

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

12320 – 12323

**Autoren-Profile**

„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**

S. Z. Zard



L. Ouahab



P. Sautet



K. Müllen



M. W. Hosseini



Y. Journaux



J. Maddaluno



F. Gagoscz



V. Gandon

Französische  
Chemiepreise 2012 ————— 12328 – 12329

**Bücher**

Sand and Silicon

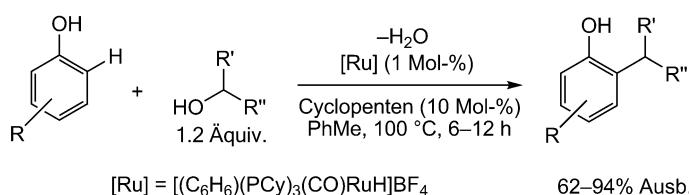
Denis McWhan

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



[Ru] = [(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(PCy)<sub>3</sub>(CO)RuH]BF<sub>4</sub>

62–94% Ausb.

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

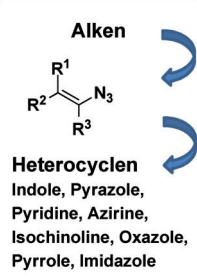
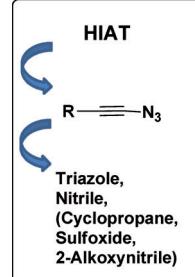
Weil als einziges Nebenprodukt Wasser anfiel, ist diese Methode atomökonomischer und „grüner“ als klassische Verfahren zur C-C-Verknüpfung.

### 1-Azidoalkene und 1-Azidoalkine

N. Jung,\* S. Bräse\* — 12335–12337

Vinyl- und Alkinyl-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-Azidoalkine 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.

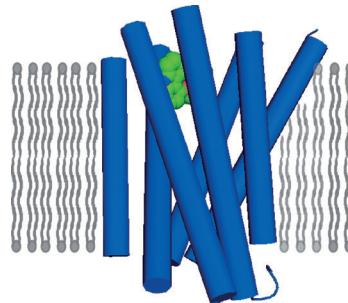


### Nobelpreis für Chemie 2012

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

Tröpfchen-Mikrofluidik für die Einzelzellanalyse



**Einzelhaft:** Die Einzelzellanalyse ist eine der interessantesten Anwendungen in der tröpfchenbasierten Mikrofluidik. Tröpfchen 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

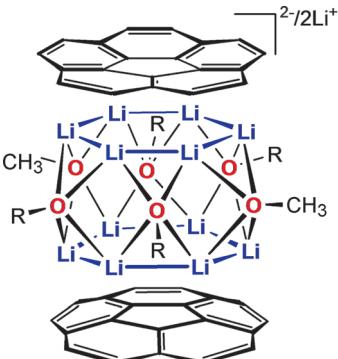
A. V. Zabula, S. N. Spisak, A. S. Filatov,  
M. A. Petrukhina\* — 12360–12364



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

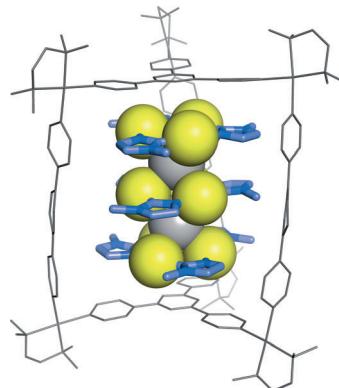


### Frontispiz



**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,  $[\text{C}_{20}\text{H}_{10}^{4-}/\text{Li}_6(\text{OR})_6\text{Li}_6/\text{C}_{20}\text{H}_{10}^{4-}]^{2-}$ . Die Alkoxygruppen ( $\text{R} = \text{CH}_3\text{O}$  oder/und  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) sind Produkte der Li-induzierten Spaltung von DME.

**Miniaturierte Schatzkiste:** Ein  $\text{Au}^{\text{l}}\text{-Ag}^{\text{l}}$ -Ionen-Tripeldeckercluster wurde durch abwechselnde Anordnung cyclischer dreikerniger  $\text{Au}^{\text{l}}$ -Komplexe und  $\text{Ag}^{\text{l}}$ -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

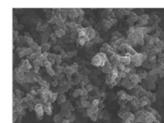
T. Osuga, T. Murase,  
M. Fujita\* **12365 – 12367**

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



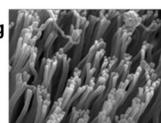
Kohlenstoffpulver

Oxidation



oxidiert 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.

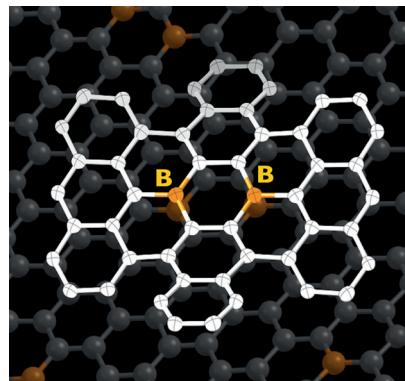
## Nanostrukturen

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.



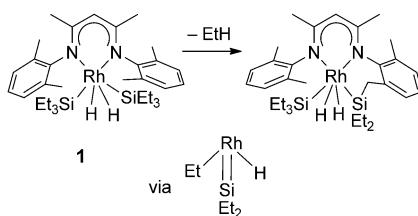
## Graphen

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 -bildung. Der Komplex **1** verliert eine Et(Si)-Gruppe als Ethan und kuppelt das verbleibende  $\text{SiEt}_2\text{H}$ -Fragment an eine benzylike Methylgruppe des Ligandgerüsts. DFT-Rechnungen zufolge verläuft die Reaktion über Silylen-Intermediate.

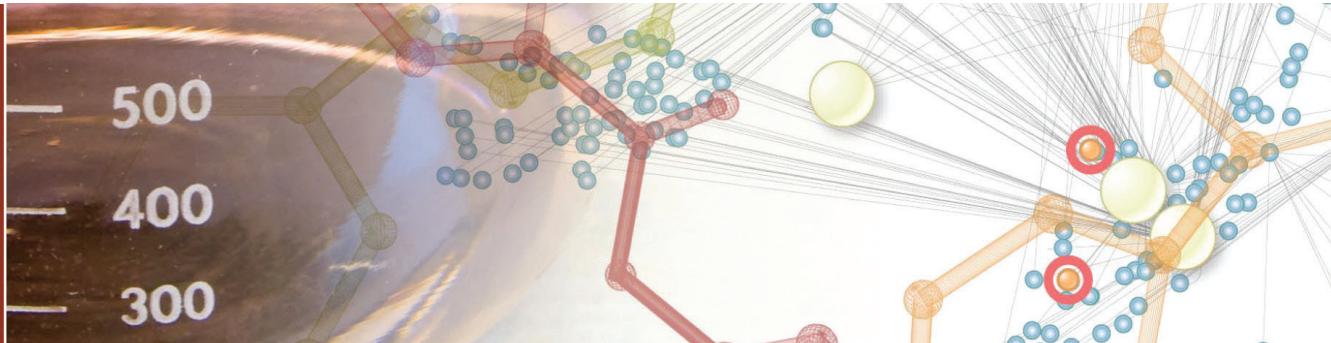


## Si-C-Aktivierung

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  $\beta$ -Diiminate 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.



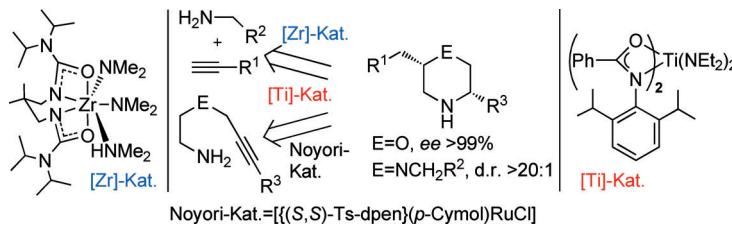
**Professor Corey R. J. Stephenson,**  
*Boston University, Boston, MA, USA*

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 lumeneszierende 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.



**Unter zwei Bedingungen:** Die modulare und enantioselektive Synthese von 3-substituierten Morpholinien sowie die diastereo-selektive Synthese von 2,5-substituierte-

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

## Kohlenstoffnanopunkte

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

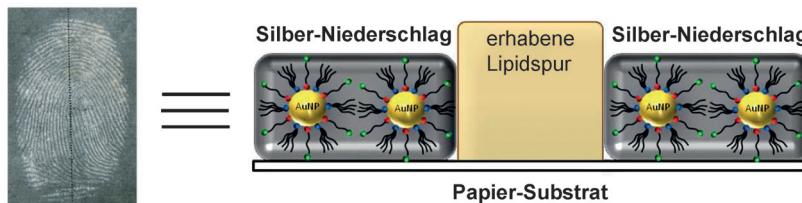
A Biocompatible Fluorescent Ink Based on Water-Soluble Luminescent Carbon Nanodots



## Heterocyclen-Synthese

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

Catalytic Asymmetric Synthesis of Substituted Morpholines and Piperazines



**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.

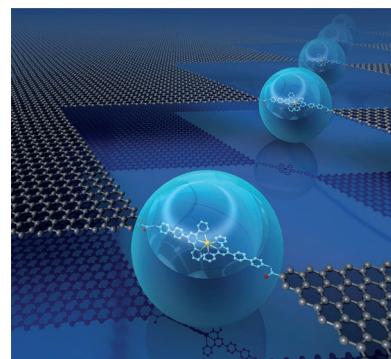
## Goldnanopartikel

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

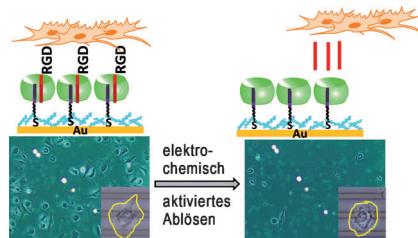


## Wirt-Gast-Systeme

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

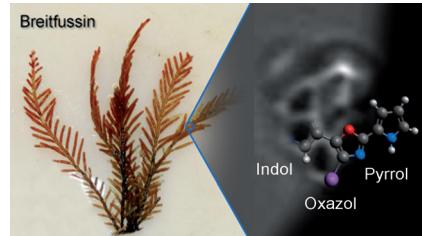
Ein redoxaktiver supramolekularer Komplex bewirkt das elektrochemisch aktivierte Ablösen von Zellen (siehe Bild). Das Wirtmolekül CB[8] (grün) verknüpft oberflächengebundenes Viologen (lila) mit lösungsexponierten RGD-Peptiden (rot). Eine elektrochemische Reduktion spaltet den Komplex, setzt die Peptide 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**

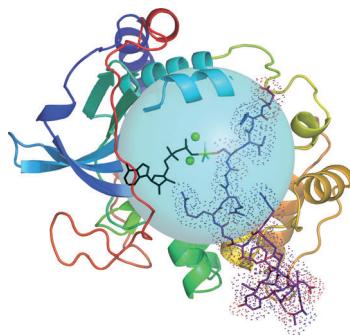


A Combined Atomic Force Microscopy and Computational Approach for the Structural Elucidation of Breitfussin A and B: Highly Modified Halogenated Dipeptides from *Thuiaria breitfussi*

**Neue Klasse:** Erstmals konnten Strukturen von aus *Thuiaria breitfussi* isolierten Verbindungen – den Breitfussenin – aufgeklärt 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 Dichtefunktionalrechnungen bestimmt wurden. Mit AFM ließen sich alle Verknüpfungspunkte 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**

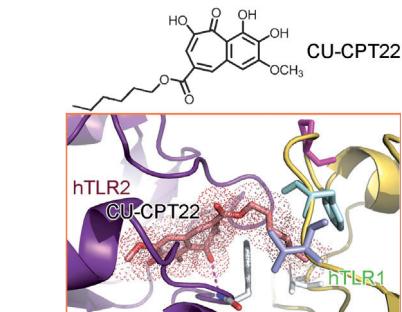


Charge-Balanced Metal Fluoride Complexes for Protein Kinase A with Adenosine Diphosphate and Substrate Peptide SP20

**Gut ausgeglichen:** Mit  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie wurde ein Trifluoromagnesium(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 ungeladen.

## Wirkstoffentwicklung

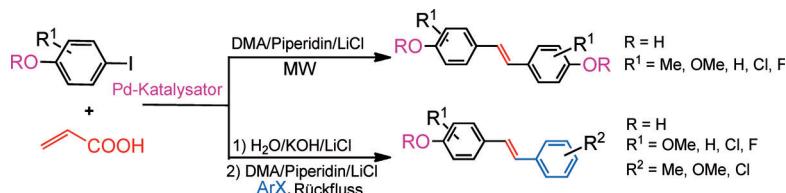
K. Cheng, X. H. Wang, S. T. Zhang,  
H. Yin\* **12412–12415**



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 verschiedener Immunerkrankungen ein vielversprechendes Ziel ab. Die neuartige Verbindung 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 TNF- $\alpha$  und IL-1 $\beta$  unterdrückt.

## Innen-Rücktitelbild



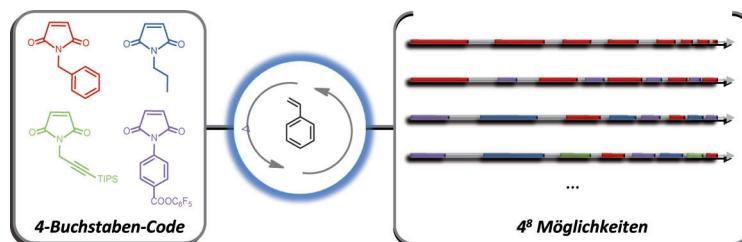
**(Mikro)Wellenreiter:** Die Titelstrategie führt zur Synthese von symmetrischen oder unsymmetrischen hydroxylierten Stilbenoiden aus 4-Halogenphenolen und einer Acrylsäure als Kupplungspartner

(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



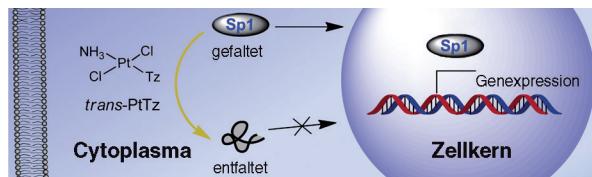
**Automatisch** und sequenzkontrolliert verläuft die Copolymerisation von Styrol und N-substituierten Maleimiden zur Herstellung beispielloser Polymermikrostruktu-

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



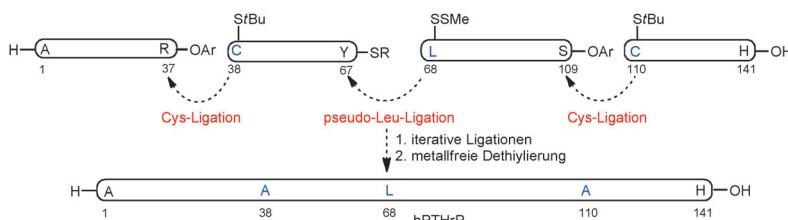
**Keine Migration:** Der antitumoraktive *trans*-Platin-Thiazol-Komplex *trans*-PtTz zeigt gegenüber dem Transkriptionsfaktor SP1, der in Tumorzellen überexprimiert ist, eine hohe Reaktivität. Die Anbindung

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 De-thiylierung 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**

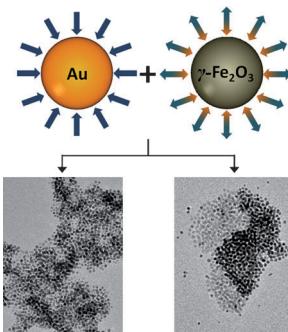
Chemistry as an Expanding Resource in Protein Science: Fully Synthetic and Fully Active Human Parathyroid Hormone-Related Protein (1–141)

## 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 Fingermarks Using  
an Aptamer-Based Reagent

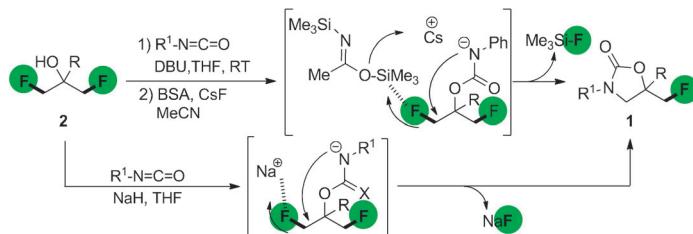


**Nicht anfassen!** An Lysozym bindende Aptamere werden in Aptamer-basierte Reagenzien umgesetzt, mit denen latente Fingerabdrücke hoch selektiv und empfindlich entwickelt werden können. Das Design von Aptameren, die an Komponenten latenter Fingerabdrücke binden, erschließt eine neue Reihe an Nachweismethoden,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



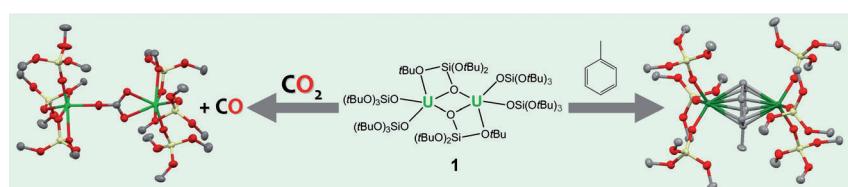
**Fals Angriffspunkt:** Oxazolidinone **1** mit biologischer Bedeutung wurden durch Desymmetrisierung nichtaktivierter aliphatischer Difluoride über eine Si-induzierte katalytische C–F-Bindungsspaltung mit Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA) und

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

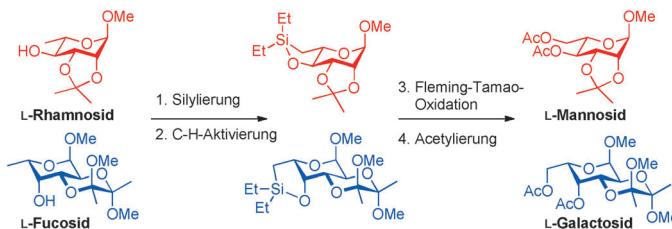
V. Mougel, C. Camp, J. Pécaut, C. Copéret,  
L. Maron, C. E. Kefalidis,  
M. Mazzanti\* — **12446–12450**

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



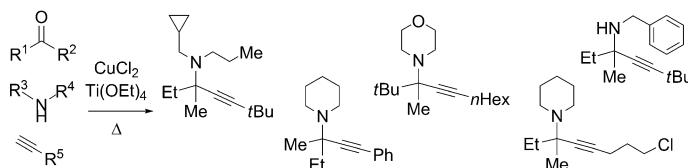
Siloxide unterstützen die Reduktion kleiner Moleküle durch Uran-Komplexe. Die Behandlung von  $[U\{N(SiMe_3)_2\}_3]$  mit  $HOSi(OBu)_3$  (3 Äquiv.) liefert den neuartigen homoleptischen Uran(III)-Siloxid-

Komplex **1**, der als Zwei-Elektronen-Reduktionsmittel für  $CS_2$  und  $CO_2$  (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.



**Mit vereinten Kräften** katalysieren  $\text{Cu}^{II}$  und  $\text{Ti}^{IV}$  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.

## Zuckersynthese

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

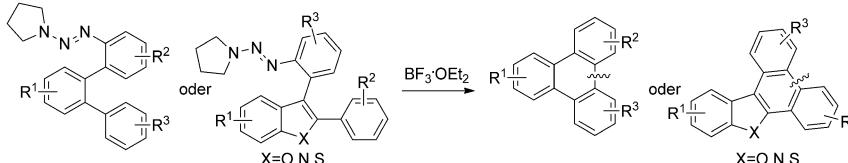
Easy Access to L-Mannosides and L-Galactosides by Using C–H Activation of the Corresponding 6-Deoxysugars



## 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



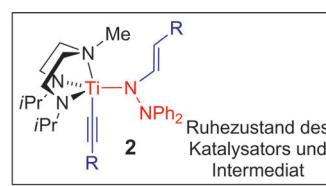
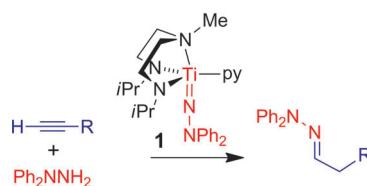
**Ringe, Ringe und noch mehr Ringe:** Die hier vorgestellte intramolekulare Friedel-Crafts-Arylierung liefert ausgehend von

Aryltriazen-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  $\text{C}_{\text{sp}}^2-\text{C}_{\text{sp}}^2$  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 ( $\text{R}=4\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Me}, \text{CF}_3, \text{OMe}, \text{C}_6\text{F}_5, \text{SiMe}_3$ ) 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

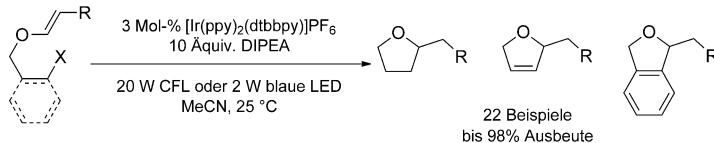
A. D. Schwarz, C. S. Onn,  
P. Mountford\* **12464 – 12468**

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



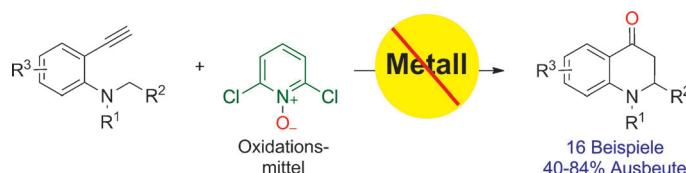
Visible-Light-Induced Photocatalytic Reductive Transformations of Organohalides

**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



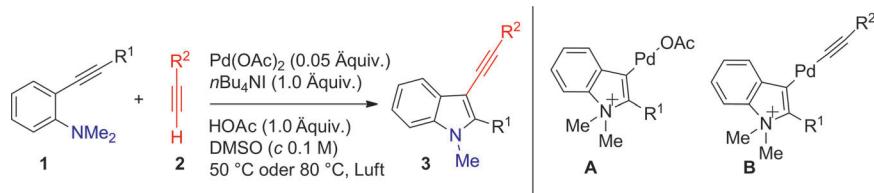
Metal-Free Oxidation/C(sp<sup>3</sup>)–H Functionalization of Unactivated Alkynes Using Pyridine-*N*-Oxide as the External Oxidant

**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<sup>3</sup>)-H-Funktionalisierung

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

**Heterocyclen**

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

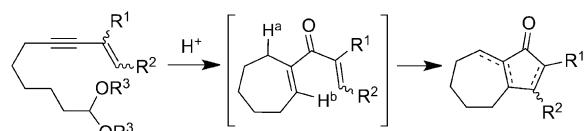
**Zwei Nukleophile, eine Dreifachbindung:** Unter aeroben Bedingungen liefert die Palladium-katalysierte direkte Kupplung von *o*-Alkynylanilinen mit terminalen Alkinen die 2,3-disubstituierten 3-Alkiny-

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

**Dominoreaktionen**

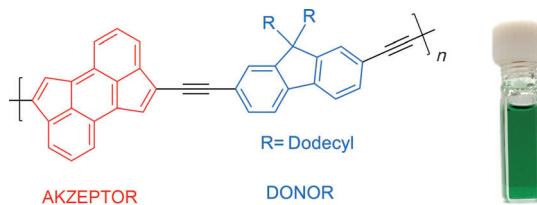
L. Escalante, C. González-Rodríguez,  
J. A. Varela, C. Saá\* ————— 12482–12486

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



**Metallfrei und effizient** können Eninactale 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.



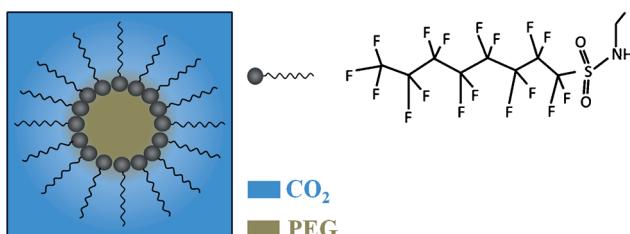
**Sonogashira-Kreuzkupplung** eines Dibromcyclopenta[*h*]aceanthrylens mit einem Diethinylfluoren ergibt ein Donor-Akzeptor-Copolymer, das ausschließlich cyclopentaanellierte polycyclische Aren-

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



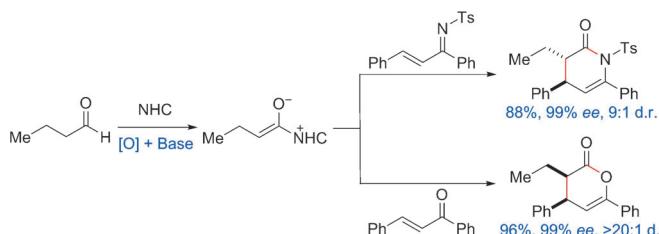
**Minireaktoren:** Mithilfe eines Tensids wurden nanometergroße Domänen aus Polyethylenglycol (PEG) in inversen Micellen dispergiert, die in überkritischem CO<sub>2</sub> gebildet wurden. Größe und Eigenschaften dieser PEG-Domänen können

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>



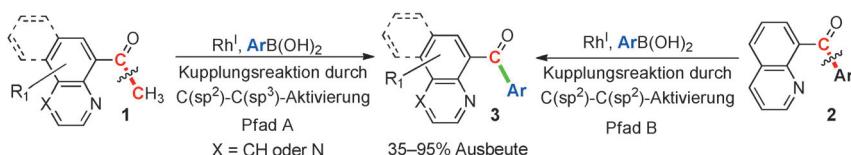
**Ein effizienter** enantioselektiver Synthesansatz ergibt *trans*-Lactame und *cis*-Lactone in Ausbeuten bis 98% und mit über 99% ee und über 20:1 d.r. Dabei werden Enolat-Zwischenstufen durch einen neu-

artigen Prozess über die Oxidation und Deprotonierung von einfachen aliphatischen Aldehyden erzeugt. NHC = N-heterocyclices 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)methanonen **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



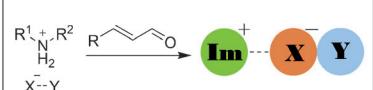
**Asymmetrische Katalyse**

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**

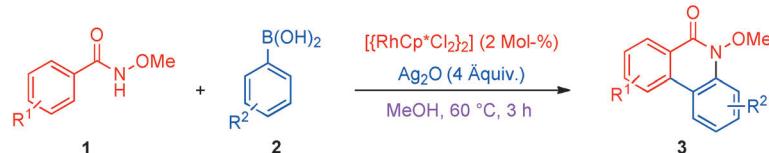


**Y**: Katalysator zur Trennung des Ionenpaares    **X**: Gegenion  
**Im** =  $R\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---N}^+(\text{R}^1\text{---R}^2)$

**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;  $\text{Cp}^* = \text{Me}_5\text{C}_5$ ) bietet einen einfachen und universellen Zugang zur

Phenanthridinonstruktur, die in Natur- und Wirkstoffen weit verbreitet ist. Hoch regioselektive C–C- und C–N-Bindungsbildungen 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 hervorrufen: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

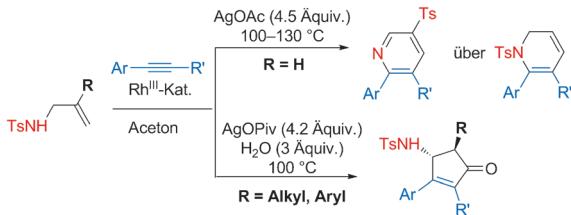
„**S**chnelle Gasreaktionen in Stoßwellen und Detonationen“ diskutieren W. Jost und Th. Just in einem ausführlichen Aufsatz. Weniger explosiv geht es im Zuschriftenteil zu: Dort beschreiben G. Ohloff und G. Schade eine „Darstellung von  $\gamma$ -Jonon aus all-trans-Pseudojonon“. G. Ohloff war ein bekannter 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.

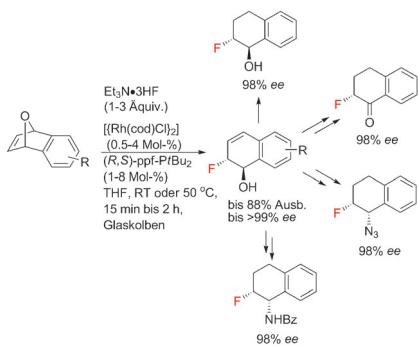
Der 5. Internationale Kongress für Elektronenmikroskopie hatte ebenfalls einen bedeutenden Sprecher, nämlich den späteren Nobelpreisträger für Physik und Erfinder des Elektronenmikroskops E. Ruska, der über die theoretische Grenze des Auflösungsvermögens von Elektronenmikroskopen vortrug.

*Lesen Sie mehr in Heft 23/1962*

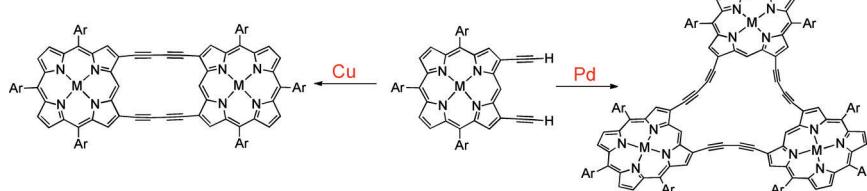


**Die olefinische C-H-Aktivierung** von *N*-Allylsulfonamiden in Gegenwart von  $\{[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2\}$  ( $\text{Cp}^* = \text{Me}_5\text{C}_5$ ) ermöglicht ihre oxidative Kupplung mit Alkinen zur Bildung von 1,2-Dihydropyridinen, Pyridinen und Cyclopentenonen (siehe Schema);

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

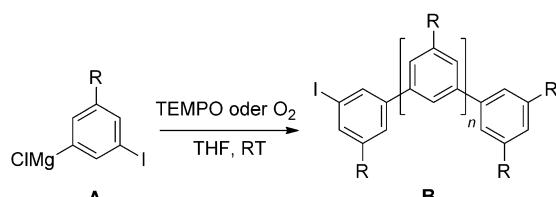


**Enantioselektive Fluorierungen** wurden durch die Rh<sup>I</sup>-katalysierte Ringöffnung von oxabicyclischen Alkenen unter der Einwirkung von  $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HF}$  erreicht. Die chiralen fluorierter Grundstrukturen wurden unter milden Reaktionsbedingungen in Standard-Glaskolben erhalten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



**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 Trimere (siehe Schema). Auf gleiche Art

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



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

leren Molekulargewichten ( $M_n$ ) bis 20000 g mol<sup>-1</sup>. Der Ansatz stellt ein neues Konzept zur Übergangsmetallfreien Synthese von Oligoarenen unter milden Bedingungen dar. TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinoxyl.

## 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



## Asymmetrische Synthese

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

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



## 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



## Polymersynthese

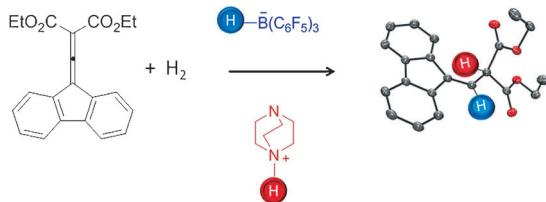
S. Murarka, A. Studer\* ————— 12528–12532

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



**Frustrierte Lewis-Paare**

B. Inés, D. Palomas, S. Holle, S. Steinberg,  
J. A. Nicasio,  
M. Alcarazo\* **12533 – 12536**



Metallfreie Hydrierung von elektronenarmen Allenen und Alkenen

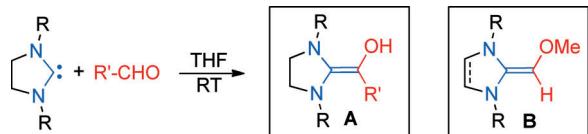
**Je ärmer, desto besser:** Ein metallfreies katalytisches Verfahren für die Reduktion von elektronenarmen Allenen und Alkenen mit frustrierten Lewis-Paaren als Katalysator wurde entwickelt. In Optimie-

rungsstudien wurde 1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan (DABCO)/B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> als das am besten geeignete Lewis-Paar identifiziert.

**Organokatalyse**

A. Berkessel,\* S. Elfert, V. R. Yatham,  
J.-M. Neudörfl, N. E. Schlörer,  
J. H. Teles **12537 – 12541**

Umpolung mit N-heterocyclischen Carbenen: Generierung und Reaktivität von Breslow-Intermediaten (2,2-Diaminoenole)



**54 Jahre später:** Durch Reaktion von gesättigten Imidazolidin-2-ylidenen mit Aldehyden werden 2,2-Diaminoenole **A** („Breslow-Intermediate“, 1958 postuliert), generiert, die Schlüsselintermediate in carbenkatalysierten Umpolungsreak-

tionen sind. Die 2,2-Diaminoenole **A** reagieren mit weiterem Aldehyd in einer gekreuzten Benzoinkondensation. Die methylierten Breslow-Intermediate **B** sind durch Deprotonierung von Methoxymethylethazolium-Salzen zugänglich.

**Titelbild**



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

Diesen Artikel begleitet eines 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.

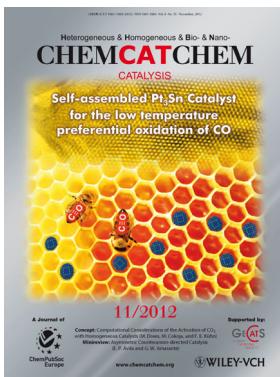


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

**Weitere Informationen zu:**



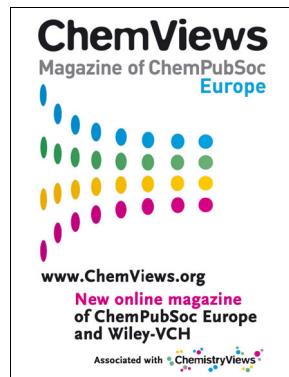
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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