

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

12320 – 12323

## Service

## Autoren-Profil

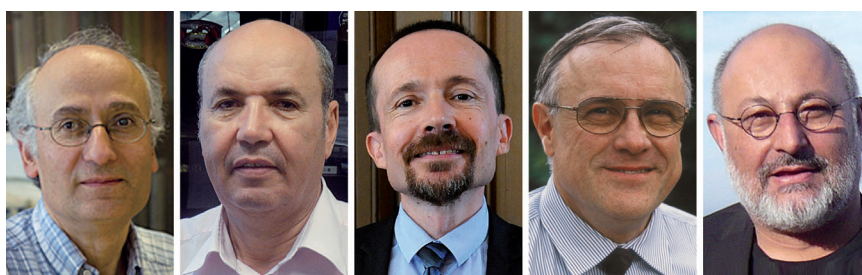


„Mein Hauptcharakterzug ist ein enormer Optimismus. Mein Motto ist alles, was ich tue, richtig zu genießen. ...“  
Dies und mehr von und über Kyoko Nozaki finden Sie auf Seite 12326.

Kyoko Nozaki \_\_\_\_\_ 12326 – 12327

## Nachrichten

Französische  
Chemiepreise 2012 \_\_\_\_\_ 12328 – 12329



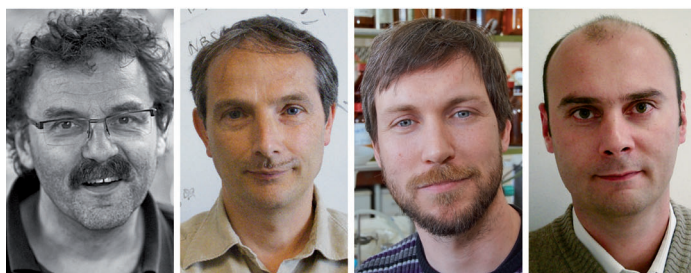
S. Z. Zard

L. Ouahab

P. Sautet

K. Müllen

M. W. Hosseini



Y. Journaux

J. Maddaluno

F. Gagosz

V. Gandon

## Bücher

Sand and Silicon

Denis McWhan

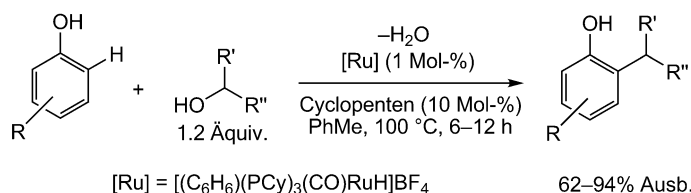
rezensiert von P. O. Hahn \_\_\_\_\_ 12330

## Highlights

### Dehydratisierende Alkylierung

J. W. Walton,  
J. M. J. Williams\* \_\_\_\_\_ 12332 – 12334

Ruthenium-katalysierte *ortho*-Alkylierung  
von Phenolen mit Alkoholen durch  
dehydratisierende Kupplung



**Alkohol rein, Wasser raus:** Phenole wurden in einer Ruthenium-katalysierten *ortho*-Alkylierung mit nichtaktivierten Alkoholen als Alkylierungsreagentien umgesetzt (siehe Schema; Cy = Cyclohexyl).

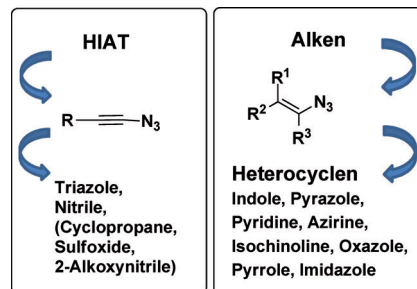
Weil als einziges Nebenprodukt Wasser anfiel, ist diese Methode atomökonomischer und „grüner“ als klassische Verfahren zur C-C-Verknüpfung.

### 1-Azidoalkene und 1-Azidoalkyne

N. Jung,\* S. Bräse\* — 12335 – 12337

Vinyl- und Alkynyl-Azide: altbekannte Intermediate im Fokus moderner Synthesemethoden

**Auf die Schliche gekommen:** Während 1-Azidoalkene schon lange als wichtige Intermediate zur Bildung von vielen Stickstoffheterocyclen bekannt sind, konnte die Existenz der entsprechenden 1-Azidoalkyne für lange Zeit nicht zweifelsfrei bewiesen werden. Die Synthese von 1-Azidoacetylen, das zum ersten Mal vollständig charakterisiert wurde, erbrachte erst kürzlich den unumstößlichen Beweis für die Existenz dieser Substanzklasse.

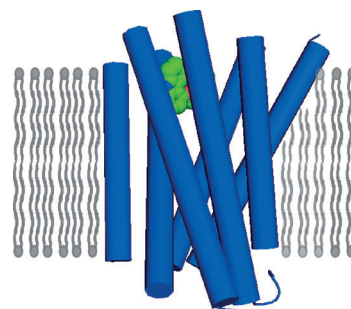


### Nobelpreis für Chemie 2012

F. Hausch,\* F. Holsboer — 12338 – 12341

Die sieben Säulen der molekularen Pharmakologie: GPCR-Forschung mit Chemie-Nobelpreis geehrt

**G-Protein-gekoppelte Rezeptoren** mit sieben Transmembranhelices sind die wichtigste Klasse von Wirkstoffzielen. Ihre molekulare und strukturelle Charakterisierung wurde nun mit dem Nobelpreis für Chemie an Robert J. Lefkowitz und Brian K. Kobilka gewürdigt.

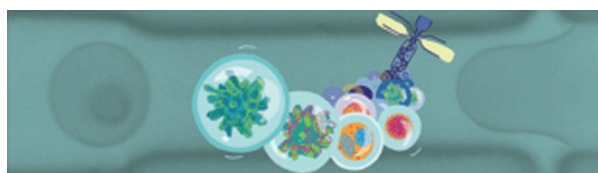


## Aufsätze

### Leben in einer Blase

H. N. Joensson,\*  
H. Andersson Svahn — 12342 – 12359

Tropfen-Mikrofluidik für die Einzelzellanalyse



**Einzelhaft:** Die Einzelzellanalyse ist eine der interessantesten Anwendungen in der tropfenbasierten Mikrofluidik. Tropfen bilden robuste Kompartimente in der Größe einzelner Zellen, ermöglichen die Verkapselung und Manipulation von Zellen zusammen mit ihrer unmittelbaren

Umgebung, können monodispers erhalten werden und bieten die Möglichkeit einer automatisierten Analyse. Dieser Aufsatz legt besonderes Augenmerk auf die Einzelzellanalyse und ihre Anwendungen im Wirkstoffscreening und in der Gen- und Enzymanalytik.

## Zuschriften

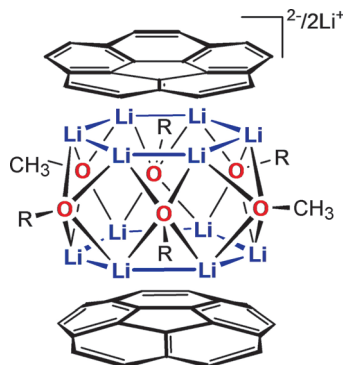


### Supramolekulare Chemie

A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov,  
M. A. Petrukhina\* — 12360 – 12364



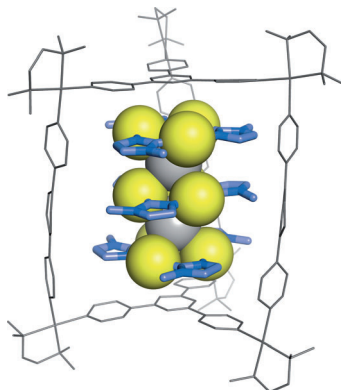
Pentadecker Supramolecules with a Lithium Alkoxo Nanobelt Sandwiched between Two Highly Charged Buckybowl Surfaces



**Stapeln angesagt:** Bei der Reduktion von Corannulen mit Lithiummetall im Überschuss in Dimethoxyethan (DME) entstehen verblüffende mehrschichtige supramolekulare Aggregate (siehe Bild), in denen Lithiumalkoxo-Nanogürtel zwischen zwei vierfach reduzierten Corannulen-Schalen eingeschlossen sind,  $[C_{20}H_{10}^{4-}/Li_6(OR)_6Li_6/C_{20}H_{10}^{4-}]^{2-}$ . Die Alkoxogruppen ( $R = CH_3O$  oder/und  $CH_3OCH_2CH_2O$ ) sind Produkte der Li-induzierten Spaltung von DME.

### Frontispiz

**Miniaturisierte Schatzkiste:** Ein  $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Ag}^{\text{I}}$ -Ionen-Tripeldeckercluster wurde durch abwechselnde Anordnung cyclischer dreikerniger  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Komplexe und  $\text{Ag}^{\text{I}}$ -Ionen innerhalb eines selbstorganisierten Käfigs synthetisiert. Der kastenförmige Käfighohlraum eignet sich nicht nur zur Beschränkung der Clusterzahl, sondern auch zur Stabilisierung schwach assoziierter Metallionen, die ohne Hilfe des Käfigs nicht existieren können.



### Metallionencluster

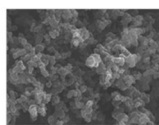
T. Osuga, T. Murase,  
M. Fujita\* 12365 – 12367

Triple-Decker  $\text{Au}_3\text{-Ag-Au}_3\text{-Ag-Au}_3$  Ion Cluster Enclosed in a Self-Assembled Cage



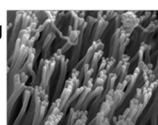
Kohlenstoffpulver

Oxidation



oxidierter Kohlenstoff

Karbonisierung



Kohlenstoff-Nanofasern

**Kohlenstoff-Nanofasern** wurden auf einfache Weise durch die direkte Karbonisierung leicht zugänglicher Kohlenstoffquellen wie künstliche Graphite und Acetylen-

Ruß in Gegenwart eines Eisenkatalysators erhalten. Somit ist ein billiges Verfahren zur Herstellung von Nanokohlenstoffen verfügbar.

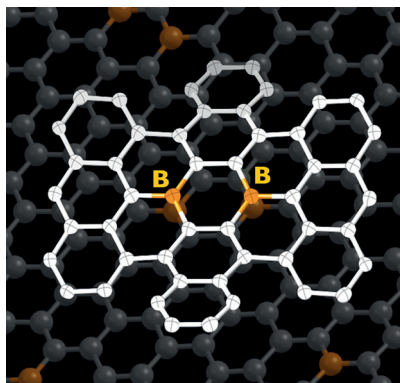
### Nanostrukturen

Y. Shen, L. Yan, H. Song,\* J. Yang, G. Yang,  
X. Chen, J. Zhou, Z.-Z. Yu,  
S. Yang 12368 – 12371

A General Strategy for the Synthesis of Carbon Nanofibers from Solid Carbon Materials



**BBC-Neuheit:** Zwei Boratome wurden mithilfe einer „Bottom-up“-Synthese in ein Kohlenstoffnanoblatt eingebaut, wobei „B-dotiertes Nanographen“ mit definierter Struktur (siehe Bild) erhalten wurde. Experimentelle und theoretische Analysen enthüllen die wesentliche Rolle der beiden Boratome für die charakteristischen Eigenschaften des Systems, z. B. die breiten Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich und reversible Redoxprozesse.



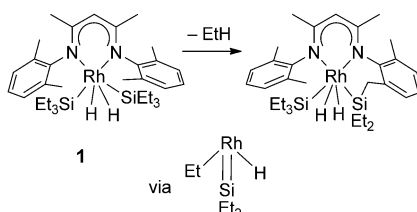
### Graphen

C. Dou, S. Saito,\* K. Matsuo, I. Hisaki,  
S. Yamaguchi\* 12372 – 12376

A Boron-Containing PAH as a Substructure of Boron-Doped Graphene



**Die Kupplung** von  $\text{HSiEt}_3$  und verwandten Silanen an  $\beta$ -Diiminat-Liganden erfordert eine Reihe von Si-H-, C-H- und Si-C-Bindungsbrüchen und -bildungen. Der Komplex **1** verliert eine  $\text{Et(Si)}$ -Gruppe als Ethan und kuppelt das verbleibende  $\text{SiEt}_2\text{H}$ -Fragment an eine benzyliche Methylgruppe des Ligandgerüsts. DFT-Rechnungen zufolge verläuft die Reaktion über Silylen-Intermediate.



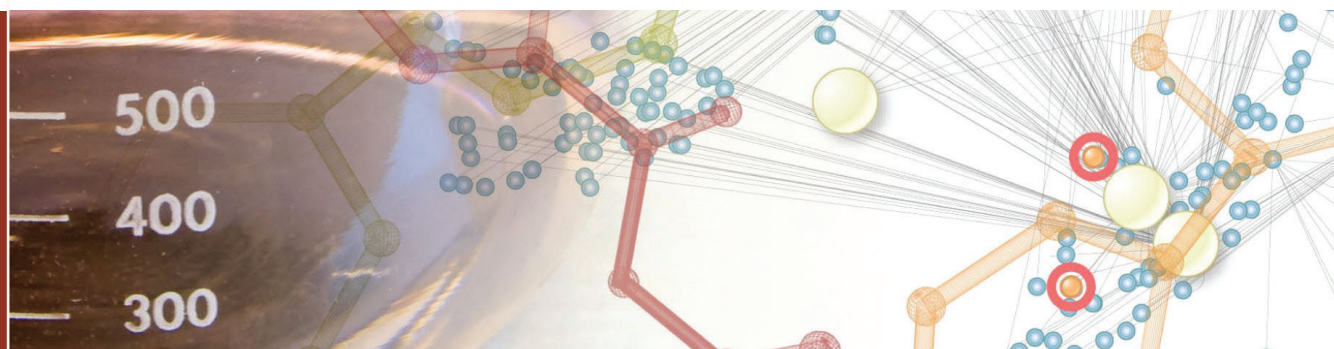
### Si-C-Aktivierung

D. Zhu, D. J. Kozera, K. D. Enns,  
P. H. M. Budzelaar\* 12377 – 12380

Cascade Activation of Si-H, C-H, and Si-C Bonds at a Rhodium  $\beta$ -Diimine Complex







## Novartis is pleased to announce the 2012 recipients of the Novartis Early Career Award in Organic Chemistry



**Professor Sarah E. Reisman,**  
*California Institute of Technology, Pasadena, CA, USA*

Sarah Reisman earned her Ph.D. in 2006 from Yale University in the research group of Professor John Wood. For her postdoctoral work she pursued studies at Harvard University as a NIH fellow, working with Professor Eric Jacobsen. In 2008, Sarah began her independent career at the California Institute of Technology and has gone on to build an excellent reputation as one of the leaders in natural product synthesis, addressing complex total synthesis problems with innovative approaches as well as the development of new synthetic methods.



**Professor Corey R. J. Stephenson,**  
*Boston University, Boston, MA, USA*

Corey Stephenson earned his Ph.D. in 2004 from the University of Pittsburgh working with Professor Peter Wipf. He went on to postdoctoral studies at ETH Zürich working with Professor Erick Carreira. In 2007 Corey joined the Department of Chemistry at Boston University as an Assistant Professor, and is a co-principle investigator for Boston University's Center for Methodologies and Library Development. Since this time he has emerged as a leader in the field of visible-light activated redox chemistry, developing new photocatalysts and synthetic methods for use in the synthesis of natural products.

The Novartis Early Career Award in Organic Chemistry is presented annually to outstanding scientists within 10 years of having established an independent academic research career, in the areas of organic or bioorganic chemistry in the broadest sense. Two winners are identified, from the Global Research community, each of whom receives an unrestricted research grant.

Past Awardees: David Chen, Seoul National University (2011); David Spiegel, Yale University (2011); Karl Gademann, University of Basel (2010); Jin-Quan Yu, The Scripps Research Institute (2010); Magnus Rueping, RWTH Aachen University (2009); Christopher J. Chang, University of California, Berkeley (2009); Matthew J. Gaunt, University of Cambridge (2008); Jeffrey S. Johnson, University of North Carolina at Chapel Hill (2008); Lukas J. Goossen, Technische Universität Kaiserslautern (2007); Anna K. Mapp, University of Michigan Ann Arbor (2007); Armido Studer, University of Münster (2006); F. Dean Toste, University of California Berkeley (2006); Benjamin List, Max Planck Institute Mülheim (2005); Dirk Trauner, University of California Berkeley (2005); J. Stephen Clark, University of Nottingham (2004); Jonathan P. Clayden, University of Manchester (2004); Thorsten Bach, Technical University of Munich (2003); Bernhard Breit, University of Freiburg (2002); Thomas Carell, University of Munich (2002).

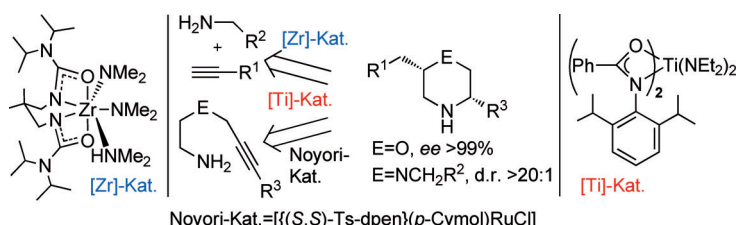
**C-Punkte zur Hand:** Biokompatible lumineszierende Kohlenstoffnanopunkte mit geringer Toxizität und charakteristischer Photolumineszenz wurden synthetisiert. Diese „C-Punkte“ könnten sich für vielfältige Anwendungen eignen, z. B. als Fälschungssicherung sowie zur Verschlüsselung oder Speicherung von Informationen.



### Kohlenstoffnanopunkte

S. Qu, X. Wang, Q. Lu, X. Liu,\*  
L. Wang\* 12381 – 12384

A Biocompatible Fluorescent Ink Based on Water-Soluble Luminescent Carbon Nanodots



### Heterocyclus-Synthese

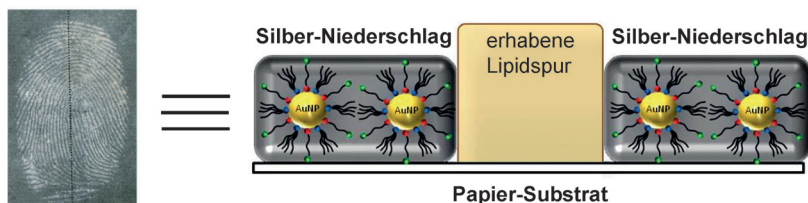
H. Zhai, A. Borzenko, Y. Y. Lau, S. H. Ahn,  
L. L. Schafer\* 12385 – 12389

Catalytic Asymmetric Synthesis of Substituted Morpholines and Piperazines



**Unter zwei Bedingungen:** Die modulare und enantioselektive Synthese von 3-substituierten Morpholinen sowie die diastereoselektive Synthese von 2,5-substituier-

ten Piperazinen wird beschrieben. Der entscheidende Hydroaminierungsschritt wird jeweils durch Gruppe-4-Metalle katalysiert.



**Preis ohne Schweiß:** „Negative“ von Fingerabdrücken lassen sich auf Papier mithilfe von Goldnanopartikeln (Kreise) mit einem difunktionellen Liganden und anschließende Silberabscheidung gewinnen. Dabei ist das Papier das Substrat und

der Fingerabdruck die Maske. Die Unterschiede in der Schweißzusammensetzung individueller Personen spielen keine Rolle, sodass dieser Ansatz zur Entdeckung latenter Fingerabdrücke für Behörden nützlich sein könnte.

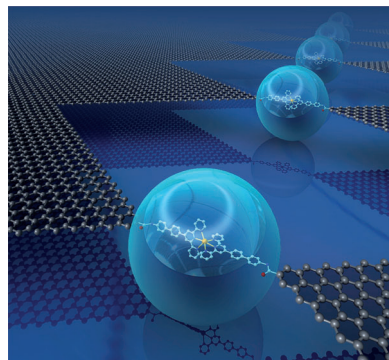
### Goldnanopartikel

N. Jaber, A. Lesniewski, H. Gabizon,  
S. Shenawi, D. Mandler,\*  
J. Almog\* 12390 – 12393

Visualization of Latent Fingermarks by Nanotechnology: Reversed Development on Paper—A Remedy to the Variation in Sweat Composition



**Eine Reihe aus molekularen Lücken** wird in einer Graphenmonoschicht lithographisch mithilfe einer Maske mit gepunkteter Linie erzeugt. Elektrisch aktive Moleküle werden dann kovalent in hoher Ausbeute mit diesen Punktkontakten verdrahtet, was stabile molekulare Funktionseinheiten ergibt, die beispielsweise bei chemischer Behandlung ihre Leitfähigkeit reversibel schalten können.



### Molekulare Elektronik

Y. Cao, S. Dong, S. Liu, L. He, L. Gan,  
X. Yu, M. L. Steigerwald, X. Wu, Z. Liu,  
X. Guo\* 12394 – 12398

Building High-Throughput Molecular Junctions Using Indented Graphene Point Contacts



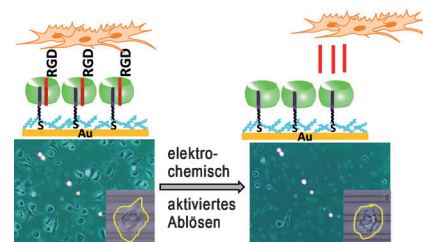
## Wirt-Gast-Systeme

Q. An, J. Brinkmann, J. Huskens,  
S. Krabbenborg, J. de Boer,  
P. Jonkheijm\* ————— 12399 – 12403



A Supramolecular System for the  
Electrochemically Controlled Release of  
Cells

Ein redoxaktiver supramolekularer Kom-  
plex bewirkt das elektrochemisch akti-  
vierte Ablösen von Zellen (siehe Bild). Das  
Wirtmolekül CB[8] (grün) verknüpft ober-  
flächengebundenes Viologen (lila) mit  
lösungsexponierten RGD-Peptiden (rot).  
Eine elektrochemische Reduktion spaltet  
den Komplex, setzt die Peptide frei und  
löst so die Zellen vom Substrat ab. Die  
supramolekulare Strategie funktioniert  
auch mit Mikroelektroden.



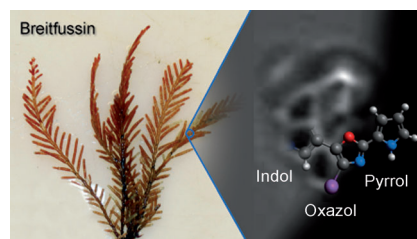
## Rücktitelbild

## Naturstoffe

K. Ø. Hanssen, B. Schuler, A. J. Williams,  
T. B. Demissie, E. Hansen, J. H. Andersen,  
J. Svenson, K. Blinov, M. Repisky, F. Mohn,  
G. Meyer, J.-S. Svendsen, K. Ruud,  
M. Elyashberg, L. Gross, M. Jaspars,\*  
J. Isaksson\* ————— 12404 – 12407



A Combined Atomic Force Microscopy  
and Computational Approach for the  
Structural Elucidation of Breitfussin A and  
B: Highly Modified Halogenated  
Dipeptides from *Thuiaria breifussi*



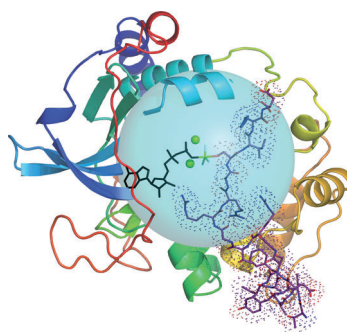
**Neue Klasse:** Erstmals konnten Struktu-  
ren von aus *Thuiaria breifussi* isolierten  
Verbindungen – den Breitfussinen – auf-  
geklärt werden. Diese Strukturklasse  
besteht aus Indol-Oxazol-Pyrrol-Einheiten.  
Wegen der geringen Mengen gelang keine  
Kristallisation, weshalb die Strukturen mit  
einer neuartigen Kombination aus  
Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Dich-  
tefunktionalrechnungen bestimmt  
wurden. Mit AFM ließen sich alle Ver-  
knüpfungspunkte der Ringe und der  
anderen Substituenten festlegen.

## Enzymkatalyse

Y. Jin, M. J. Cliff, N. J. Baxter,  
H. R. W. Dannatt, A. M. Hounslow,  
M. W. Bowler, G. M. Blackburn,\*  
J. P. Waltho\* ————— 12408 – 12411



Charge-Balanced Metal Fluoride  
Complexes for Protein Kinase A with  
Adenosine Diphosphate and Substrate  
Peptide SP20



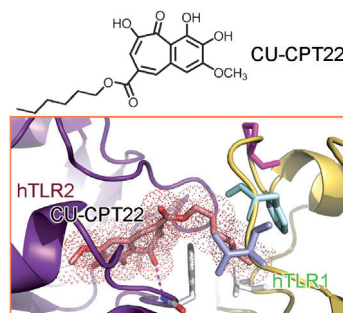
**Gut ausgeglichen:** Mit  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spek-  
troskopie wurde ein Trifluoromagne-  
sium(II)-Komplex des Proteins Kinase A  
(bunt) mit Adenosindiphosphat  
(schwarz), dem  $\text{MgF}_3^-$ -Ion (grün) und  
dem Substratpeptid SP20 (violett mit  
Punkten) bestimmt. Eine Kugel (cyan)  
umfasst alle katalytischen Komponenten  
und den größten Teil des SP20-Substrats.  
Der Inhalt der Kugel ist entsprechend der  
Hypothese des Ladungsausgleichs unge-  
laden.

## Wirkstoffentwicklung

K. Cheng, X. H. Wang, S. T. Zhang,  
H. Yin\* ————— 12412 – 12415



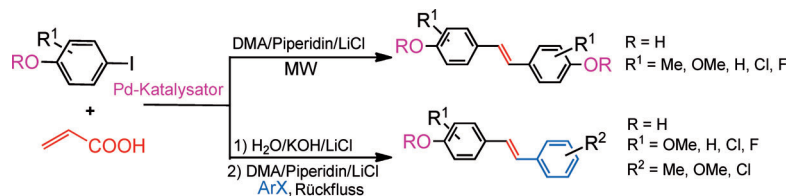
Discovery of Small-Molecule Inhibitors of  
the TLR1/TLR2 Complex



**Ein wichtiger Regulator** im angeborenen  
Abwehrsystem, der Proteinkomplex der  
Toll-ähnlichen Rezeptoren 1 und 2 (TLR1/  
TLR2), gibt bei der Behandlung verschie-  
dener Immunerkrankungen ein vielver-  
sprechendes Ziel ab. Die neuartige Ver-  
bindung CU-CPT22 kann mit der Bindung  
des spezifischen Lipoproteinliganden an  
TLR1/TLR2 konkurrieren (siehe Bild) und  
entfaltete eine starke und spezifische  
Inhibitorwirkung. Im weiteren Verlauf  
wurden Signale von  $\text{TNF-}\alpha$  und  $\text{IL-1}\beta$   
unterdrückt.

## Innen-Rücktitelbild





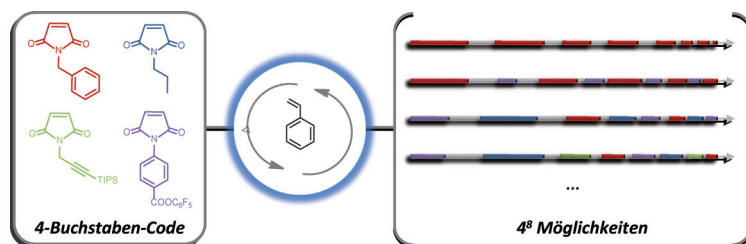
**(Mikro)Wellenreiter:** Die Titelstrategie führt zur Synthese von symmetrischen oder unsymmetrischen hydroxylierten Stilbenoiden aus 4-Halogenphenolen und einer Acrylsäure als Kupplungspartner

(siehe Schema; DMA = *N,N*-Dimethylacetamid, MW = Mikrowellen). Schutzgruppen sind nicht nötig, und ein einzelner Palladiumkatalysator wird verwendet.

## Kreuzkupplungen

A. Shard, N. Sharma, R. Bharti,  
S. Dadhwal, R. Kumar,  
A. K. Sinha\* 12416–12419

Tandem Heck/Decarboxylation/Heck Strategy: Protecting-Group-Free Synthesis of Symmetric and Unsymmetric Hydroxylated Stilbenoids



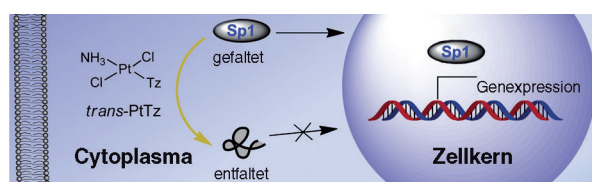
**Automatisch** und sequenzkontrolliert verläuft die Copolymerisation von Styrol und N-substituierten Maleimiden zur Herstellung beispielloser Polymermikrostruktu-

ren (mit 65 536 möglichen Anordnungen). Durch den Einsatz von vier N-substituierten Maleimiden wurden hoch komplexe Monomersequenzmuster erhalten.

## Sequenzkontrollierte Polymerisation

D. Chan-Seng, M. Zamfir,  
J.-F. Lutz\* 12420–12423

Polymer-Chain Encoding: Synthesis of Highly Complex Monomer Sequence Patterns by Using Automated Protocols



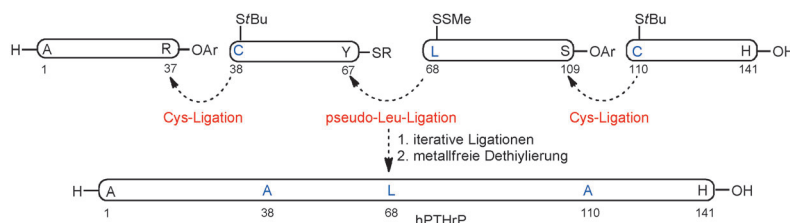
**Keine Migration:** Der antitumoraktive *trans*-Platin-Thiazol-Komplex *trans*-PtTz zeigt gegenüber dem Transkriptionsfaktor SP1, der in Tumorzellen überexprimiert ist, eine hohe Reaktivität. Die Anbindung

von *trans*-PtTz stört die Wechselwirkung der DNA mit Sp1 in vitro und verhindert die Migration des Proteins aus dem Cytoplasma in den Zellkern (siehe Bild).

## Protein-Expression

S. Chen, D. Xu, H. Jiang, Z. Xi, P. Zhu,  
Y. Liu\* 12424–12428

*Trans*-Platinum/Thiazole Complex Interferes with Sp1 Zinc-Finger Protein



**Die konvergente Synthese** eines mit dem menschlichen Parathyroid-Hormon verwandten Proteins (hPTHrP, siehe Schema) wurde durch iterative Peptid-

ligationen gefolgt von metallfreier Dethylierung ermöglicht. Die biologische Aktivität des synthetischen PTHrP wurde ebenfalls nachgewiesen.

## Proteinsynthese

J. Li, S. Dong, S. D. Townsend, T. Dean,  
T. J. Gardella,  
S. J. Danishefsky\* 12429–12433

Chemistry as an Expanding Resource in Protein Science: Fully Synthetic and Fully Active Human Parathyroid Hormone-Related Protein (1–141)

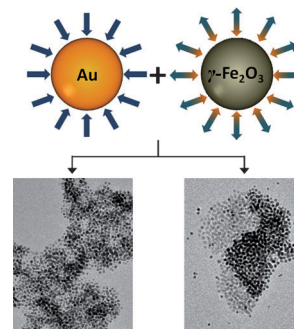
## Nanostrukturen

M. Boterashvili, M. Lahav, T. Shirman,  
D. Freeman,  
M. E. van der Boom\* — 12434 – 12437



Integrated and Segregated Au/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Binary Nanoparticle Assemblies

**Mischt es sich oder nicht?** Integrierte (links) und segregierte (rechts) Aggregate entstehen bei der Behandlung funktionalisierter  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikel (NPs) mit AuNPs. Die Natur der binären Mischung hängt von der Deckschicht auf den  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NPs und dem ursprünglichen Aggregationszustand der AuNPs ab. Zur Bildung segregierter Aggregate kommt es, wenn AuNP-Aggregate als Nukleationsstellen für das Wachstum von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NP-Domänen vorliegen.



## Fingerabdrücke

M. Wood, P. Maynard,\* X. Spindler,  
C. Lennard, C. Roux — 12438 – 12440



Visualization of Latent Fingerprints Using  
an Aptamer-Based Reagent



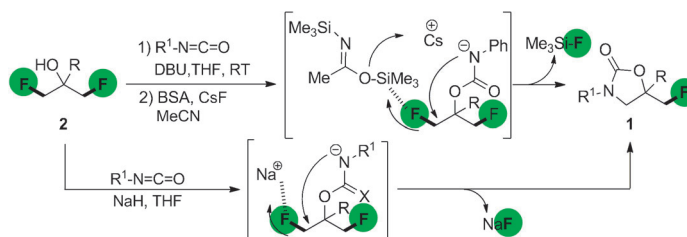
**Nicht anfassen!** An Lysozym bindende Aptamere werden in Aptamer-basierte Reagentien umgesetzt, mit denen latente Fingerabdrücke hoch selektiv und empfindlich entwickelt werden können. Das Design von Aptameren, die an Komponenten latenter Fingerabdrücke binden, erschließt eine neue Reihe an Nachweismethoden, die bisher noch nicht erforscht wurde.

## Organofluorchemie

G. Haufe,\* S. Suzuki, H. Yasui, C. Terada,  
T. Kitayama, M. Shiro,  
N. Shibata\* — 12441 – 12445



C–F Bond Activation of Unactivated  
Aliphatic Fluorides: Synthesis of  
Fluoromethyl-3,5-diaryl-2-oxazolidinones  
by Desymmetrization of 2-Aryl-1,3-  
difluoropropan-2-ols



**F als Angriffspunkt:** Oxazolidinone **1** mit biologischer Bedeutung wurden durch Desymmetrisierung nichtaktivierter aliphatischer Difluoride über eine Si-induzierte katalytische C-F-Bindungsspaltung mit Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) und

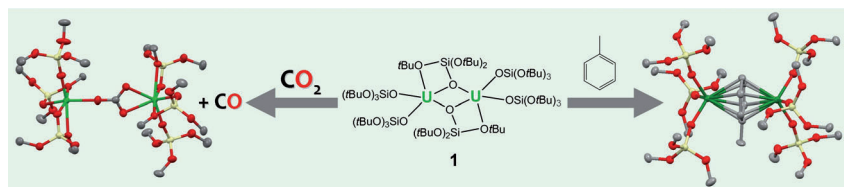
CsF synthetisiert. Außerdem gelang die direkte Umwandlung von **2** mit Isocyanaten in **1** in einer Carbamoylierungs-Cyclisierungs-Kaskade, wobei die Cyclisierung durch eine Na-vermittelte C-F-Aktivierung ausgelöst wird.

## Uransiloxide

V. Mougél, C. Camp, J. Pécaut, C. Copéret,  
L. Maron, C. E. Kefalidis,  
M. Mazzanti\* — 12446 – 12450



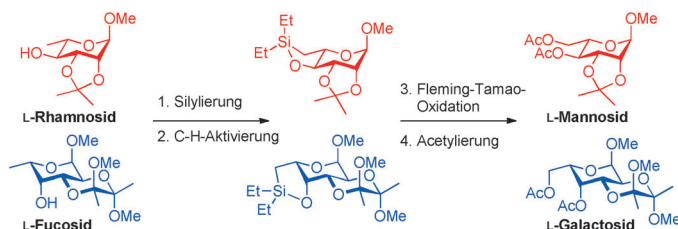
Siloxides as Supporting Ligands in  
Uranium(III)-Mediated Small-Molecule  
Activation



**Siloxide** unterstützen die Reduktion kleiner Moleküle durch Uran-Komplexe. Die Behandlung von [U{N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>] mit HOSi(OtBu)<sub>3</sub> (3 Äquiv.) liefert den neuartigen homoleptischen Uran(III)-Siloxid-

Komplex **1**, der als Zwei-Elektronen-Reduktionsmittel für CS<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> (siehe Schema) wirkt. Komplex **1** reduziert außerdem Toluol und bildet einen invertierten Diuran-Sandwichkomplex.





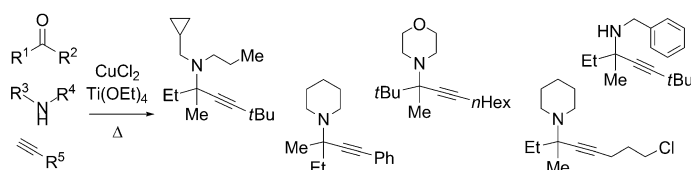
**Zucker durch C-H-Aktivierung:** Die Titelverbindungen wurden ausgehend von den entsprechenden 6-Deoxyzuckern durch intramolekulare C-H-Aktivierung in hohen Ausbeuten hergestellt. Diethylsilan rea-

giert mit der 4-OH-Gruppe gefolgt von der Bildung einer Si-C-Bindung. Beide Schritte verlaufen iridiumkatalysiert und in einem Gefäß. Die Fleming-Tamao-Oxidation führt zu den L-Zuckern.

## Zuckersynthese

T. G. Frihed, M. Heuckendorff,  
C. M. Pedersen,\*  
M. Bols\* 12451 – 12454

Easy Access to L-Mannosides and L-Galactosides by Using C–H Activation of the Corresponding 6-Deoxysugars



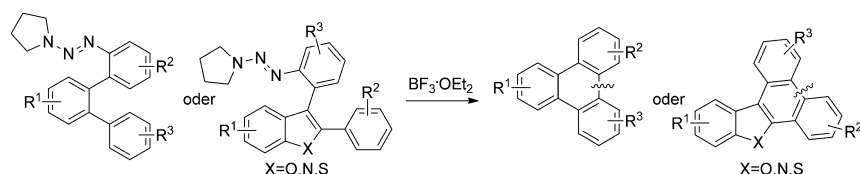
**Mit vereinten Kräften** katalysieren Cu<sup>II</sup> und Ti<sup>IV</sup> die erste Dreikomponentenkupplung nichtaktivierter Ketone mit vielfältigen Aminen und endständigen Alkinen, die ohne Lösungsmittel vierfach substituierte Propargylamine liefert (siehe Schema).

Durch das System aus zwei Metallen gelingt die Bildung eines Ketimins, das anschließend angegriffen wird, was einen neuen Weg für Mehrkomponentenreaktionen mit Ketonen als Elektrophilen eröffnet.

## Quartäre Zentren

C. J. Pierce, M. Nguyen,  
C. H. Larsen\* 12455 – 12458

Copper/Titanium Catalysis Forms Fully Substituted Carbon Centers from the Direct Coupling of Acyclic Ketones, Amines, and Alkynes



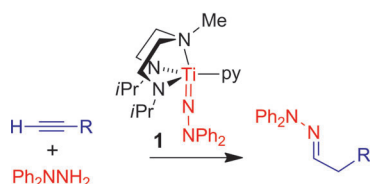
**Ringe, Ringe und noch mehr Ringe:** Die hier vorgestellte intramolekulare Friedel-Crafts-Arylierung liefert ausgehend von

Aryltriazene-Vorstufen polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe mit fünf-, sechs- und siebengliedrigen Ringen.

## Polycyclische Kohlenwasserstoffe

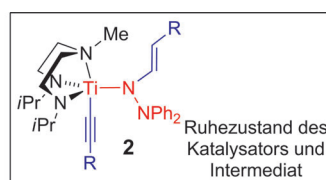
J. Zhou, W. Yang, B. Wang,  
H. Ren\* 12459 – 12463

Friedel–Crafts Arylation for the Formation of C<sub>sp<sup>2</sup></sub>–C<sub>sp<sup>2</sup></sub> Bonds: A Route to Unsymmetrical and Functionalized Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Aryl Triazenes



**Kleine Änderung, große Wirkung:** Die Reaktion des Titan-Komplexes **1** mit terminalen Alkinen ergibt die ungewöhnlichen Acetylid-Vinylhydrazid(1-)-Verbindungen **2** (R = 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>X (X = Me, CF<sub>3</sub>, OMe), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, SiMe<sub>3</sub>) als Zwischenstufen

einer Hydrohydrazinierung. Ein ähnlicher Komplex mit größeren Trimethylsilylsubstituenten anstelle der Isopropylgruppen katalysiert hingegen die 1,2-Diaminierung von Alkinen mit Hydrazinen.



## Katalytische Zwischenstufen

A. D. Schwarz, C. S. Onn,  
P. Mountford\* 12464 – 12468

A Remarkable Switch from a Diamination to a Hydrohydrazination Catalyst and Observation of an Unprecedented Catalyst Resting State

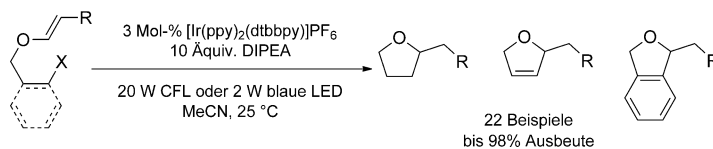


## Photokatalyse

H. Kim, C. Lee\* — 12469 – 12472



Visible-Light-Induced Photocatalytic Reductive Transformations of Organohalides



**Bei Licht betrachtet:** Ein durch sichtbares Licht angeregter Iridiumkatalysator überträgt Elektronen von einem Amin auf ein Organohalogenid. Der Elektronentransfer löst daraufhin die reduktive Spaltung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung aus und

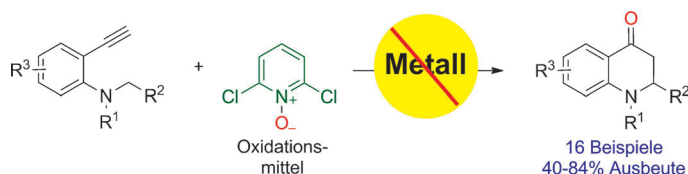
erzeugt das entsprechende Alkyl-, Alkenyl- oder Arylradikal, das Cyclisierungs- und Hydrodehalogenierungsreaktionen eingehen kann. DIPEA = *N,N*-Diisopropylethylamin.

## C-H-Aktivierung

D.-F. Chen, Z.-Y. Han, Y.-P. He, J. Yu, L.-Z. Gong\* — 12473 – 12476



Metal-Free Oxidation/ $C(sp^3)$ -H Functionalization of Unactivated Alkynes Using Pyridine-*N*-Oxide as the External Oxidant



**2,3-Dihydrochinolin-4(1H)-one** entstehen in mäßigen bis guten Ausbeuten bei der metallfreien Oxidation nichtaktivierter Arylalkyne mit 2,6-Dichlorpyridin-*N*-oxid über eine  $C(sp^3)$ -H-Funktionalisierung

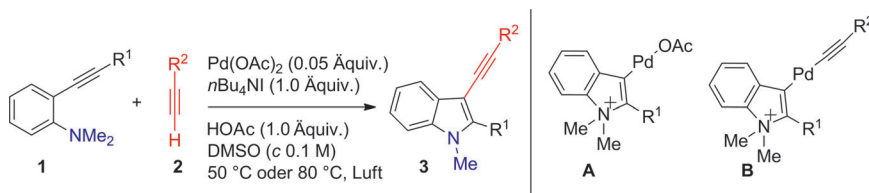
(siehe Schema). Bei dieser Reaktion wird die C-C-Dreifachbindung nicht durch eine Metallspezies, sondern durch eine Brønsted-Säure aktiviert.

## Heterocyklen

B. Yao, Q. Wang, J. Zhu\* — 12477 – 12481



Palladium-Catalyzed Coupling of *ortho*-Alkynylanilines with Terminal Alkynes Under Aerobic Conditions: Efficient Synthesis of 2,3-Disubstituted 3-Alkynylindoles



**Zwei Nucleophile, eine Dreifachbindung:** Unter aeroben Bedingungen liefert die Palladium-katalysierte direkte Kupplung von *o*-Alkynylanilinen mit terminalen Alkinen die 2,3-disubstituierten 3-Alkynyl-

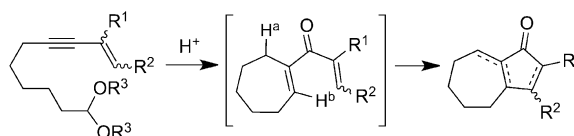
indole **3** in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten. Die Zwischenstufe **A** wurde charakterisiert, und eine Retro-Aminopalladierung von **B** wurde zum ersten Mal beobachtet.

## Dominoreaktionen

L. Escalante, C. González-Rodríguez, J. A. Varela, C. Saá\* — 12482 – 12486

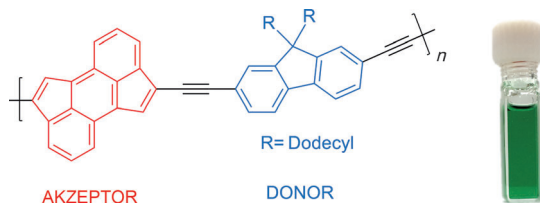


Tandem Brønsted Acid Promoted and Nazarov Carbocyclizations of Enyne Acetals to Hydroazulenones



**Metallfrei und effizient** können Eninacetale in Hydroazulen-Gerüste umgewandelt werden. Die neue Route, die eine Brønsted-Säure-vermittelte Carbocyclisie-

rung mit anschließender stereospezifischer Nazarov-Cyclisierung umfasst, eignet sich auch zum Aufbau interessanter heteroaromatischer Tricyclen.



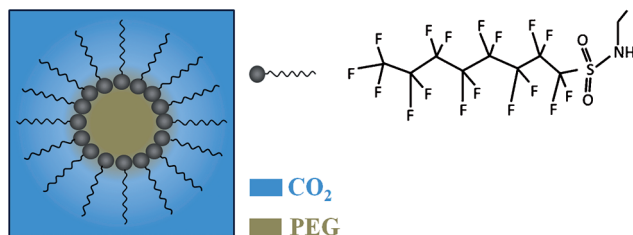
**Sonogashira-Kreuzkupplung** eines Dibromcyclopenta[hi]aceanthrylens mit einem Diethinylfluoren ergibt ein Donor-Akzeptor-Copolymer, das ausschließlich cyclopentaanelierte polycyclische Aren-

systeme enthält. Das Polymer hat eine kleine Bandlücke ( $< 1.5$  eV), zeigt zwei Absorptionsbanden und wirkt als Elektronenakzeptor, wie die Fluoreszenzlösung von Poly(3-hexylthiophen) belegt.

## Polycyclische Arene

J. L. Jellison, C.-H. Lee, X. Zhu, J. D. Wood, K. N. Plunkett\* — 12487 – 12490

Electron Acceptors Based on an All-Carbon Donor-Acceptor Copolymer



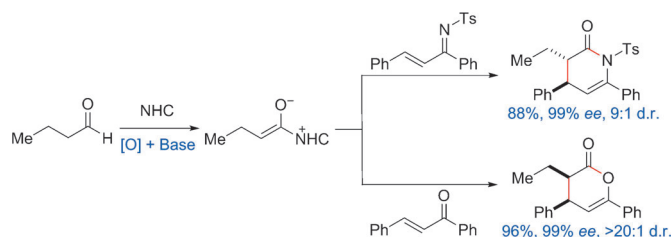
**Minireaktoren:** Mithilfe eines Tensids wurden nanometergroße Domänen aus Polyethylenglycol (PEG) in inversen Micellen dispergiert, die in überkritischem CO<sub>2</sub> gebildet wurden. Größe und Eigenschaften dieser PEG-Domänen können

durch Änderung des PEG-Gehalts kontrolliert werden. Außerdem wurden sie als Nanoreaktoren für die Synthese von hochdispersen Goldnanokristallen verwendet.

## Micellen

Z. Xue, J. Zhang,\* L. Peng, J. Li, T. Mu, B. Han,\* G. Yang — 12491 – 12495

Nanosized Poly(ethylene glycol) Domains within Reverse Micelles Formed in CO<sub>2</sub>



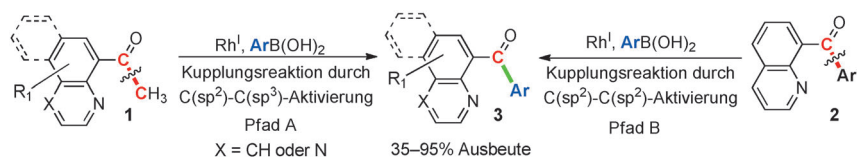
Ein effizienter enantioselektiver Synthesansatz ergibt *trans*-Lactame und *cis*-Lactone in Ausbeuten bis 98% und mit über 99% ee und über 20:1 d.r. Dabei werden Enolat-Zwischenstufen durch einen neu-

artigen Prozess über die Oxidation und Deprotonierung von einfachen aliphatischen Aldehyden erzeugt. NHC = N-heterocyclisches Carben, Ts = 4-Toluolsulfonyl.

## Heterocyclen

X. Zhao, K. E. Ruhl, T. Rovis\* — 12496 – 12499

N-Heterocyclic-Carbene-Catalyzed Asymmetric Oxidative Hetero-Diels-Alder Reactions with Simple Aliphatic Aldehydes



**Ausgetauscht:** Kommerziell erhältliche Chinolinon-Derivate (**1** oder **2**, siehe Schema) wurden mit Arylboronsäuren in Gegenwart eines Rh<sup>I</sup>-Komplexes in mäßiger bis guter Ausbeute zu Aryl(chinolin-8-

yl)methanonon **3** umgesetzt. Dafür wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der auf der In-situ-Oxidation von Rh<sup>I</sup> zu Rh<sup>III</sup> durch O<sub>2</sub> in Gegenwart von CuI beruht.

## C-C-Aktivierung

J.-J. Wang, W. Chen, S. Zuo, L. Liu, X. Zhang, J.-H. Wang\* — 12500 – 12504

Direct Exchange of a Ketone Methyl or Aryl Group to Another Aryl Group through C–C Bond Activation Assisted by Rhodium Chelation





### Asymmetrische Katalyse

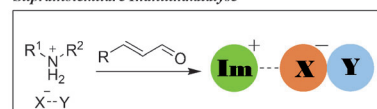
Y. Wang, T.-Y. Yu, H.-B. Zhang, Y.-C. Luo,  
P.-F. Xu\* **12505–12508**



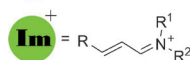
Hydrogen-Bond-Mediated  
Supramolecular Iminium Ion Catalysis

**Mehrere kleine Moleküle** scheinen sich spontan zu supramolekularen Aminkatalysatoren zusammenzulagern, die hoch reaktiv und effizient sind und höhere Umsatzzahlen ergeben. Diese modularen Organokatalysatoren liefern neue Einblicke in die asymmetrische Katalyse und sollten in vielen Reaktionen unter Iminium- oder Wasserstoffbrückenkatalyse anwendbar sein.

#### Supramolekulare Iminiumkatalyse



**Y**: Katalysator zur Trennung des Ionenpaars **X**: Gegenion

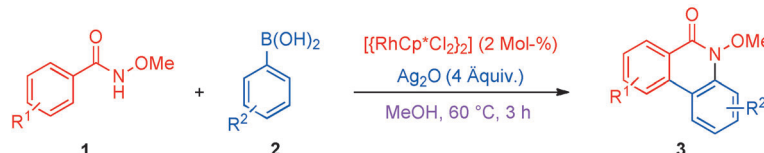


### C-H-Aktivierung

J. Karthikeyan, R. Haridharan,  
C.-H. Cheng\* **12509–12513**



Rhodium(III)-Catalyzed Oxidative C–H  
Coupling of *N*-Methoxybenzamides with  
Aryl Boronic Acids: One-Pot Synthesis of  
Phenanthridinones



**Universelle Lösung:** Die effiziente Rhodium-katalysierte duale C-H-Bindungsaktivierung und Cyclisierung von *N*-Methoxybenzamiden **1** mit Arylboronsäuren **2** (siehe Schema; Cp\* = Me<sub>5</sub>C<sub>5</sub>) bietet einen einfachen und universellen Zugang zur

Phenanthridinonstruktur, die in Natur- und Wirkstoffen weit verbreitet ist. Hoch regioselektive C-C- und C-N-Bindungen unter milden Bedingungen liefern ein breites Spektrum von substituierten Phenanthridinonen **3**.

DOI: 10.1002/ange.201208704

## 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.

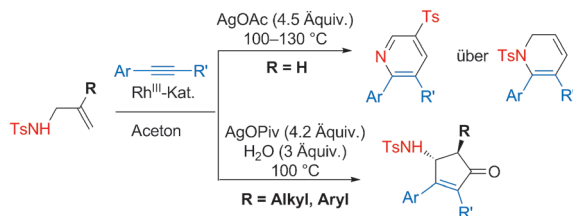
„Schnelle Gasreaktionen in Stoßwellen und Detonationen“ diskutieren W. Jost und Th. Just in einem ausführlichen Aufsatz. Weniger explosiv geht es im Zuschriftenteil zu: Dort beschreiben G. Ohloff und G. Schade eine „Darstellung von  $\gamma$ -Jonon aus all-trans-Pseudojonon“. G. Ohloff war ein bekannter Riechstoffchemiker, der auch populäre Bücher zum Thema schrieb, wie z. B. „Düfte: Signale der Gefühlswelt“. Mit organischer Chemie geht es in den anschließenden Versammlungsberichten weiter, in denen das 2. Internationale Symposium für Naturstoffchemie in Prag auffällt, bei dem gleich drei Plenarvorträge von späteren Nobelpreis-

trägern gehalten wurden. R. B. Woodward berichtete über „die Totalsynthese des ( $\pm$ )-6-Desmethyl-6-desoxytetracyclins“, V. Prelog behandelte „Konformationen von Kohlenstoffringen mittlerer Größe“ und D. H. R. Barton thematisierte „Naturstoffe mit neungliedrigem Kohlenstoffring“. Dass die Arbeiten dieser herausragenden organischen Chemiker hochaktuell sind, zeigt ein kürzlich in der *Angewandten* erschienener Aufsatz von J. S. Cannon und L. E. Overman (*Angew. Chem.*, **2012**, *124*, 4362–4386), in dem die Totalsynthesen von Strychnin diskutiert werden: Neben der wegweisenden Synthese von Woodward werden dort auch der Beitrag von

Prelog und eine von Barton entwickelte Reaktion genannt.

Der 5. Internationale Kongreß für Elektronenmikroskopie hatte ebenfalls einen bedeutenden Sprecher, nämlich den späteren Nobelpreisträger für Physik und Erfinder des Elektronenmikroskops E. Ruska, der über die theoretische Grenze des Auflösungsvermögens von Elektronenmikroskopen vortrug.

*Lesen Sie mehr in Heft 23/1962*



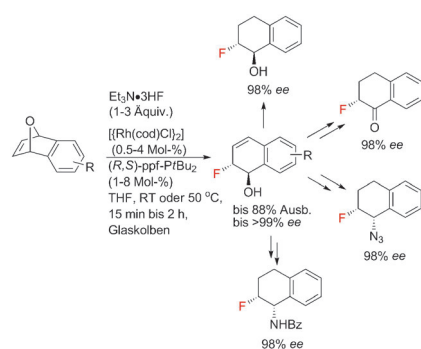
Die **olefinische C-H-Aktivierung** von *N*-Allylsulfonamiden in Gegenwart von  $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$  ( $\text{Cp}^* = \text{Me}_5\text{C}_5$ ) ermöglicht ihre oxidative Kupplung mit Alkinen zur Bildung von 1,2-Dihydropyridinen, Pyridinen und Cyclopentenonen (siehe Schema;

Ts = *p*-Toluolsulfonyl). Welches der hochsubstituierten Produkte gebildet wird, hängt von der Substitution der Allylgruppe und den Reaktionsbedingungen ab.

## C-H-Aktivierung

D. Wang, F. Wang, G. Song,  
X. Li\* 12514–12518

Diverse Reactivity in a Rhodium(III)-Catalyzed Oxidative Coupling of *N*-Allyl Arenesulfonamides with Alkynes

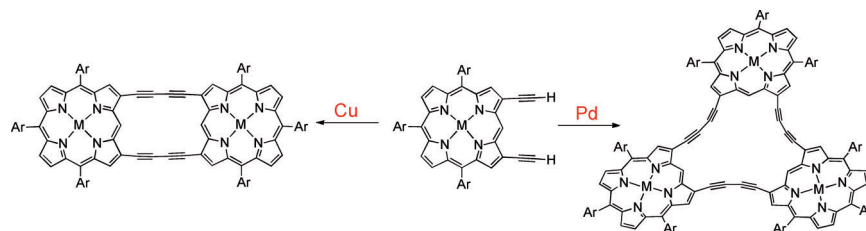


**Enantioselektive Fluorierungen** wurden durch die  $\text{Rh}^I$ -katalysierte Ringöffnung von oxabicyclischen Alkenen unter der Einwirkung von  $\text{Et}_3\text{N} \cdot 3 \text{HF}$  erreicht. Die chiralen fluorierten Grundstrukturen wurden unter milden Reaktionsbedingungen in Standard-Glaskolben erhalten und dienten als Bausteine für verschiedene chirale fluorierte Zielstrukturen. cod = Cyclooctadien, ppf = Phenylphosphanylferrocen, THF = Tetrahydrofuran.

## Asymmetrische Synthese

J. Zhu, G. C. Tsui,  
M. Lautens\* 12519–12522

Rhodium-Catalyzed Enantioselective Nucleophilic Fluorination: Ring Opening of Oxabicyclic Alkenes



Und **Palladium ergibt drei**: Während bei der Cu-vermittelten Reaktion cyclische Dimere entstehen, liefert die Pd-katalysierte oxidative Kupplung von 2,18-Diethynylporphyrinen bevorzugt cyclische Trimer (siehe Schema). Auf gleiche Art

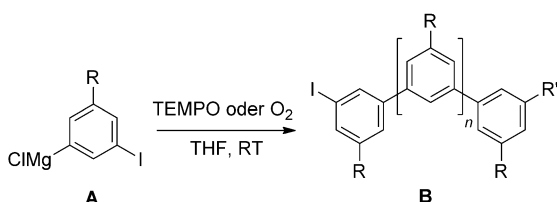
wurde auch ein Porphyrinhexamer mit doppelt 1,3-Butadien-verbrücktem konjugiertem Trimerkern und direkt *meso*-gebundenen peripheren Porphyrin-substituenten synthetisiert.

## Porphyrinmakrocyclen

S. Tokuji, H. Yorimitsu,\*  
A. Osuka\* 12523–12527

Preferential Formation of Cyclic Trimers by Palladium-Catalyzed Oxidative Coupling Reactions of 2,18-Diethynylporphyrins

Innentitelbild



**Radikale und Anionen**: Die TEMPO-vermittelte Oxidation magnesiierter Iodarene **A** ergibt über eine streng alternierende anionische/radikalische Kreuzungs-Kettenwachstumspolymerisationen hoch regioreguläre Poly(*m*-phenylene) mit mitt-

leren Molekulargewichten ( $M_n$ ) bis  $20000 \text{ g mol}^{-1}$ . Der Ansatz stellt ein neues Konzept zur übergangsmetallfreien Synthese von Oligoarenen unter milden Bedingungen dar. TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinoxyl.

## Polymersynthese

S. Murarka, A. Studer\* 12528–12532

Radikalische/anionische  $S_{\text{RN}}1$ -Typ-Polymerisation zur Herstellung von Oligoarenen

