

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten****Service**

10362 – 10364



„Mein Motto ist: Einfach ist schön.  
Mein Lieblingsgetränk ist grüner Tee ...“  
Dies und mehr von und über Chengde Mao finden Sie auf Seite 10366.

**Autoren-Profile**

Chengde Mao \_\_\_\_\_ 10366

**Nachrichten**

T. J. Marks



K. O. Christe



W. Tan



A. R. Wheeler

NAS Award in Chemical Sciences:

T. J. Marks \_\_\_\_\_ 10367

Richard C. Tolman Award:

K. O. Christe \_\_\_\_\_ 10367

Florida Award: W. Tan \_\_\_\_\_ 10367

Heinrich-Emanuel-Merck-Preis:

A. R. Wheeler \_\_\_\_\_ 10367

**Bücher**

Genentech

Sally Smith Hughes

rezensiert von E.-L. Winnacker \_\_\_\_\_ 10368

**Highlights****Alkendifunktionalisierung**

J. P. Wolfe\* \_\_\_\_\_ 10370 – 10371

Intramolekulare Alkoxycyanierungen und Alkoxyacylierungen: Neue Alkendifunktionalisierungen für den Aufbau von Sauerstoffheterocyclen



FG = CN oder C(O)R

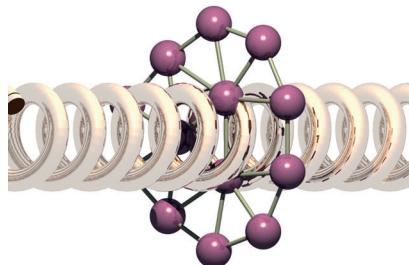
**Funktionalisierte Dihydrobenzofurane** können durch intramolekulare Alkoxycyanierung und Alkoxyacylierung von Alkenen erhalten werden (siehe Schema). In beiden Umwandlungen wird die selektive Aktivierung einer O-FG-Bindung durch die

Verwendung eines Übergangsmetallkatalysators erreicht. Diese Umwandlungen stellen einen konzeptionell neuen Ansatz zur metallkatalysierten Alkendifunktionalisierung dar.

**Molekulare Motoren**

G. Merino,\* T. Heine\* — **10372–10373**

Ein Anlasser für den molekularen Wankelmotor



**Jetzt springt er an!** Ein Anlasser für den kleinsten bekannten molekularen Motor,  $B_{13}^+$ , wurde gefunden. Durch ein äußeres Laserfeld von zirkular polarisiertem Licht mit geeigneter Frequenz kann die gegenseitige Rotation des inneren zum äußeren Ring des ebenen  $\pi$ -aromatischen Doppelringsystems geschaltet werden. Die Frage ist nun, ob diese Idee auch auf andere Systeme in der Nanotechnologie übertragbar sein wird.

**Kurzaufsätze**

**Koordinationschemie**

V. K. K. Praneeth, M. R. Ringenberg,  
T. R. Ward\* — **10374–10380**

Redoxaktive Liganden in der Katalyse



**Beidhändiges Jonglieren:** Das Beherrschen katalytischer Mehrelektronenprozesse ist von entscheidender Bedeutung für die Entwicklung nachhaltiger Energiesysteme. Hier lohnt ein Blick in die Natur, wo redoxaktive Metalle mit redoxaktiven Mediatoren oder Liganden kombiniert werden, und die resultierenden Katalysen (Wasserspaltung,  $CO_2$ -Reduktion, C-H-Aktivierung) mit niedrigen kinetischen Barrieren ablaufen. Neuere Beispiele homogener Katalysen mit redoxaktiven Liganden werden zusammengefasst.

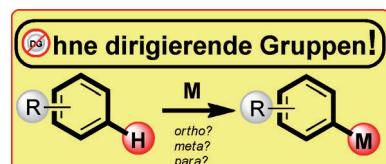
**Aufsätze**

**C-H-Aktivierung**

N. Kuhl, M. N. Hopkinson,  
J. Wencel-Delord,  
F. Glorius\* — **10382–10401**

Ohne dirigierende Gruppen:  
Übergangsmetallkatalysierte  
C-H-Aktivierung einfacher Arene

**Es geht auch ohne:** Um die Anwendung moderner C-H-Aktivierungen zu erweitern, sind eine hohe Reaktivität und Selektivität essentiell. Während die meisten Transformationen auf dem Einsatz von dirigierenden Gruppen (DG) beruhen und zu *ortho*-funktionalisierten Produkten führen, ist die Entwicklung zuverlässiger alternativer Strategien von äußerster Wichtigkeit. Fortschritte und Trends dieses neuen Gebiets werden hier beschrieben.



## Zuschriften

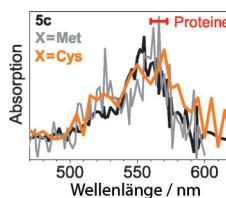
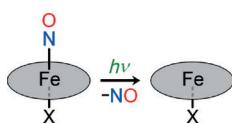
## Photobiophysik

J. A. Wyer,\*  
S. Brøndsted Nielsen — 10402–10406

Absorption by Isolated Ferric Heme  
Nitrosyl Cations In Vacuo

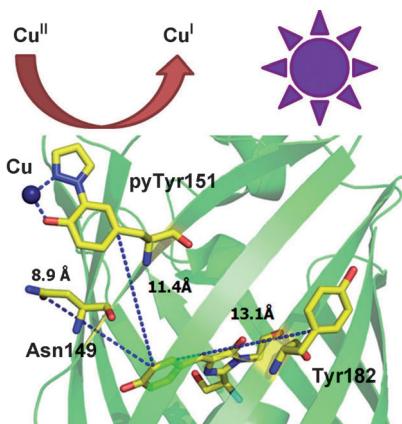


## Frontispiz



**So gut wie unschuldig:** In photobiophysikalischen Studien zu Häm-Eisen-Nitrosylkomplexen ähnelten die Absorptionspektren der sechsfach koordinierten Komplexe mit NO und Met oder Cys denjenigen des fünffach koordinierten Fe-Häm( $\text{NO}$ )<sup>+</sup>-Komplexions. Weil die

Absorptionsspektren verwandter Proteine mit Histidin als proximalem Ligand denen der gasförmigen Komplexe ähnlich sind, übt die Protein-Mikroumgebung nur einen geringen Effekt auf den energieärmsten Übergang des Porphyrinmakrocyclus aus.



**ET trifft Qualle:** Die Einführung der Metallionen chelatisierenden Aminosäure pyTyr in Grün fluoreszierendes Protein (GFP) aus Quallen ermöglicht einen abstandsabhängigen photoinduzierten Elektronentransfer (ET) vom GFP-Chromophor auf ein gebundenes Cu<sup>II</sup>-Ion binnen einer Nanosekunde. Eine Kristallstruktur von GFP mit pyTyr an einer bestimmten Position offenbart die strukturelle Grundlage für die nanomolare Bindungsaffinität von pyTyr für Cu<sup>II</sup>-Ionen.

## Metalloprotein-Engineering

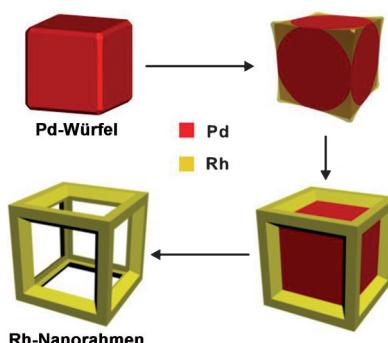


X. H. Liu, J. S. Li, J. S. Dong, C. Hu,  
W. M. Gong,\* J. Y. Wang\* 10407–10411

Genetic Incorporation of a Metal-Chelating Amino Acid as a Probe for Protein Electron Transfer



## Innentitelbild



**Nur Ecken und Kanten:** Indem man Keimbildung und Anlagerung von Rh-Atomen auf die Ecken und Kanten von Pd-Würfeln beschränkt, können Kern-Rahmen-Nanokristalle mit konkaven Seitenflächen erhalten werden. Die Pd-Kerne wurden anschließend selektiv durch oxidative Ätzen entfernt, sodass würfelförmige Rh-Nanorahmen mit ausgesprochen offener Struktur verblieben (siehe Bild).

## Dimetallnanokristalle



S. Xie, N. Lu, Z. Xie, J. Wang, M. J. Kim,  
Y. Xia\* 10412–10416

Synthesis of Pd-Rh Core–Frame Concave Nanocubes and Their Conversion to Rh Cubic Nanoframes by Selective Etching of the Pd Cores



Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



# Angewandte Fest-Symposium

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)

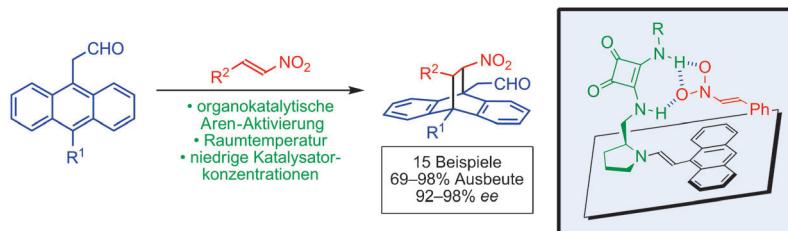


\* Die Chemiedozententagung 2013  
findet am 11. und 13. März 2013 an  
gleicher Stelle statt.



WILEY-VCH

GDCh  
GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER



**Der Anglerfisch-Katalysator:** Die Aktivierung von Anthracenen durch Aminokatalyse (siehe Schema) ermöglicht [4+2]-Cycloadditionen mit gleichzeitigem Aromatizitätsverlust bei Raumtemperatur

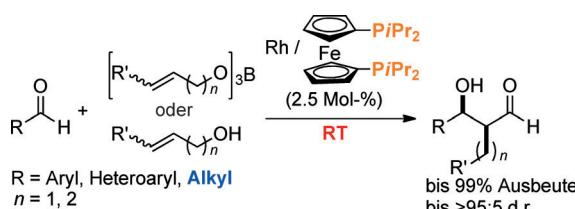
und niedriger Katalysatorkonzentration. Eine hoch enantioselektive Diels-Alder-Reaktion von Anthracenen mit Nitroalkenen als Dienophilen wurde ebenfalls entwickelt.

## Asymmetrische Katalyse

H. Jiang, C. Rodríguez-Escrich,  
T. K. Johansen, R. L. Davis,  
K. A. Jørgensen\* ————— 10417–10420



Organocatalytic Activation of Polycyclic Aromatic Compounds for Asymmetric Diels–Alder Reactions



**Katalytischer Dip:** Ein Rh/dippf-Katalysator überführt bei Umgebungstemperatur Aldehyde in Enolborane durch Isomerisierung von Allyloxy- und Homoallyloxyboranen. Eine Ein-Topf-Sequenz aus Iso-

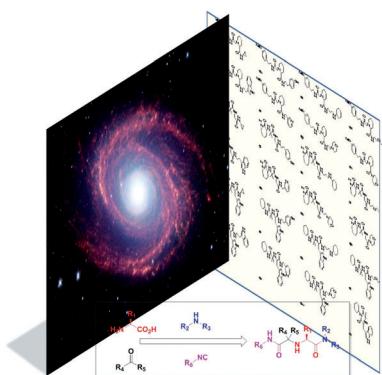
merisierung und gekreuzter Aldolreaktion liefert die Addukte in guter Ausbeute mit *syn*-Selektivität. Auch primäre Allyl- und Homoallylkohole konnten direkt eingesetzt werden.

## Synthesemethoden

L. Lin, K. Yamamoto, S. Matsunaga,\*  
M. Kanai\* ————— 10421–10425



Rhodium-Catalyzed Cross-Aldol Reaction: In Situ Aldehyde-Enolate Formation from Allyloxyboranes and Primary Allylic Alcohols



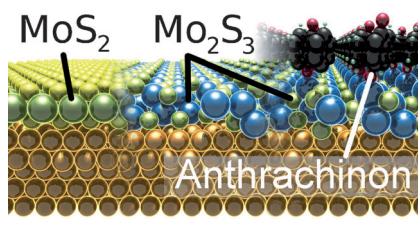
**Unbegrenzte Möglichkeiten:** Ähnlich wie eine Galaxie aus Millionen von Sternen besteht, kann ein System von Mehrkomponentenreaktionen (MCRs) in Millionen von Verbindungen resultieren. Die MCR von  $\alpha$ -Aminosäuren, Oxovertbindungen, Isocyaniden und Aminen führt zu zahllosen und diversen Verbindungen und hat folglich ein enormes Potenzial für die Wirkstoffentwicklung und das Katalysator-Screening.

## Molekulare Diversität

K. Khouri, M. K. Sinha, T. Nagashima,  
E. Herdtweck,  
A. Dömling\* ————— 10426–10429



Efficient Assembly of Iminodicarboxamides by a „Truly“ Four-Component Reaction



Eine  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ -Monolage kann auf einer Kupfer(111)-Oberfläche in Coexistenz mit dreieckigen  $\text{MoS}_2$ -Inseln und -Monolagen gezüchtet werden. Rastertunnelmikroskopie zeigt, dass Anthrachinon bevorzugt auf der  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ -Monolage adsorbiert und eine komprimierte Adsorbatlage bildet, bevor es andere Oberflächenbereiche, inklusive der reaktiven Randbereiche der  $\text{MoS}_2$ -Inseln, besetzt.

## Adsorption

D. Sun, W. Lu, D. Le, Q. Ma, M. Aminpour,  
M. Alcántara Ortigoza, S. Bobek, J. Mann,  
J. Wyrick, T. S. Rahman,  
L. Bartels\* ————— 10430–10434

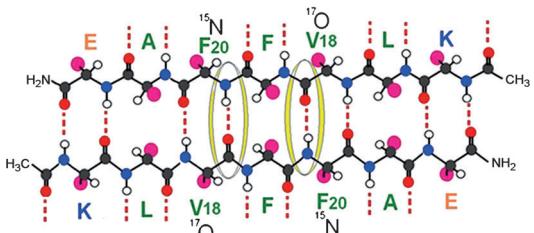


An  $\text{MoS}_x$  Structure with High Affinity for Adsorbate Interaction

Festkörper-NMR-Spektroskopie

O. N. Antzutkin,\* D. Iuga, A. V. Filippov,  
R. T. Kelly, J. Becker-Baldus, S. P. Brown,  
R. Dupree **10435 – 10438**

Hydrogen Bonding in Alzheimer's  
Amyloid- $\beta$  Fibrils Probed by  $^{15}\text{N}\{^{17}\text{O}\}$   
REAPDOR Solid-State NMR Spectroscopy



Nach selektiver Markierung mit  $^{17}\text{O}$  und  $^{15}\text{N}$  wurden mithilfe von  $^{15}\text{N}\{^{17}\text{O}\}$ -REAPDOR-NMR-Spektroskopie intermolekulare  $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{NH}_2$ -Wasserstoffbrücken in  $\text{Ac-A}\beta_{(16-22)}\text{-NH}_2^-$  (siehe Schema) und  $\text{A}\beta_{(11-25)}$ -Amyloidfibrillen untersucht, die

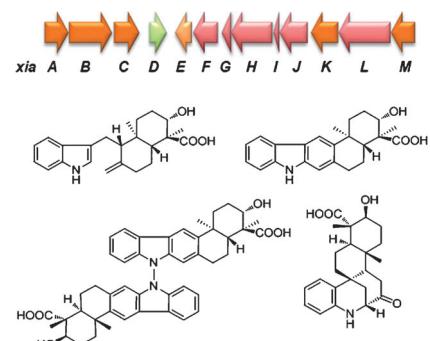
mit der Alzheimer-Krankheit in Verbindung gebracht werden. Die Methode, die eine Bestätigung für die Struktur dieser Fibrillen lieferte, könnte auch im Zusammenhang mit anderen biologischen Proben nützlich sein.

Bakterielle Alkaloide

Z. Xu, M. Baunach, L. Ding,  
C. Hertweck\* **10439 – 10443**

Bacterial Synthesis of Diverse Indole Terpene Alkaloids by an Unparalleled Cyclization Sequence

**Indolterpene in Form gebracht:** Genanalyse, Aufklärung der Biosynthesepfade und heterologe Rekonstitution liefern erste Einblicke in die bakterielle Indolesesquiterpenoid-Biosynthese und deuten auf die Beteiligung einer neuartigen Terpencyclase und einer Indoloxygenase beim Aufbau von Indosespen-, Xiamycin- und Sespenin-Ringsystemen hin. Im Zuge einer heterologen Exprimierungsstudie wurden darüber hinaus C-C- und C-N-verknüpfte Xiamycin-Dimere entdeckt.

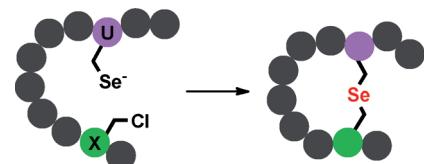


Peptidcyclisierung

A. D. de Araujo,\* M. Mobli, G. F. King,  
P. F. Alewood **10444 – 10448**

Cyclization of Peptides by using  
Selenolanthionine Bridges

**Lanthionin-Brücken** sind wichtige Strukturelemente in natürlichen Lantibiotika, sie können aber auch in Peptiden einge führt werden, um deren biologische Aktivität und metabolische Stabilität zu erhöhen. Die Makrocyclisierung von Peptiden durch intramolekulare Cystein-Thiolierung ist oft ein schwieriges Unterfangen, kann aber gelingen, wenn Cystein durch das reaktivere Isostere Selenocystein ersetzt wird.

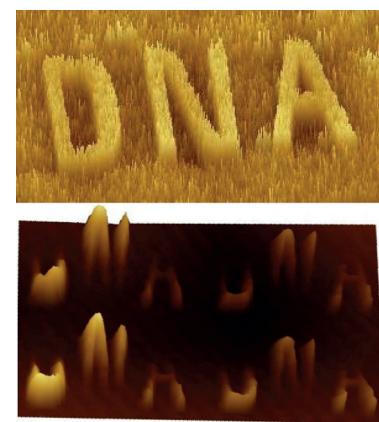


DNA-Nanostrukturen

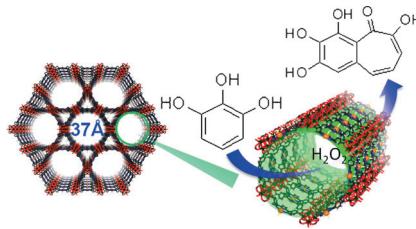
M. N. Khan, V. Tjong, A. Chilkoti,  
M. Zharnikov\* **10449 – 10452**

Fabrication of ssDNA/Oligo(ethylene glycol) Monolayers and Complex Nanostructures by an Irradiation-Promoted Exchange Reaction

**Kreatives Gestalten:** Ein Verfahren zur Herstellung gemischter Monoschichten von thiolierten einzelsträngiger DNA (ssDNA) und Oligo(ethyleneglycolen) (OEG-ATs) mit zahlreichen Zusammensetzungen und beliebig geformten ssDNA/OEG-AT-Mustern (siehe Bild oben) wurde entwickelt. Eine Kombination dieses Verfahrens mit Oberflächeninitierter enzymatischer Polymerisation ermöglicht die Bildung komplexer 3D-DNA-Nanostrukturen mit hoher räumlicher Präzision (unten).



**Biomimetisches MOF:** Die hochstabilen MOFs PCN-222(M) ( $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni, Cu und Zn}$ ) mit offenen Metallzentren und besonders großen 1D-Kanälen enthalten achtfach verknüpfte  $\text{Zr}_6$ -Cluster und redoxaktive Metalloporphyrinmotive. PCN-222(Fe) zeigt Peroxidase-ähnliche Aktivität in wässriger Lösung und oxidiert eine Reihe von Substraten hocheffizient in biomimetischer Weise.

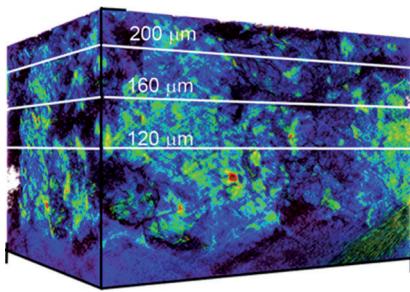


## Poröse Koordinationsnetzwerke

D. Feng, Z.-Y. Gu, J.-R. Li, H.-L. Jiang,  
Z. Wei, H.-C. Zhou\* — 10453–10456

Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222:  
Mesoporous Metal–Organic Frameworks  
with Ultrahigh Stability as Biomimetic  
Catalysts

**Titelbild**

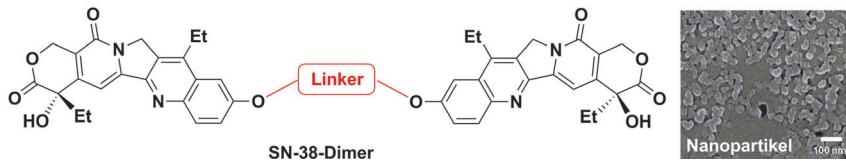


**Die vierdimensionale Visualisierung** der Katalysatorlagen einer Pt/C-Kathode in Membranelektrodenanordnungen (MEAs) gelang mithilfe einer neuartigen Methode, der laminographischen XAFS-Spektroskopie. Die Methode ermöglicht die Bildgebung der 3D-Verteilung des Pt-Nanopartikelkatalysators, und auch die chemischen Zustände von Pt-Katalysatoren in frischen und abgebauten MEAs lassen sich zerstörungsfrei verfolgen.

## Visualisierung von Elektroden

T. Saida, O. Sekizawa, N. Ishiguro,  
M. Hoshino, K. Uesugi, T. Uruga,  
S. Ohkoshi, T. Yokoyama,  
M. Tada\* — 10457–10460

4D Visualization of a Cathode Catalyst Layer in a Polymer Electrolyte Fuel Cell by 3D Laminography–XAFS



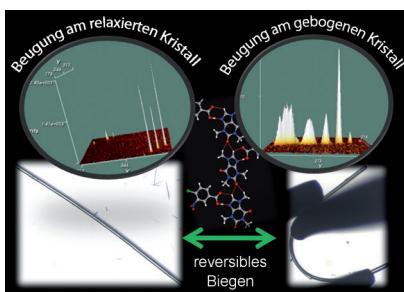
**Ein wasserunlöslicher Wirkstoff** kann in Form von Nanopartikeln vom menschlichen Körper aufgenommen werden. Mithilfe einer Umfällungsmethode wurden 50 nm große Nanopartikel aus dimerisiertem SN-38, einem antitumor-

aktiven Camptothecin-Derivat, erhalten. Die Partikel bilden stabile wässrige Dispersionen und können in Krebszellen eindringen, um deren Fortpflanzung stärker zu hemmen als Irinotecan.

## Nanotechnologie

H. Kasai,\* T. Murakami, Y. Ikuta, Y. Koseki,  
K. Baba, H. Oikawa, H. Nakanishi,  
M. Okada, M. Shoji, M. Ueda, H. Imahori,  
M. Hashida — 10461–10464

Creation of Pure Nanodrugs and Their Anticancer Properties



**Federnde Kristalle:** Cokristalle aus Koffein, 4-Chlor-3-nitrobenzoësäure und Methanol ( $1:1:<1$ ) weisen eine verzahnte Struktur mit schwachen Wechselwirkungen in den drei Raumrichtungen auf und lassen sich elastisch und reversibel biegen. Die langreichweitige Ordnung im Kristall bleibt auch nach vielen Biegezyklen erhalten, was Anwendungen als flexibles organisches Material in Aussicht stellt.

## Kristall-Engineering

S. Ghosh, C. M. Reddy\* — 10465–10469

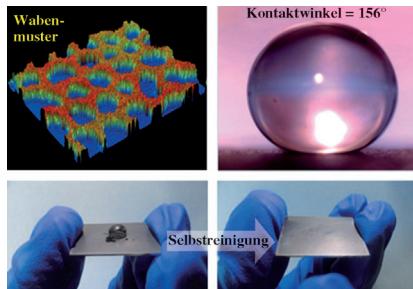
Elastic and Bendable Caffeine Cocrystals: Implications for the Design of Flexible Organic Materials



## Selbstreinigende Materialien

M. B. Avinash, E. Verheggen,  
C. Schmuck,\*  
T. Govindaraju\* **10470–10474**

Self-Cleaning Functional Molecular Materials



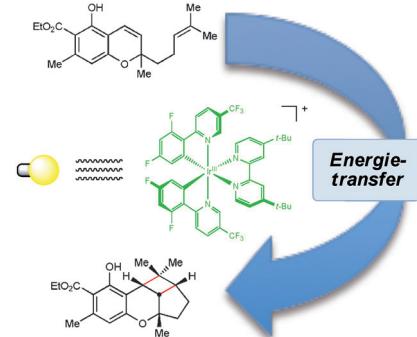
**Waschen und Polieren:** Ein einfaches lösungsbasiertes Verfahren führt über eine spontane hierarchische Aggregation zu Mikroanordnungen eines Naphthalin-diimid-Derivats. Mithilfe dieser Methode wurden weiterhin selbstreinigende Oberflächen mit sehr kleinem Abgleitwinkel ( $3^\circ$ ) und sehr kleiner Hysterese für den Kontaktwinkel ( $1^\circ$ ) erhalten.

## Photokatalyse

Z. Lu, T. P. Yoon\* **10475–10478**

Visible Light Photocatalysis of [2+2] Styrene Cycloadditions by Energy Transfer

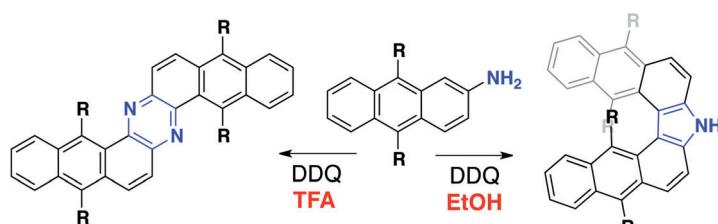
**Ein neuer Weg:** Styrole gehen in Gegenwart eines Iridium(III)-Polypyridyl-Komplexes (siehe Schema) bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht [2+2]-Cycloadditionen ein. Anders als bei früher beschriebenen Photoredoxkatalysen durch sichtbares Licht wird hier die Photosensibilisierung durch einen Energietransfer ausgelöst und nicht durch einen Elektronentransfer.



## Oligoacene

K. Goto, R. Yamaguchi, S. Hiroto,\*  
H. Ueno, T. Kawai,  
H. Shinokubo\* **10479–10482**

Intermolecular Oxidative Annulation of 2-Aminoanthracenes to Diazaacenes and Aza[7]helicenes



**Welcher Weg ist der richtige?** Die Produktverteilung der effizienten Oxidation von 2-Aminoanthracen-Derivaten zu Pyrazin- und Pyrrol-verbrückte Bisanthracenen kann durch Additive

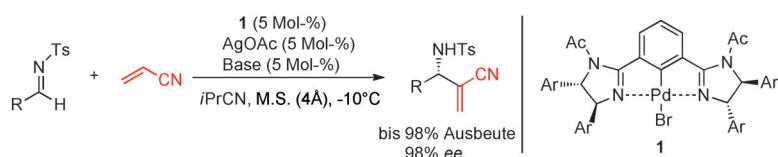
kontrolliert werden (siehe Schema; TFA = Trifluoressigsäure, DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon). Das Pyrrol-verbrückte Dimer ist ein Aza[7]helicen mit stabiler helikaler Konformation.

## Innen-Rücktitelbild

## Asymmetrische Synthese

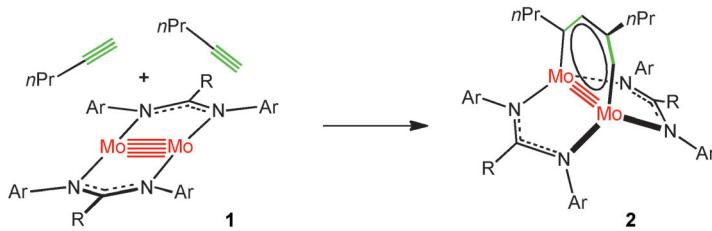
K. Hyodo, S. Nakamura,\*  
N. Shibata\* **10483–10487**

Enantioselective Aza-Morita–Baylis–Hillman Reactions of Acrylonitrile Catalyzed by Palladium(II) Pincer Complexes having  $C_2$ -Symmetric Chiral Bis(imidazoline) Ligands



**Schlicht effizient:** Eine Aza-Morita–Baylis–Hillman-Reaktion zwischen Acrylnitril und verschiedenen Iminen in Gegenwart chiraler Phebim-Pd<sup>II</sup>-Komplexe (**1**) ergibt die Produkte in hervorragenden Ausbeuten

und Enantioselektivitäten (siehe Schema). Somit steht ein leichtes und effizientes Syntheseverfahren für funktionalisierte  $\alpha$ -Methylen- $\beta$ -aminonitrile und deren Derivate zur Verfügung.



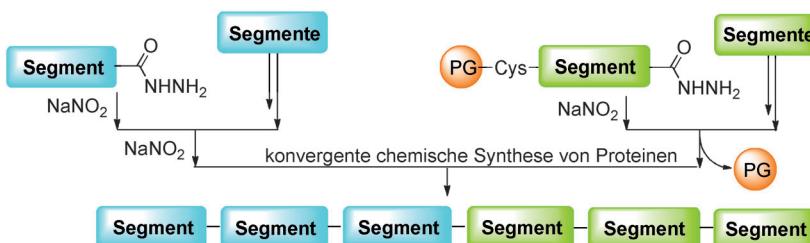
**Dritter Flügel:** Das Molybdänamidinat **1** mit Fünffachbindung reagiert mit zwei Äquivalenten 1-Pentin in einer [2+2+2]-Cycloaddition zu dem ersten benz-anellierte Produkt des Typs **2**, dessen  $C_4Mo_2$ -Ringe aromatischen Charakter

haben. Umsetzungen von **1** mit inneren Alkinen ergaben [2+2]-Cycloaddukte im Verhältnis 2:1 und 1:1 nach einem ähnlichen Mechanismus wie bei der Bildung von **2**.

## Aromatizität

H.-Z. Chen, S.-C. Liu, C.-H. Yen,  
J.-S. K. Yu,\* Y.-J. Shieh, T.-S. Kuo,  
Y.-C. Tsai\* — **10488 – 10492**

Reactions of Metal–Metal Quintuple Bonds with Alkynes: [2+2+2] and [2+2] Cycloadditions



## Totalsynthese

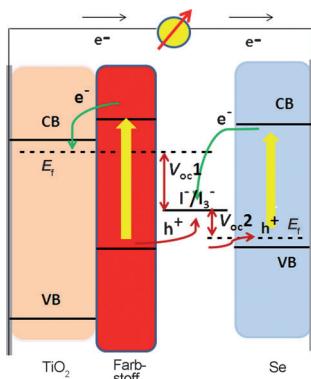
G.-M. Fang, J.-X. Wang,  
L. Liu\* — **10493 – 10496**

Convergent Chemical Synthesis of Proteins by Ligation of Peptide Hydrazides



**Rasche Vereinigung:** Eine allgemein anwendbare Strategie für die konvergente chemische Synthese von Proteinen aus Peptidsegmenten wurde entwickelt. Die Peptidhydrazid-Zwischenstufen können

kostengünstig hergestellt werden, und die neue Strategie wurde zur Synthese des 142 Aminosäuren langen Modellproteins RpS25 aus sechs Peptidsegmenten eingesetzt. PG = Schutzgruppe.

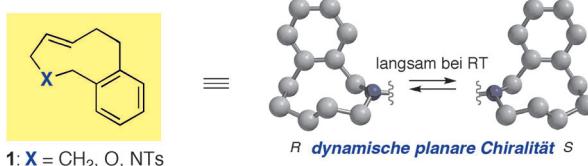


**Unter Hochspannung:** Eine Selen-basierte Photokathode wurde entwickelt, die in einer photoelektrochemischen Zelle eine hohe Leerlaufspannung  $V_{oc}$  von 318 mV und eine Effizienz von 0.34% aufweist. Ein höherer  $V_{oc}$ -Wert von 940 mV bei einer Effizienz von 0.98% resultierte, wenn die Photokathode in einer Tandemsolarzelle mit einer üblichen farbstoffsensibilisierten N719-Photoanode verwendet wurde.

## Solarzellen

J. Qian, K.-J. Jiang,\* J.-H. Huang, Q.-S. Liu,  
L.-M. Yang,\* Y. Song\* — **10497 – 10500**

A Selenium-Based Cathode for a High-Voltage Tandem Photoelectrochemical Solar Cell



## Chiralität

K. Tomooka,\* C. Iso, K. Uehara,  
M. Suzuki, R. Nishikawa-Shimono,  
K. Igawa — **10501 – 10504**

Planar-Chiral [7]Orthocyclophanes

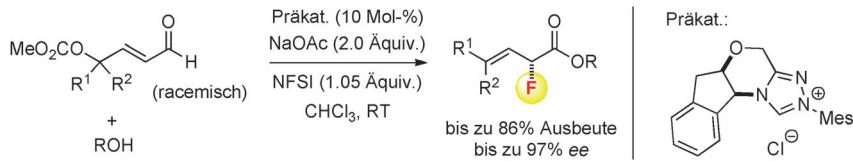


**Planare Chiralität** weisen die [7]Orthocyclophane **1**, die eine *E*-olefinische ansa-Kette enthalten, bei Umgebungstemperatur auf. Ihre stereochemische Stabilität hängt stark von der X-Gruppe ab, und

inter- und intramolekulare Umwandlungen von **1** (für X=NTs) liefern in stereospezifischer Weise eine Vielzahl von stickstoffhaltigen chiralen Verbindungen. Ts = 4-Toluolsulfonyl.

### Asymmetrische Fluorierung

Y.-M. Zhao, M. S. Cheung, Z. Lin,\*  
J. Sun\* **10505 – 10509**



Enantioselective Synthesis of  $\beta,\gamma$ -Unsaturated  $\alpha$ -Fluoroesters Catalyzed by N-Heterocyclic Carbenes

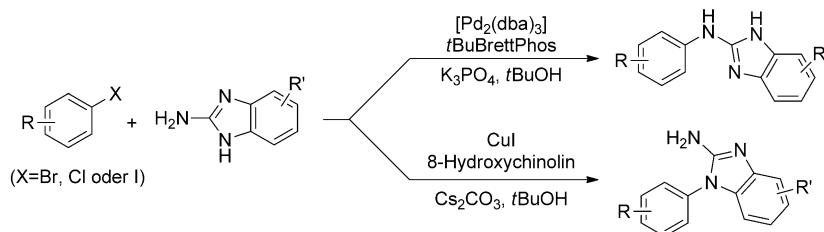
**NHC trifft auf F:** NHC-gebundene Enolate reagieren in einer katalytischen asymmetrischen Fluorierung zu  $\beta,\gamma$ -ungesättigten  $\alpha$ -Fluorestern, die mit guter Effizienz und Stereoselektivität erhalten werden (siehe Schema; NFSI = *N*-Fluorbenzolsulfon-

imid). Mit dieser Strategie werden mögliche Probleme wie Fluorierung in  $\gamma$ -Position und Difluorierung umgangen. Experimentelle Befunde zusammen mit DFT-Rechnungen liefern Einblicke in den Reaktionsmechanismus.

### Synthesemethoden

S. Ueda, S. L. Buchwald\* **10510 – 10513**

Catalyst-Controlled Chemoselective Arylation of 2-Aminobenzimidazoles



**Welches N darf es sein?** Die chemo-selektive und komplementäre Pd- und Cu-katalysierte N-Arylierung von 2-Amino-benzimidazolen wird beschrieben. Die selektive N-Arylierung der Aminogruppe

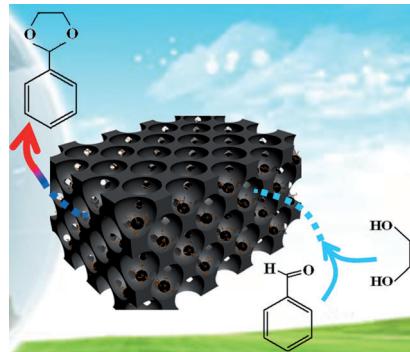
gelang mit einer Pd-katalysierten Methode, während zur selektiven N-Arylierung des Azol-Stickstoffatoms ein Cu-katalyserter Prozess zum Einsatz kam.

### Räumlich fixierte Nanokatalysatoren

Q. Yue, M. H. Wang, J. Wei, Y. H. Deng,\*  
T. Y. Liu, R. C. Che, B. Tu,  
D. Y. Zhao\* **10514 – 10518**

A Template Carbonization Strategy to Synthesize Ordered Mesoporous Silica Microspheres with Trapped Sulfonated Carbon Nanoparticles for Efficient Catalysis

Eine Karbonisierungsstrategie aus verdampfungsinduzierter Aggregation, In-situ-Karbonisierung und Sulfonierung wurde zur Synthese von geordneten mesoporösen  $\text{SiO}_2$ -Mikrokügelchen mit eingeschlossenen sulfonierten Kohlenstoffnanopartikeln genutzt. Die  $\text{SO}_3\text{H}$ -haltigen Mikrokügelchen sind exzellente Katalysatoren für die Kondensation von Benzaldehyd mit Ethylenglycol.

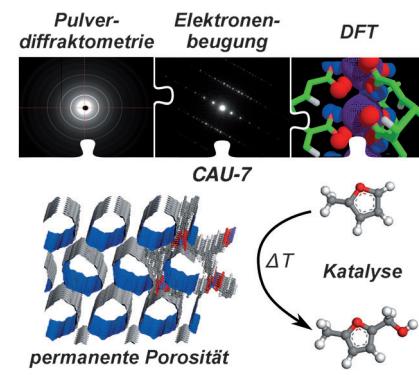


### Metall-organische Gerüste

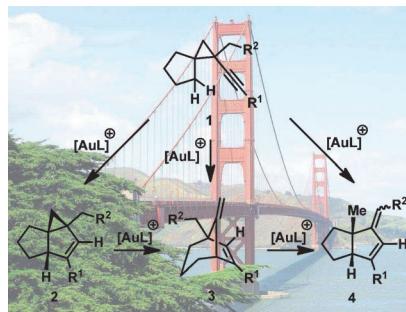
M. Feyand, E. Mugnaioli, F. Vermoortele,  
B. Bueken, J. M. Dieterich, T. Reimer,  
U. Kolb,\* D. de Vos,  
N. Stock\* **10519 – 10522**

Automated Diffraction Tomography for the Structure Elucidation of Twinned, Sub-micrometer Crystals of a Highly Porous, Catalytically Active Bismuth Metal-Organic Framework

**Ein kombinierter Ansatz:** Ein stabiles hochporöses Bismut-haltiges Metall-organisches Gerüst (CAU-7) wurde synthetisiert und seine Struktur durch eine Kombination aus Elektronenbeugung, Rietveld-Verfeinerung und DFT-Rechnungen bestimmt. Die Verbindung ist in der Hydroxymethylierung von Furan katalytisch aktiv (siehe Bild).



**Golden Gate:** Anhand von Alkinylspirocyclopropanen wurde ein goldkatalysierter Hydridtransfer von nichtaktivierten C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen auf elektronisch neutrale Alkine entwickelt. Verschiedene interessante carbocyclische Strukturen sind selektiv zugänglich, vorausgesetzt die Reaktionsbedingungen werden entsprechend gewählt. Mechanistische Studien stützen einen Verlauf über sequentielle goldkatalysierte C-H- und C-C-Bindungsspaltungen.



## Goldkatalyse

J. Barluenga,\* R. Sigüero, R. Vicente,  
A. Ballesteros,\* M. Tomás,  
M. A. Rodríguez \_\_\_\_\_ 10523 – 10527

Gold-Catalyzed Functionalization of  
Unactivated C(sp<sup>3</sup>)-H Bonds by Hydride  
Transfer Facilitated by  
Alkinylspirocyclopropanes



**Doch so einfach?** Direkte Trifluormethansulfanylierungen bereiten oft Probleme, weil es an hinreichend beständigen und gut handhabbaren Reagentien fehlt. Trifluormethansulfanamide bieten nun in

Kombination mit leicht zugänglichen Grignard-Reagentien auch in der Fluorchemie wenig versierten Chemikern eine Möglichkeit, Trifluormethylthioether zu synthetisieren.

## Organometallchemie

F. Baert, J. Colomb,  
T. Billard\* \_\_\_\_\_ 10528 – 10531

Electrophilic  
Trifluoromethanesulfanylation of  
Organometallic Species with  
Trifluoromethanesulfanamides



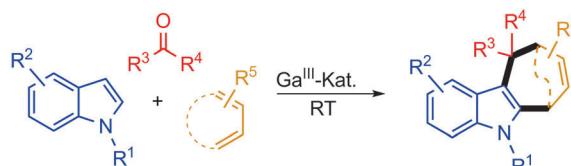
**Mikroschnitte und Analysen** von Zellen durch die Titeltechnik wurden genutzt, um die Kompartimentalisierung von Metaboliten in subzellulären Domänen zu untersuchen. Experimente an Pflanzen-Epidermiszellen weisen auf deutlich unterschiedliche Metabolitenprofile für Zellkern und Zytosol hin. Die Technik kann auch auf andere Zellarten angewendet werden und könnte mechanistische Einblicke liefern, die im Zusammenhang mit Krankheiten und Wirkstofftransport wichtig sind.

## Analytische Methoden

J. A. Stolee, B. Shrestha, G. Mengistu,  
A. Vertes\* \_\_\_\_\_ 10532 – 10535

Observation of Subcellular Metabolite  
Gradients in Single Cells by Laser Ablation  
Electrospray Ionization Mass  
Spectrometry

## Rücktitelbild



**Ohne Umrweg zu Indolen:** Die Titelreaktion liefert Cyclohepta[b]indol-Derivate in einem einzigen Schritt bei Raumtemperatur (siehe Schema) ohne Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit. DFT-Rechnun-

gen sprechen für eine stufenweise Cyclisierung, und die Vielseitigkeit der Methode wird mit dem zügigen Aufbau einer Bibliothek von Cyclohepta[b]indol-Analoga demonstriert.

## Heterocyclen

X. Han, H. Li, R. P. Hughes,  
J. Wu\* \_\_\_\_\_ 10536 – 10539

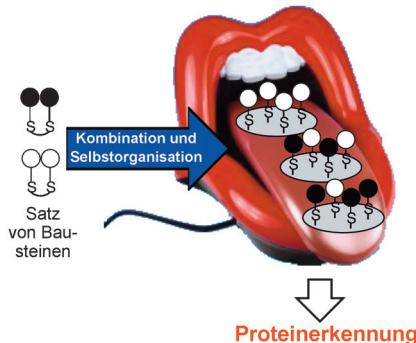
Gallium(III)-Catalyzed Three-Component  
(4+3) Cycloaddition Reactions

Biosensoren

Y. Hou,\* M. Genua, D. Tada Batista,  
R. Calemzuk, A. Buhot, P. Fornarelli,  
J. Koubachi, D. Bonnaffé,\* E. Saesen,  
C. Laguri, H. Lortat-Jacob,  
T. Livache\* — **10540 – 10544**



Continuous Evolution Profiles for  
Electronic-Tongue-Based Analysis



Eine „elektronische Zunge“ entsteht durch Selbstorganisation auf der Oberfläche eines SPR-Imaging-Prismas (SPR = Oberflächenplasmonenresonanz) mit Kombinationen einfacher Bausteine. Der kombinatorische Array detektiert Proteine in Lösung (siehe Schema) unter Verwendung von SPR-Imaging zur Beobachtung der Wechselwirkungen. Das Signal von jedem Spot hängt von dessen Zusammensetzung und vom zugegebenen Protein ab und korreliert mit der Reaktion der Nachbar-Spots.

C-H-Aktivierung

J. Sofack-Kreutzer, N. Martin, A. Renaudat,  
R. Jazzaar, O. Baudoin\* — **10545 – 10548**



Synthesis of Hexahydroindoles by  
Intramolecular C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H Alkenylation:  
Application to the Synthesis of the Core of  
Aeruginosins



**Vorstoß zum Kern:** Pd-katalysierte intramolekulare C<sub>sp<sup>3</sup></sub>-H-Arylierungen wurden auf Alkenylierungen ausgeweitet. Die Methode ist bemerkenswert selektiv und

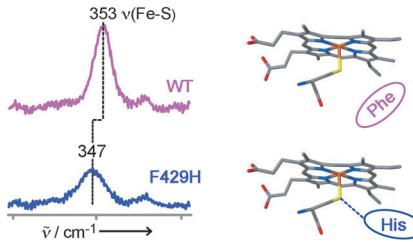
liefert nützliche Hexahydroindole, wie durch die Synthese des Octahydroindolkerns der Aeruginosin-Naturstofffamilie veranschaulicht wurde (siehe Schema).

Bindungsstärkenmodulation

P. J. Mak, Y. Yang, S.-C. Im, L. A. Waskell,\*  
J. R. Kincaid\* — **10549 – 10553**



Experimental Documentation of the  
Structural Consequences of Hydrogen-  
Bonding Interactions to the Proximal  
Cysteine of a Cytochrome P450



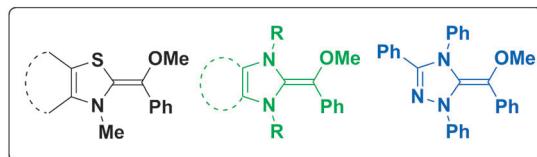
**Reaktivitätskontrolle:** Mit Resonanz-Raman-Spektroskopie wurde erstmals experimentell nachgewiesen, dass die Einführung eines H-Brücken-Donors in die proximale Tasche eines Cytochroms P450, das mit dem axialen Cysteinthiolat-Liganden wechselwirkt, die Fe-S-Streckschwingung um 6 cm<sup>-1</sup> schwächt (siehe Bild). Der vermutete *trans*-Effekt auf gebundene exogene Liganden wird ebenfalls bestätigt.

Organokatalyse

B. Maji, H. Mayr\* — **10554 – 10558**



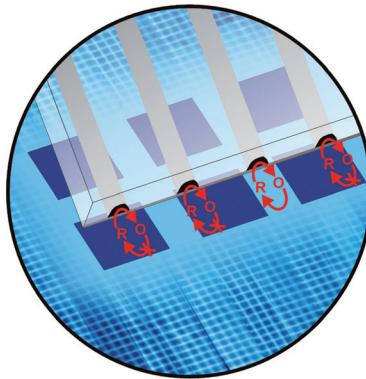
Struktur und Reaktivität O-methylierter  
Breslow-Intermediate



**So nah wie möglich:** Da Breslow-Intermediate üblicherweise in der Keto-Form vorliegen, können ihre O-geschützten Tautomeren als ihre engsten isolierbaren

Verwandten angesehen werden. Ihre Synthese und Struktur sowie die Kinetik ihrer Reaktionen mit Elektrophilen wurden untersucht.

**Reagentien für die Modifizierung von selbstorganisierten Monoschichten** werden an einem Array aus acht individuell adressierbaren Elektroden lokal erzeugt. Das Elektrodenarray ist aus einem weichen Polymermaterial gefertigt, das den Einsatz bei gleichzeitigem mechanischen Kontakt mit der empfindlichen Monoschicht ermöglicht, ohne dass Defekte hervorgerufen werden. Dadurch lassen sich das zeitaufwendige horizontale Ausrichten des Substrats vermeiden und die Rasterzeiten verkürzen.



### Selbstorganisierte Monoschichten

A. Lesch, B. Vaske, F. Meiners,  
D. Momotenko, F. Cortés-Salazar,  
H. H. Girault,  
G. Wittstock\* **10559–10563**

Parallele Abbildung und templatfreie Strukturierung selbstorganisierter Monoschichten mit weichen linearen Mikroelektrodenarrays



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



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

## Angewandte Ergänzung

Die Autoren dieser Zuschrift möchten die folgende Danksagung ergänzen:

„[\*\*] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.“

Reaktionen frustrierter Lewis-Paare mit konjugierten Ionen – selektive Hydrierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung

B.-H. Xu, G. Kehr, R. Fröhlich,  
B. Wibbeling, B. Schirmer, S. Grimme,  
G. Erker\* **7321–7324**

*Angew. Chem.* **2011**, *123*

DOI: 10.1002/ange.201101051

## Angewandte Berichtigung



The Benzyne Aza-Claisen Reaction

A. A. Cant, G. H. V. Bertrand,  
J. L. Henderson, L. Roberts,  
M. F. Greaney\* **5301–5304**

*Angew. Chem.* **2009**, *121*

DOI: 10.1002/ange.200901410

Den Verbindungen **14a**, **14b** und **14c** ist in Tabelle 3 dieser Zuschrift fälschlicherweise die *E*-Doppelbindungskonfiguration zugewiesen. Die korrekte Konfiguration ist *Z*, wie hier in der korrigierten Tabelle gezeigt. Diese Berichtigung wird ergänzt durch eine revidierte Hintergrundinformation.

Die Autoren entschuldigen sich für dieses Versehen.

**Tabelle 3:** Synthesis of medium-ring amines using the benzyne aza-Claisen rearrangement.<sup>[a]</sup>

Entry	Amine	Product	Yield [%] <sup>[b]</sup>
1			<b>14a</b> 41
2 <sup>[c]</sup>			<b>14b</b> 40
3			<b>14c</b> 28

[a] Reaction conditions: o-trimethylsilylphenyl triflate (1 equiv), amine (1.5 equiv), and CsF (3 equiv) in toluene (0.75 mL) and MeCN (0.25 mL). Reactions were carried out on a 0.2 mmol scale and were stirred for 24 hours at room temperature and then heated at reflux for 48 hours in a sealed tube. [b] Yield of isolated product. [c] 2 equivalents of o-trimethylsilylphenyl triflate to 1 equivalent of amine was used. Bn = benzyl.

## Weitere Informationen zu:

**CHEMISTRY**  
**AN ASIAN JOURNAL**

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

**Ibuprofen**  
Anti-Rheumatic / Fever Reducer  
Chiral Inducer

Tablet (200 mg each)

10/07 2012

Full Papers: Chirality in Drug-Related Research  
Reviews: Recent Developments in the Use of Chiral Compounds in the Life Sciences and Their Applications  
Letters: Recent Advances in Synthetic Chemistry  
Short Communications: Recent Advances in Synthetic Chemistry  
Book Reviews: Recent Advances in Synthetic Chemistry  
Editorial: Recent Advances in Synthetic Chemistry  
WILEY-VCH

**CHEMCATCHEM**  
Catalysis

Heterogeneous & Homogeneous & Bio- & Nano-Catalysis

10/2012

Reactants → Catalyst → Products

10/2012

Special Issue of the Month

www.chemcatchem.org

A Journal of ChemPubSoc Europe

WILEY-VCH

**CHEMPUSCHEM**

A GENUINLY MULTIDISCIPLINARY JOURNAL

Red-phase polymer  
Blue-phase polymer

9/2012

Full Papers: Drug Delivery by Mesoporous Silica Functionalized with Poly(ethyleneimine) and Gold Nanoparticles  
Review: Green Chemistry in Heterogeneous Catalysis  
Letter: Metal-Based MRI Probes  
Book Review: Recent Advances in Synthetic Chemistry  
Editorial: Recent Advances in Synthetic Chemistry  
WILEY-VCH

**ChemViews**  
Magazine of ChemPubSoc Europe

www.ChemViews.org

New online magazine of ChemPubSoc Europe and Wiley-VCH

Associated with ChemistryViews

www.chemviews.org