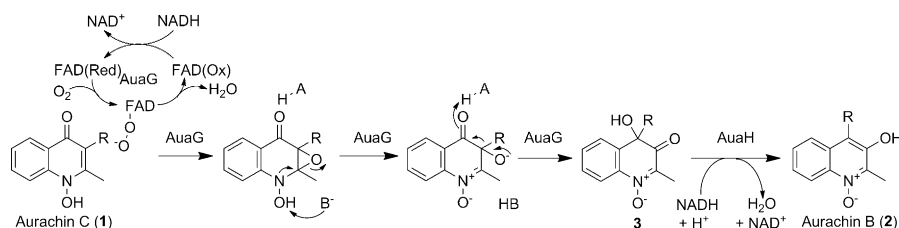


Enantioselektive NHC-katalysierte Anellierung von trisubstituierten Enalen und cyclischen N-Sulfonyliminen über  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Acylazoliumionen



**Bitte alle einsteigen!** Eine neue Reaktion von Enalen und cyclischen Sulfonyliminen – als Nukleophile! – ist die erste hoch enantioselektive NHC-katalysierte Anellierung von trisubstituierten Enalen. Das

katalytisch erzeugte  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Acylazoliumion geht eine Reaktion mit dem Enamintautomer des Imins über eine Aza-Claisen-Umlagerung ein.



**Doppelt Aua:** Die Biosynthese von Aurachinen umfasst eine ungewöhnliche Farnesylwanderung. In-vitro-Analysen des Enzymsystems zufolge katalysiert AuaG eine Sequenz aus Epoxidierung und Semipinacol-Umlagerung (siehe Schema);

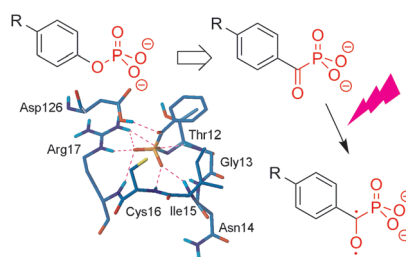
dann wird von der Ketoreduktase AuaH die Rearomatisierung katalysiert. AuaGH erweist sich somit als Enzymsystem mit dualer Funktion für die Durchführung von Semipinacol-Umlagerungen.

## Biosynthese

Y. Katsuyama, K. Harmrolfs, D. Pistorius, Y. Li, R. Müller\* — 9573 – 9576

Eine Semipinacol-Umlagerung – katalysiert durch ein Enzymsystem mit difunktioneller FAD-abhängiger Monooxygenase

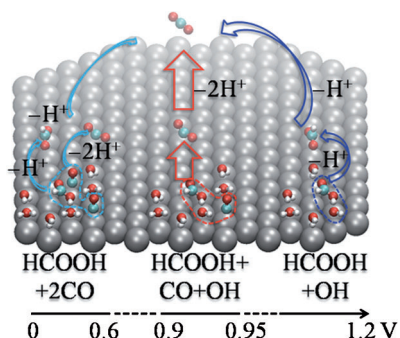
**Ein Lichtschalter** für Phosphotyrosin erkennende Domänen: Die Bestrahlung des bioisosteren Benzoylphosphonats genügt, um die biologische Aktivität von Zielproteinen „auszuknipsen“ oder gezielt eine kovalente Markierung anzubringen (siehe Schema). Mögliche Anwendungen für photoaktive Bioisostere finden sich in der funktionellen Zellbiologie, der Bioanalytik und der Proteomforschung.



## Photoaktive Bioisostere

A. Horatscheck, S. Wagner, J. Ortwein, B. G. Kim, M. Lisurek, S. Beligny, A. Schütz, J. Rademann\* — 9577 – 9583

Benzoylphosphonat-basierte, photoaktive Phosphotyrosinpeptidmimetika zur funktionellen Modulation von Proteintyrosinphosphatasen und hochspezifischen Markierung von SH2-Domänen



**Die synergetische Rolle** von koadsorbiertem CO und OH zur Promotierung der HCOOH-Elektrooxidation an Pt(111) wurde untersucht, indem die Details der mechanistischen Reaktionsabläufe mithilfe der Dichtefunktionaltheorie aufgelöst wurden. Anhand abgeleiteter kinetischer Modelle konnten die Oberflächenphänomene entlang der experimentellen Cyclovoltammetriemessungen von 0.0 bis 1.2 V auf atomarer Ebene aufgelöst werden.

## Elektrokatalyse

W. Gao, J. E. Mueller, Q. Jiang, T. Jacob\* — 9584 – 9589

Die Rolle von koadsorbiertem CO und OH bei der Elektrooxidation von Ameisensäure auf Pt(111)



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).