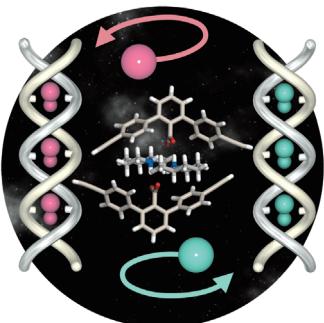
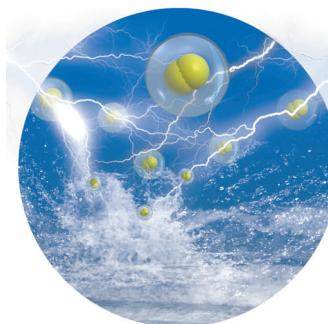


... mit einer  $\alpha\alpha\beta\beta$ -Struktur sind unter Verwendung stereoisomerer Zweidomänen-Oligomere für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untereinheiten zugänglich. Wie M. Yamaguchi et al. in ihrer Zuschrift auf S. 5398 ff. beschreiben, resultiert das Mischen dimerer  $\alpha\alpha$ - und  $\beta\beta$ -Homoaggregate in tetrameren  $\alpha\alpha\beta\beta$ -Heteroaggregaten mit weder höherer noch niedrigerer Aggregation. Die tetrameren Aggregate stehen mit den dimeren Homoaggregaten in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht, und in Toluol kommt es zu einer Polymerisation unter Gelieren.

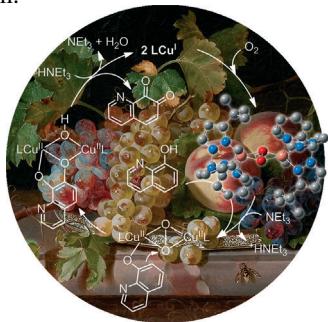
## Elektrochemie

In ihrer Zuschrift auf S. 5356 ff. berichten X. B. Zhang et al. über eine 3D-Elektrode aus einem Nickelschaum, porösem Kohlenstoff und anodisiertem Nickel, die für die Sauerstoffentwicklung entwickelt wurde.



## Helicale Chiralität

Ein  $\pi$ -konjugiertes Polymer bildet einheitlich händige Doppelhelices mit chiralen Aminen, die zwischen den Polymersträngen eingeschlossen sind, wie E. Yashima et al. in ihrer Zuschrift auf S. 5383 ff. berichten.



## Enzymmodell

In ihrer Zuschrift auf S. 5508 ff. beschreiben S. Herres-Pawlis, T. D. P. Stack et al. einen Kupferkomplex, der verschiedene Phenole mithilfe von Disauerstoff hydroxylieren kann. Der Mechanismus ist analog zu dem der Tyrosinase-katalysierten Reaktionen.

## So erreichen Sie uns:

### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: [chem-reprints@wiley-vch.de](mailto:chem-reprints@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-327

### Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: [rights-and-licences@wiley-vch.de](mailto:rights-and-licences@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

### Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://www.wileycustomerhelp.com)

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

### Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: [mschulz@wiley-vch.de](mailto:mschulz@wiley-vch.de)

[jspiess@wiley-vch.de](mailto:jspiess@wiley-vch.de)

Telefax: (+49) 62 01-606-550

Telefon: (+49) 62 01-606-565

### Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

### Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinental-europa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter [www.gdch.de](http://www.gdch.de) oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.



GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER

## Laden Sie die **Angewandte App**

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im  
**App Store**



### Stöbern und lesen Sie in der **Angewandten** mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad

- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.

## Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

**5314 – 5317**

## Autoren-Profile



„Meine größte Motivation ist die Neugierde.  
Was mich garantiert zum Lachen bringt, sind Filme von  
Charlie Chaplin ...“  
Dies und mehr von und über Jun-An Ma finden Sie auf  
Seite 5320;:

Jun-An Ma \_\_\_\_\_ **5320**



D. R. Walt



M. Behrens



F. Hollmann



H. Dietz

## Nachrichten

Pittsburgh Analytical Chemistry Award:  
D. R. Walt \_\_\_\_\_ **5321**

Jochen-Block-Preis:  
M. Behrens und F. Hollmann \_\_\_\_\_ **5321**

Forschungspreis der Peter-und-Traudl-  
Engelhorn-Stiftung: H. Dietz \_\_\_\_\_ **5321**

## Bücher

Protein–Ligand Interactions

Holger Gohlke

rezensiert von V. Helms \_\_\_\_\_ **5322**

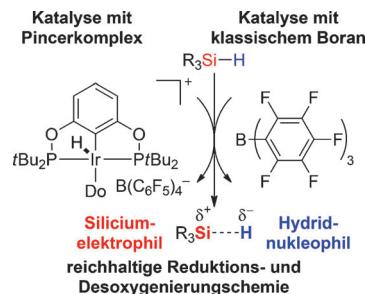
## Highlights

### Lewis-Säure-Katalyse

T. Robert, M. Oestreich\* — 5324–5326

Si-H-Bindungsaktivierung: Parallel der Lewis-Säure-Katalyse mit Brookharts Iridium(III)-Pincerkomplex und  $B(C_6F_5)_3$

**Anders und doch fast gleich:** Die verblüffenden Gemeinsamkeiten von Brookharts Iridium(III)-Pincerkomplex und dem elektronenarmen Tris(pentafluorphenyl)boran in Reaktionen über Si-H-Bindungsaktivierung werden vorgestellt. Die Koordinierung der Si-H-Bindung an eine der beiden Lewis-Säuren steigert die Elektrophilie des Siliciumatoms und macht damit dessen Übertragung auf verschiedene Lewis-Basen möglich (siehe Schema; Do = Aceton).



## Essays

### Pflanzenölhydrierung

A. Philippaerts,\* P. A. Jacobs,  
B. F. Sels — 5328–5334

Hat die Hydrierung von Pflanzenölen noch eine Zukunft?

**Seit über hundert Jahren** ist die katalytische Hydrierung ein wichtiges Industrieverfahren zur Prozessierung von Pflanzenöl, hat aber heute stark an Bedeutung verloren. Grund sind die gesundheitsschädlichen *trans*-Fettsäure-Nebenprodukte. Modernes Katalysatordesign und neue Strategien zur selektiven Abtrennung der *trans*-Isomere ermöglichen es aber, durch Pflanzenölhydrierung *trans*-freie Fette mit erwünschter Funktionalität zu synthetisieren.

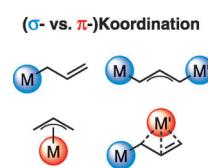


## Aufsätze

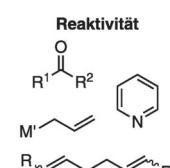
### Metallorganische Hauptgruppenchemie

C. Lichtenberg, J. Okuda\* — 5336–5344

Strukturell definierte Allylverbindungen der Hauptgruppenmetalle: Koordination und Reaktivität



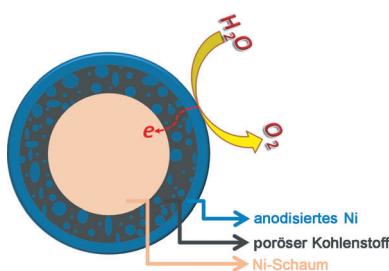
**Keine Nebensache mehr:** Die Allylchemie der Hauptgruppenmetalle war bisher noch wenig erforscht, mittlerweile hat man aber ein grundlegendes Verständnis der Metall-Allyl-Wechselwirkungen. Außerdem konnten Reaktivitätstrends erklärt



Trends im PSE															
1	2	13	14	15	16										
Li	Be	B	C	N	O										
Na	Mg	C	Si	P	S										
K	Ca	Zn	Ge	As	Se										
Rb	Sr	Cd	In	Sb	Te										
Cs	Ba	Hg	Tl	Pb	Po										

und neue, allylspezifische Reaktivitätsmuster aufgedeckt werden. In diesem Aufsatz werden Koordinationsmodi und Reaktivitäten von Hauptgruppenmetall-Allylverbindungen sowie zugehörige Trends im Periodensystem diskutiert.

## Zuschriften



**Sauerstoffentwicklung:** Eine 3D-Elektrode aus einem Nickelschaum, porösem Kohlenstoff und anodisiertem Nickel wurde zur Sauerstoffentwicklung hergestellt (siehe Bild). Die leitende poröse Kohlenstoffmembran, die auf einem Zeolith-imidazolatgerüst basiert und als Zwischenschicht zum Schutz des eingeschlossenen instabilen Nickelschaums sowie als Träger für die äußerste Sauerstoff entwickelnde Nickelkatalysatorschicht dient, spielt eine zentrale Rolle.

### Elektrochemie

J. Wang, H. X. Zhong, Y. L. Qin,  
X. B. Zhang\* — 5356–5361

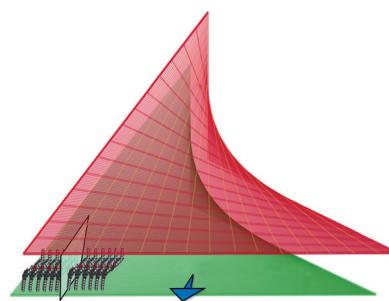
An Efficient Three-Dimensional Oxygen Evolution Electrode



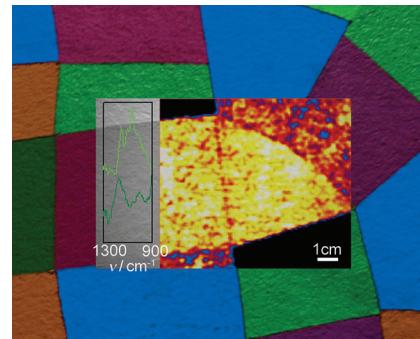
### Frontispiz



**Eine neue flüssigkristalline Phase,** bezeichnet als moduliertes helikales Nanofilament ( $\text{HNF}_{(\text{mod})}$ ), wird aus einer einfachen Klasse von Biphenyl-carboxylaten gebildet, denen die für  $\text{HNF}$ -Mesogene typischen Benzylidenanilin-Einheiten fehlen. Die  $\text{HNF}_{(\text{mod})}$ -Phase ist ein neuartiges Beispiel eines Nanopartikels mit gestapelten aromatischen Ringen mit Anwendungspotenzial in der organischen Elektronik.



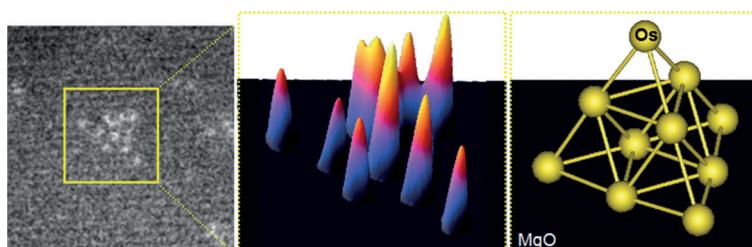
**Kulturelle Detektivarbeit:** Die hyperspektrale Bildgebung von Gemälden im mittleren Infrarotbereich ermöglicht die Identifizierung und Lokalisierung der benutzten Materialien (siehe Helligkeitstemperaturdifferenzbild eines Ausschnitts des Gemäldes *Sestante 10* von Alberto Burri sowie IR-Reflexionsspektren). Das Verfahren liefert molekular aufgelöste Abbildungen von großem Wert für die Gemälde-konservierung.



### Flüssigkristalle

E. Tsai, J. M. Richardson, E. Korblova,  
M. Nakata, D. Chen, Y. Shen, R. Shao,  
N. A. Clark, D. M. Walba\* — 5362–5365

A Modulated Helical Nanofilament Phase



**Größe, Form, Zahl:** Aberrationskorrigierte Rastertransmissionselektronenmikroskopie wurde genutzt, um die 3D-Strukturen von  $\text{Os}_3^+$ ,  $\text{Os}_4^+$ ,  $\text{Os}_5^+$  und  $\text{Os}_{10}^+$  Clustern auf  $\text{MgO}$  zu bestimmen. Die

Strukturen der Cluster ähneln denen von Osmiumcarbonylverbindungen bekannter Kristallstrukturen, und die Proben gehören zu den am besten definierten Trägerkatalysatoren überhaupt.

### Bildgebung von Nanoclustern

C. Aydin, A. Kulkarni, M. Chi,  
N. D. Browning,  
B. C. Gates\* — 5370–5373

Three-Dimensional Structural Analysis of  $\text{MgO}$ -Supported Osmium Clusters by Electron Microscopy with Single-Atom Sensitivity



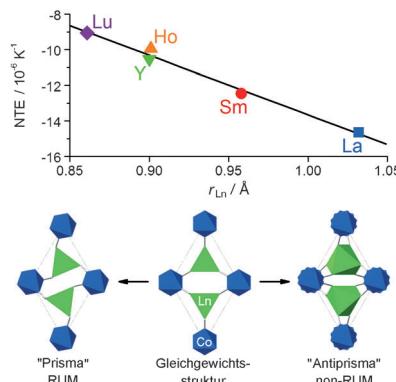
# Beerenlese(n)



[www.angewandte.de](http://www angewandte de)

**Angewandte**  
**125**  
**JAHRE** Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker  
**Chemie**

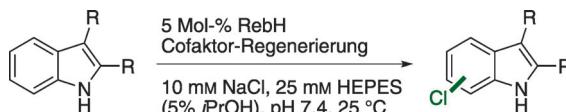
**RUM mit Kick:** Das Ausmaß der negativen thermischen Ausdehnung (NTE) in  $\text{LnCo}(\text{CN})_6$ -Koordinationsgerüsten nimmt mit steigendem Radius des Lanthanoidions ( $r_{\text{Ln}}$ ) zu. Die Strukturen enthalten ungewöhnliche lokal instabile trigonal-prismatische  $\text{LnN}_6$ -Einheiten, die an einer zur NTE beitragenden Schwingungsmoden beteiligt sind. Hier zeigt sich ein Unterschied zu den Schwingungsmoden mit starren Einheiten (RUMs), die in anderen Systemen vorherrschen.



## Anomale thermische Ausdehnung

S. G. Duyker, V. K. Peterson,\* G. J. Kearley,  
A. J. Ramirez-Cuesta,  
C. J. Kepert\* **5374–5378**

Negative Thermal Expansion in  $\text{LnCo}(\text{CN})_6$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Lu}, \text{Y}$ ): Mechanisms and Compositional Trends



**Gemeinsam geht es leichter:** Coexpression der Halogenase RebH mit GroEL/ES sowie Fusion der Flavinreduktase RebF an MBP ermöglichen die Produktion beider Enzyme in Mengen, die für die präparative regioselektive oxidative Halogenierung

von Arenen ausreichen. Bezuglich Aktivität und Selektivität übertrifft RebH die strukturell homologe Halogenase PrnA, die nichtnatürliche Substrate nur an ihren elektronisch aktiviertesten Positionen halogenieren kann.

## Arenahalogenierung

J. T. Payne, M. C. Andorfer,  
J. C. Lewis\* **5379–5382**

Regioselective Arene Halogenation using the FAD-Dependent Halogenase RebH



**Eingeschobene Amine:** Ein  $\pi$ -konjugiertes Polymer mit Carboxy-Gruppen organisiert sich selbst zu einer racemischen Doppelhelix. Mit chiralen Aminen dagegen bildet es einzigartige einheitlich händige Doppelhelices, in denen die Stränge Paare

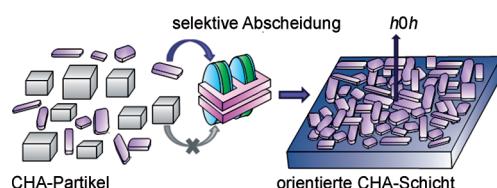
chiraler Amine durch cyclische H-Brücken-Netzwerke einschließen (siehe Bild). Die chirale Information der Amine wird mit beachtlicher Verstärkung der helicalen Chiralität auf die Polymer-Rückgrate übertragen.

## Helicale Strukturen

W. Makiguchi, S. Kobayashi, Y. Furusho,  
E. Yashima\* **5383–5387**

Formation of a Homo Double Helix of a Conjugated Polymer with Carboxy Groups and Amplification of the Macromolecular Helicity by Chiral Amines Sandwiched between the Strands

## Innen-Rücktitelbild



**Sieg in Unterzahl:** Bei konventionellen kubischen Si-CHA-Zeolithen verhindert die breite Größenverteilung die Bildung eines dicht gepackten Zeolithfilms durch Sekundärwachstum. Synthetisiert man

hingegen plättchenförmige und kubische Si-CHA-Partikel im Gemisch, lassen sich die in Unterzahl vorhandenen Si-CHA-Plättchen auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  selektiv zu einer einheitlichen Schicht abscheiden.

## Zeolithfilme

E. Kim, W. Cai, H. Baik,  
J. Choi\* **5388–5392**

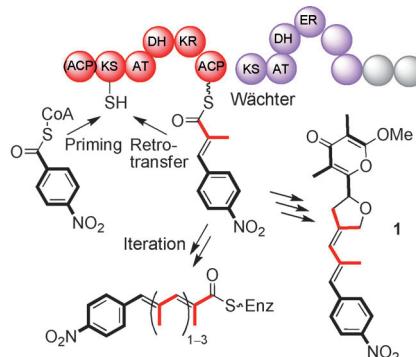
Uniform Si-CHA Zeolite Layers Formed by a Selective Sonication-Assisted Deposition Method

**Aureothin**

B. Busch, N. Ueberschaar, S. Behnken,  
Y. Sugimoto, M. Werneburg, N. Traitcheva,  
J. He, C. Hertweck\* ————— 5393–5397



Multifactorial Control of Iteration Events  
in a Modular Polyketide Assembly Line



**Freiheit und Kontrolle:** Analyse und Mutation der Aureothin(1)-Synthase liefern Einblicke in die ungewöhnliche programmierte Iteration eines Polyketidsynthase(PKS)-Moduls. Die erste Ketosynthase(KS)-Domäne kontrolliert PKS-Beladung und Intermediat-Retrotransfer. Einfügen eines speziellen Lademoduls resultiert im vollständigen Verlust der Iteration. Die KS stromabwärts fungiert als Wächter für die richtige Kettenlänge.

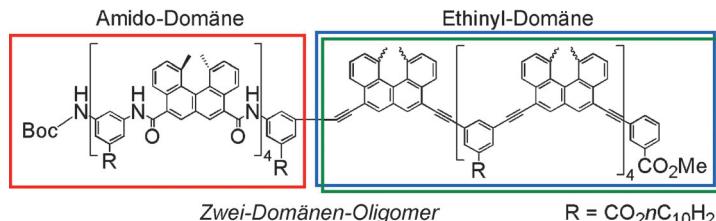


**Tetramere Heteroaggregate**

W. Ichinose, J. Ito,  
M. Yamaguchi\* ————— 5398–5402



Tetrameric  $\alpha\beta\beta$  Aggregate Formation by Stereoisomeric Bidomain Helicene Oligomers



Ethinyl-Domäne

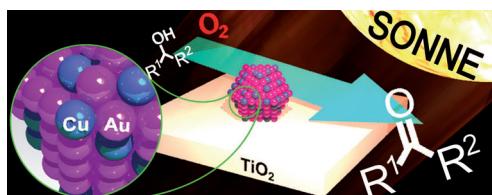
Zwei-Domänen-Oligomer

R =  $\text{CO}_2n\text{C}_{10}\text{H}_{21}$

**Für mehr Zusammenhalt:** Tetramere Aggregate mit  $\alpha\beta\beta$ -Struktur können mithilfe stereoisomerer Zwei-Domänen-Oligomere erhalten werden. Mischen der Oligomere liefert das  $\alpha\beta\beta$ -Aggregat durch Heteroaggregation an der Ethinyl-

Domäne. Erhitzen und Abkühlen setzen das tetramere Aggregat in ein reversibles Gleichgewicht mit den dimeren Homooligomeren, während in Toluol eine Polymerisation unter Gelbildung erfolgt.

**Titelbild**



**Erfrischendes Sonnenbad:** Trägerkatalysatoren mit Au-Cu-Legierungsnanopartikeln vermitteln bei Raumtemperatur unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht ( $\lambda > 450 \text{ nm}$ ) eine aerobe Oxidation. Dabei ist die Desaktivierung infolge der

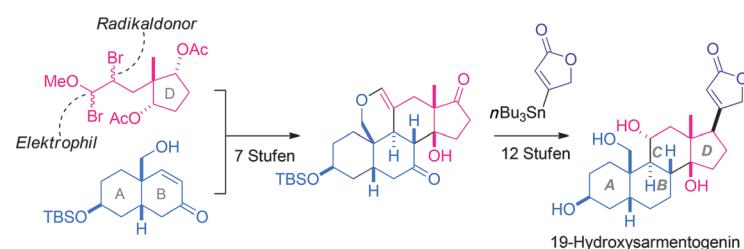
Oxidation der Cu-Atome durch Sauerstoff gering, weil sie von Au-Atomen in einem durch sichtbares Licht (auch in Form von Sonnenlicht) induzierten Prozess wieder reduziert werden.

**Naturstoffsynthese**

K. Mukai, D. Urabe, S. Kasuya, N. Aoki,  
M. Inoue\* ————— 5408–5412

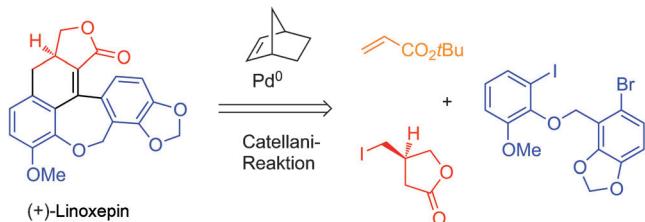


A Convergent Total Synthesis of 19-Hydroxsarmentogenin



**19 zu 19:** Eine konvergente Totalsynthese von 19-Hydroxsarmentogenin geht von drei einfachen Fragmenten aus. Das gewünschte Produkt wurde in 19 Stufen

ausgehend vom AB-Ring unter Aufbau von sechs stereogenen Zentren und der Bildung dreier C-C-Bindungen synthetisiert.



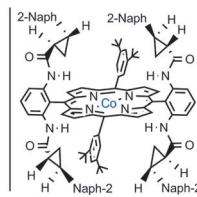
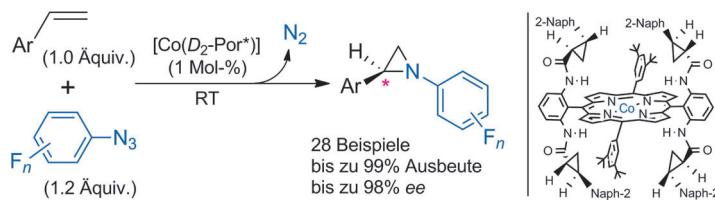
**Molekulare Intelligenz:** Das strukturell neuartige Lignan (+)-Linoxepin wurde in acht Stufen erhalten, wobei die palladiumkatalysierte Catellani-Reaktion als Schlüsselschritt identifiziert wurde. In

dieser hoch konvergenten Mehrkomponentenreaktion werden zwei neue C-C-Bindungen gebildet, eine davon infolge einer C-H-Funktionalisierung.

### C-H-Aktivierung

H. Weinstabl, M. Suhartono, Z. Qureshi, M. Lautens\* **5413–5416**

Total Synthesis of (+)-Linoxepin by Utilizing the Catellani Reaction



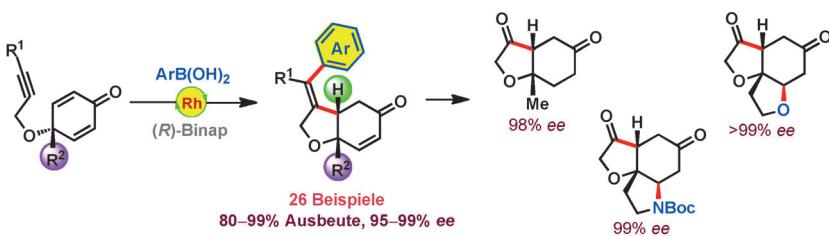
**Der Co<sup>II</sup>-Komplex** eines *D*<sub>2</sub>-symmetrischen chiralen Porphyrs ( $[Co(D_2\text{-Por}^*)]$ ; siehe Schema) ist ein sehr effektiver Katalysator für die enantioselektive Aziridierung von Alkenen mit Fluorarylaziden. Die Reaktion kann bei Raumtemperatur mit niedriger

Katalysatorbeladung erfolgen, das Olefin ist das limitierende Reagens. Die Reaktion toleriert verschiedene Kombinationen aus aromatischen Olefinen und Fluorarylaziden.

### Asymmetrische Katalyse

L. M. Jin, X. Xu, H. Lu, X. Cui, L. Wojtas, X. P. Zhang\* **5417–5421**

Effective Synthesis of Chiral *N*-Fluoroaryl Aziridines through Enantioselective Aziridination of Alkenes with Fluoroaryl Azides



Durch eine Tandemsequenz aus Arylrhodierung und konjugierter Addition verknüpft die Titelreaktion *meso*-1,6-Dienine mit Cyclohexadienon-Gerüst und Arylboronsäuren zu enantiomerenreichen *cis*-Hydrobenzofuranen. Das

neue Verfahren liefert die Produkte mit ausgezeichneten Ausbeuten und Enantioselektivitäten. Binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl, Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

### Asymmetrische Katalyse

Z.-T. He, B. Tian, Y. Fukui, X. Tong, P. Tian,\* G.-Q. Lin\* **5422–5426**

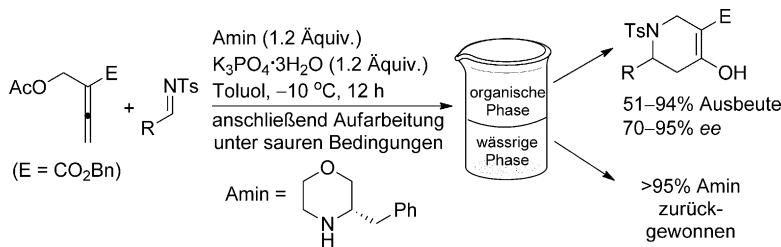
Rhodium-Catalyzed Asymmetric Arylative Cyclization of *meso*-1,6-Dienynes Leading to Enantioenriched *cis*-Hydrobenzofurans



## Synthesemethoden

P. Hu, J. Hu, J. Jiao,  
X. Tong\* **5427–5430**

Amine-Promoted Asymmetric (4+2) Annulations for the Enantioselective Synthesis of Tetrahydropyridines: A Traceless and Recoverable Auxiliary Strategy



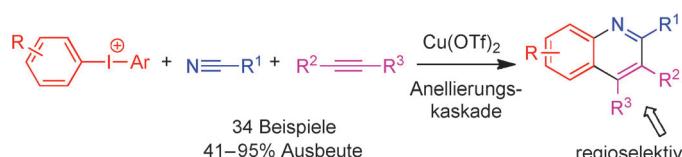
**Spurlos verschwunden:** 2-(Acetoxy-methyl)buta-2,3-dienoat reagiert in situ mit einem sekundären Amin zu einem 2-Methylen-3-oxobutanoat-Äquivalent, dessen asymmetrische [4+2]-Ring-schlüsse mit N-Tosyliminen Tetrahydro-

pyridine in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten und Enantioselektivitäten liefern. Das Amin wirkt dabei als spurloses Auxiliar und kann leicht zurückgewonnen werden.

## Chinolinsynthese

Y. Wang, C. Chen,\* J. Peng,  
M. Li **5431–5435**

Copper(II)-Catalyzed Three-Component Cascade Annulation of Diaryliodoniums, Nitriles, and Alkynes: A Regioselective Synthesis of Multiply Substituted Quinolines



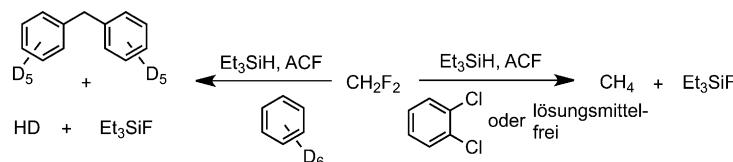
**Anellierung ohne Umschweife:** Die Titelreaktion führt über eine hoch regioselektive Anellierungskaskade zu mehrfach substituierten Chinolinen. Der Ansatz

toleriert funktionelle Gruppen und könnte daher beim Aufbau komplexer Moleküle von Nutzen sein.

## C-F-Aktivierung

M. Ahrens, G. Scholz, T. Braun,\*  
E. Kemnitz\* **5436–5440**

Catalytic Hydrodefluorination of Fluoromethanes at Room Temperature by Silylum-ion-like Surface Species



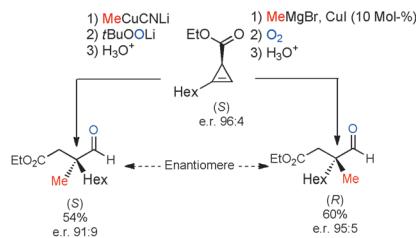
**Aluminiumchlorofluorid** (ACF) katalysiert die Hydrodefluorierung sowie Friedel-Crafts-Reaktionen von fluorierten Methanen in der Gegenwart von Et<sub>3</sub>SiH. Eine

oberflächengebundene Silylumion-artige Spezies wird als das Schlüsselintermediat der C-F-Bindungsspaltung vermutet.

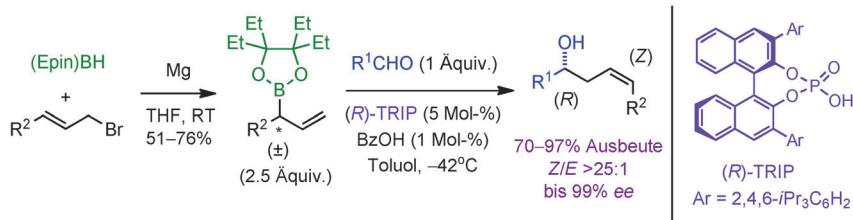
## Synthesemethoden

P.-O. Delaye, D. Didier,  
I. Marek\* **5441–5445**

Diastereodivergent Carbometalation/Oxidation/Selective Ring Opening: Formation of All-Carbon Quaternary Stereogenic Centers in Acyclic Systems



**Doppeltes Angebot:** Die Titelreaktionssequenz mit Cyclopropenen liefert Aldehyde mit  $\alpha$ -quartären Stereozentren aus einfach zugänglichen Ausgangsverbindungen. Über eine diastereodivergente Carbometallierung lassen sich beide Enantiomere des Aldehyds aus dem gleichen Cyclopropenderivat erhalten (siehe Schema).



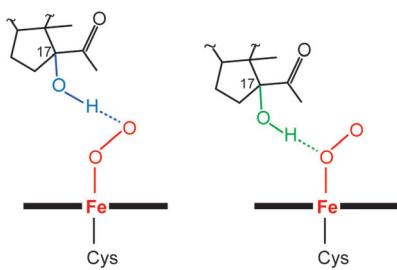
**Von  $\alpha$  bis  $Z$ :** Racemische  $\alpha$ -chirale Allylboronsäureester sind leicht aus den entsprechenden primären Allylhalogeniden zugänglich. In Gegenwart des chiralen Brønsted-Säure-Katalysators ( $R$ )-TRIP

reagieren sie mit Aldehyden in einer hoch effizienten kinetischen Racematspaltung unter seiten- und  $Z$ -selektiver Allylierung (siehe Schema; Epin = Tetraethylmethyleneglycol).

## Asymmetrische Allylierungen

C. A. Incerti-Pradillo, M. A. Kabeshov,  
A. V. Malkov\* **5446–5449**

Highly Stereoselective Synthesis of  $Z$ -Homoallylic Alcohols by Kinetic Resolution of Racemic Secondary Allyl Boronates

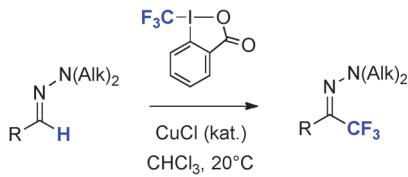


**Raman-Spektren oxygenierter Zwischenstufen** von humanem CYP17, das in Nanoscheiben eingebettet wurde, in Gegenwart natürlicher Substrate (Pregnolon und Progesteron) bestätigen direkt, dass die Substratstruktur die Wasserstoffbrücken zu dem entscheidenden Fe-O-O-Fragment modifiziert und dieses in Richtung eines von zwei alternativen Reaktionspfaden lenkt. Eine derartige Substratkontrolle hat große Bedeutung für physiologische Prozesse.

## Wasserstoffbrücken

M. Gregory, P. J. Mak, S. G. Sligar,\*  
J. R. Kincaid\* **5450–5453**

Differential Hydrogen Bonding in Human CYP17 Dictates Hydroxylation versus Lyase Chemistry

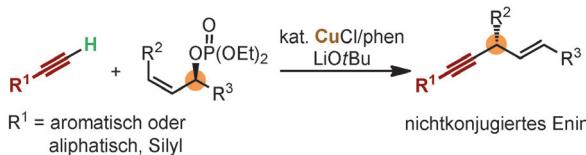


**Von (hetero)aromatischen Aldehyden** abgeleitete  $N,N$ -Dialkylhydrazone können bei Raumtemperatur mit Tognis Reagens unter CuCl-Katalyse trifluormethyliert werden (siehe Schema). Die einfache Reaktion liefert nützliche trifluormethylierte Synthesebausteine und verläuft vermutlich über eine radikalische  $\text{CF}_3$ -Übertragung.

## Trifluormethylierungen

E. Pair, N. Monteiro, D. Bouyssi,\*  
O. Baudoin\* **5454–5457**

Copper-Catalyzed Trifluoromethylation of  $N,N$ -Dialkylhydrazones



**Nicht konjugiert:** Die Titelreaktion überführt Alkyne durch Einwirkung von internen sekundären Allylphosphaten hoch  $\gamma$ -regioselektiv und  $E$ -stereoselektiv in 1,4-Enine. Enantiomerenangereicherte Allylphosphate ergaben die 1,3-*anti*-konfigu-

rierten chiralen 1,4-Enine, die verschiedentlich derivatisiert und in der formalen Totalsynthese eines GnRH-Antagonisten eingesetzt wurden. phen = 1,10-Phenanthroline.

## Homogene Katalyse

Y. Makida, Y. Takayama, H. Ohmiya,\*  
M. Sawamura\* **5458–5462**

Copper-Catalyzed  $\gamma$ -Selective and Stereospecific Direct Allylic Alkylation of Terminal Alkynes: Synthesis of Skipped Enynes



**Synthesemethoden**

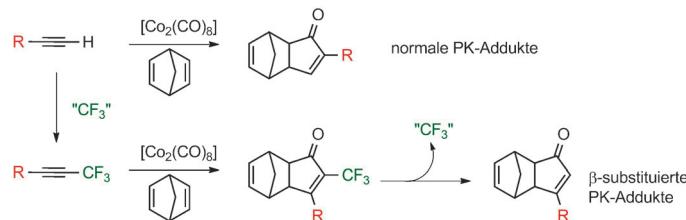
N. Aiguabella, C. del Pozo, X. Verdaguer,  
S. Fustero, A. Riera\* — **5463–5467**



Synthesis and Application of  $\beta$ -Substituted Pauson–Khand Adducts:  
Trifluoromethyl as a Removable Steering Group



**Innentitelbild**



**Gegen die Regeln:** Die Synthese der zuvor unbekannten  $\beta$ -substituierten Regioisomere der intermolekularen Pauson–Khand(PK)-Reaktion von terminalen Alki-

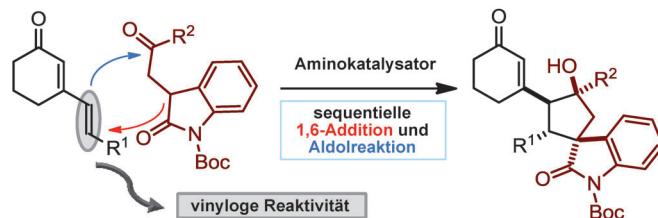
nen wird beschrieben. Diese Regiochemie wurde durch Verwendung der Trifluormethylgruppe als entfernbare dirigierende Gruppe auf dem Alkin erreicht.

**Synthesemethoden**

X. Tian, P. Melchiorre\* — **5468–5471**



Control of Remote Stereochemistry in the Synthesis of Spirocyclic Oxindoles:  
Vinylogenous Organocascade Catalysis



**Fernwirkung:** Die Titelreaktion erleichtert die Synthese komplizierter chiraler Verbindungen durch die selektive Einführung mehrerer Stereozentren an Positionen, die über fünf und sechs Bindungen vom chiralen Katalysatorfragment entfernt sind

(siehe Schema; Boc = *tert*-Butyloxycarbonyl). Das Potenzial dieses Ansatzes belegt die Synthese von Spirocyclopentanoxindolen mit vier benachbarten Stereozentren in einer Stufe.

DOI: 10.1002/ange.201303234

## Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. nun schon im 125. Jahrgang. 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.

Jeder Käse ist heute mit einer Angabe seines Fettgehalts in der Trockenmasse (% Fett i. Tr.) versehen. Diese Form der Beschreibung, welche sich vor etwa hundert Jahren durchsetzte, nimmt der Kgl. Oberstabsapotheke Utz zum Anlass für einen Vortrag über Bestimmungsmethoden des Wassergehalts in verschiedenen Käsesorten. In vielen vorgeschlagenen Verfahren wird der Käse mit gereinigtem Seesand verrieben und mehrere Stunden auf 100 °C oder knapp darüber erhitzt; bei Proben wie „Ramatourkäse, ca. 40%“ oder „Limburger, 6–8 Wochen alt“ wünscht man

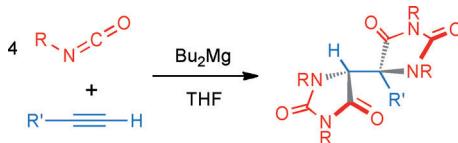
dem Experimentator auf jeden Fall einen gut funktionierenden Abzug.

[Lesen Sie mehr in Heft 37/1913](#)

Rubriken in Hülle und Fülle zeichnen die *Angewandte Chemie* seit jeher aus, selten geworden sind jedoch Beiträge unter der Überschrift „Preisausschreiben“. Just einen solchen enthält der Wirtschaftsteil vom 16. Mai 1913: Die „Deutsche Bromkonvention G. m. b. H.“ setzt für kluge Köpfe einen Preis von

10000 Mark aus, die ein Verfahren oder eine Verbindung erfinden, „deren Ausnutzung geeignet ist, zu einem neuen, bedeutenden Bromverbrauch zu führen.“ Ob diese Ausschreibung das spezifische Absatzproblem lösen konnte, ist unklar, fest steht aber, dass organische Bromverbindungen heute unter anderem im Flammenschutzsektor und in der Schädlingsbekämpfung ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) genutzt werden.

[Lesen Sie mehr in Heft 39/1913](#)



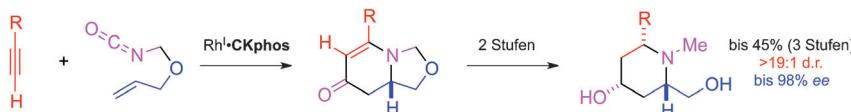
**Rückstandsfrei:** Strukturell komplexe Bis(imidazolidin-2,4-dion) wurden mit vollständiger Atomeffizienz aus einfachen Bausteinen erhalten. Die Synthese verläuft

über eine kinetisch kontrollierte Magnesium-vermittelte Kaskade aus intermolekularer Isocyanat-Insertion und intramolekularer Alkinhydroaminierung.

## N-Heterocyclen

M. S. Hill,\* D. J. Liptrot,  
M. F. Mahon \_\_\_\_\_ 5472–5475

A Magnesium-Mediated Cascade Assembly for the Atom-Economical Synthesis of Bis(imidazolidine-2,4-dione)s



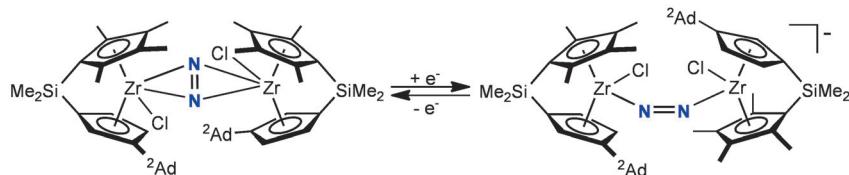
**Alkine jeglicher Art** werden mit hoher Ausbeute und Enantioselektivität in der Titelreaktion umgesetzt. Durch Reduktion des vinylogen Amids – mit hoher Diaste-

reoselektivität (>19:1) – und Spaltung des Fünfrings sind nützlich funktionalisierte *N*-Methylpiperidine zugänglich (siehe Schema).

## Asymmetrische Synthese

T. J. Martin, T. Rovis\* \_\_\_\_\_ 5476–5479

A Catalytic Asymmetric Synthesis of Polysubstituted Piperidines Using a Rhodium(I)-Catalyzed [2+2+2] Cycloaddition Employing a Cleavable Tether



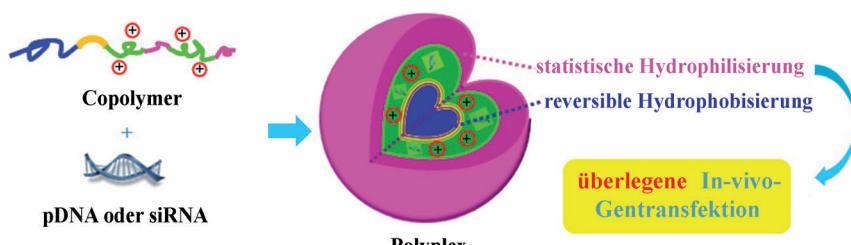
**End-on oder side-on:** Die Einelektronen-reduktion des *ansa*-Zirconocenkomplexes mit einem Side-on-Distickstoffliganden ergibt das entsprechende Anion, in dem der Bindungsmodus des  $\text{N}_2$ -Liganden zu

end-on verändert ist. Die Oxidation des Anions stellt den neutralen Komplex wieder her, einhergehend mit einer Änderung der  $\text{N}_2$ -Haptizität.  ${}^2\text{Ad}$  = 2-Adamantyl.

## Distickstoff-Haptizität

S. P. Semproni, D. J. Knoblock,  
C. Milsmann, P. J. Chirik\* \_\_\_\_\_ 5480–5484

Redox-Induced  $\text{N}_2$  Hapticity Switching in Zirconocene Dinitrogen Complexes



**Ein Fall von Hassliebe:** Ein Blockcopolymer, das reversible Hydrophobisierung und statistische Hydrophilisierung in sich vereint, ermöglicht die Herstellung von

pH- und Reduktions-responsiven Nanopartikeln (Polyplex) für den effizienten Plasmidtransport in vivo.

## DNA-Nanopartikel

H. Wei, L. R. Volpatti, D. L. Sellers,  
D. O. Maris, I. W. Andrews,  
A. S. Hemphill, L. W. Chan, D. S. H. Chu,  
P. J. Horner, S. H. Pun\* \_\_\_\_\_ 5485–5489

Dual Responsive, Stabilized Nanoparticles for Efficient In Vivo Plasmid Delivery

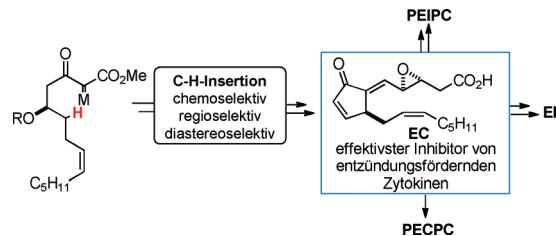


## Oxidierte Phospholipide

J. Egger, P. Bretscher, S. Freigang, M. Kopf,  
E. M. Carreira\* **5490–5494**



Synthese von Epoxyisoprostanen:  
verminderte Sekretion der  
entzündungsfördernden Zytokine IL-6  
und IL-12



**Entzündungshemmend:** Die beschriebene effiziente und generelle Synthese der Epoxyisoprostanphospholipide PECPC und PEIPC sowie der Isoprostanecarboxylic acid EC und EI nutzt eine Vielzahl an stereo- und chemoselektiven Schritten, unter ande-

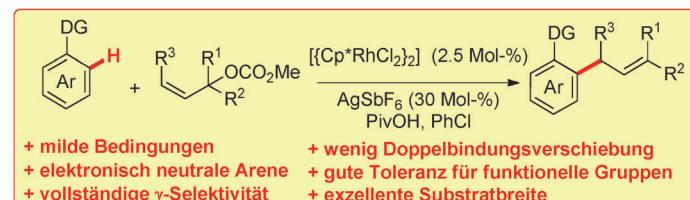
rem eine C-H-Insertion für den schnellen Aufbau des Cyclopentanorings. Die Verbindungen zeigen bisher unbeschriebene biologische Aktivität bei der Reduktion der Ausschüttung von entzündungsfördernden Zytokinen.

## C-H-Aktivierung

H. Wang, N. Schröder,  
F. Glorius\* **5495–5499**



Milde Rhodium(III)-katalysierte direkte  
C-H-Allylierung von Arenen mit  
Allylcarbonaten



**All(es)yl möglich!** Die Titelreaktion unter Verwendung einfach erhältlicher Allylcarbonate bietet die Möglichkeit zur Allylierung elektronisch neutraler Arene und kombiniert vollständige  $\gamma$ -Selektivität,

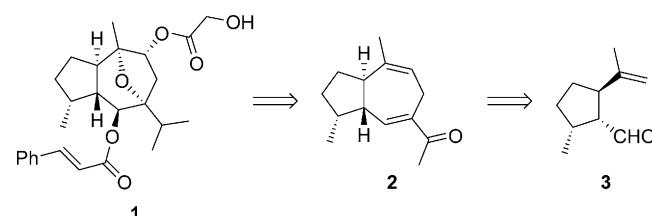
hohe Isomerenverhältnisse und gute Substratbreite mit einer exzellenten Kompatibilität mit vielen funktionellen Gruppen.

## Terpene

M. Zahel, A. Keßberg,  
P. Metz\* **5500–5502**



Eine kurze enantioselektive Totalsynthese  
von (–)-Englerin A



**Selektive Oxidationen** des Dienons **2** sowie eine Ringschlussmetathese zum Hydroazulengerüst ermöglichen die 12-stufige Synthese der Titelverbindung

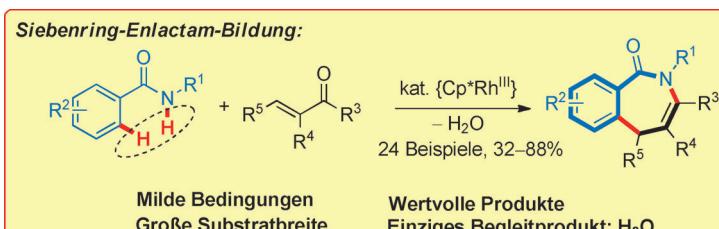
**1** aus (–)-Photocitral A (**3**), das seinerseits rasch mittels dualer Katalyse aus (–)-Isopulegol erhältlich ist.

## C-H-Aktivierung

Z. Shi, C. Grohmann,  
F. Glorius\* **5503–5507**



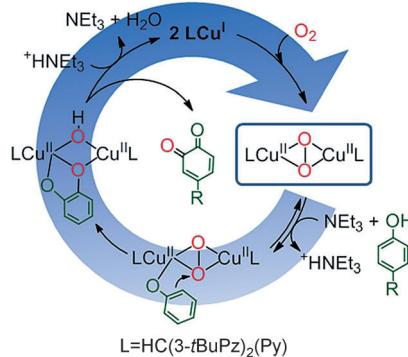
Milde Rhodium(III)-katalysierte  
Cyclisierung von Amiden mit  $\alpha,\beta$ -  
ungesättigten Aldehyden und Ketonen zu  
Azepinonen: Anwendung in der Synthese  
des Homoprotuberberin-Gerüsts



**Sieben!** Die Titelreaktion verläuft als intermolekulare Anellierung über eine Kaskade aus C-H-Aktivierung, Cyclisierung zum Siebenring und Kondensations schritten. Als Produkte sind biologisch

interessante Azepinonderivate zugänglich. Der potenzielle Nutzen der Methode für Synthesen wurde durch die Bildung des Homoprotuberberin-Ringsystems demonstriert.

**Ein neuer Katalysator** (siehe Struktur) hydroxyliert Phenole mit  $O_2$  über einen stabilen Side-on-Peroxido-Komplex, der eine ähnliche Ligandenumgebung und spektroskopische Eigenschaften wie das aktive Zentrum der Tyrosinase aufweist. Phenolate (auch nichtbiologische Substrate) können katalytisch zu Chinonen bei Raumtemperatur in Gegenwart von  $NEt_3$  oxidiert werden. Die Reaktion verläuft im Einklang mit dem Enzymmechanismus.



## Tyrosinasemodell

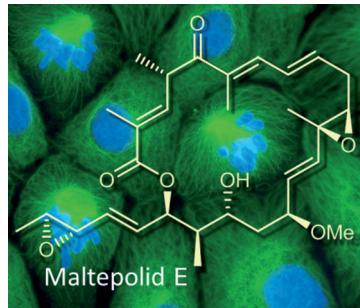
A. Hoffmann, C. Citek, S. Binder, A. Goos, M. Rübhausen, O. Troeppner, I. Ivanović-Burmazović, E. C. Wasinger, T. D. P. Stack,\* S. Herres-Pawlits\* **5508–5512**

Katalytische Phenolhydroxylierung mit Sauerstoff: Substratvielfalt jenseits der Proteinmatrix von Tyrosinase



## Rücktitelbild

**Ungewöhnliche Änderungen** in sich teilenden PtK<sub>2</sub>-Zellen (siehe Bild) werden durch Maltepolide aus dem Myxobakterium *Sorangium Cellulosum* So ce1485 verursacht. Die Strukturen dieser neuartigen Polyketid-Makrolactone wurden mit NMR-Spektroskopie, Molekülmodellierung und Röntgen-Kristallographie aufgeklärt. Die gesamte Familie leitet sich von Maltepolid E als gemeinsame Vorstufe durch eine intramolekulare vinyloge Epoxidöffnung ab. Ein Biosyntheseweg für Maltepolid E wird vorgeschlagen.



## Epoxid-„Schaukel“

H. Irschik, P. Washausen, F. Sasse, J. Fohrer, V. Huch, R. Müller, E. V. Prusov\* **5513–5516**

Isolierung, Strukturaufklärung und biologische Untersuchung von Maltepoliden: bemerkenswerte Makrolide aus Myxobakterien



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



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

## Angewandte Berichtigung

In dieser Zuschrift wurde der Name des dritten Autors falsch geschrieben. Korrekt lautet der Name „Prof. Dr. Liangcheng Du“.

Elucidating the Biosynthetic Pathway for Vibralactone: A Pancreatic Lipase Inhibitor with a Fused Bicyclic  $\beta$ -Lactone

P.-J. Zhao,\* Y.-L. Yang, L. Du, J.-K. Liu, Y. Zeng\* **2354–2358**

*Angew. Chem.* **2013**, *125*

DOI: 10.1002/ange.201208182

# Angewandte Berichtigung

Catalytic Dynamic Kinetic Resolutions  
with N-Heterocyclic Carbenes:  
Asymmetric Synthesis of Highly  
Substituted  $\beta$ -Lactones

D. T. Cohen, C. C. Eichman,  
E. M. Phillips, E. R. Zarefsky,  
K. A. Scheidt\* **7421–7425**

Angew. Chem. 2012, 124

DOI: 10.1002/ange.201203382

Tabelle 1 dieser Zuschrift enthält falsche *ee*-Werte für Nr. 1–7. Die korrigierten Einträge sind hier gezeigt.

**Tabelle 1:** Reaction optimization.<sup>[a]</sup>

Entry	Variation of the standard conditions	P:SM <sup>[b]</sup>	d.r. <sup>[c]</sup>	ee
				[%] <sup>[d]</sup>
1	<b>A</b> , X=OEt	2:3	4:1	n.d.
2	<b>B</b> , X=OEt	1.2:1	5:1	n.d.
3	<b>C</b> , X=OEt	1:20	— <sup>[e]</sup>	—
4	<b>D</b> , X=OEt	1:3	4:1	n.d.
5	<b>E</b> , X=OEt	>20:1 (31) <sup>[f]</sup>	7:1	90
6	<b>F</b> , X=OEt	>20:1 (72)	5:1	99
7	<b>F</b> , X=NBN <sub>2</sub>	>20:1	1:1	n.d.
...	...	...	...	...
		<b>A</b> , R=Me Ar=Ph		<b>D</b> , Ar=
		<b>B</b> , R=Ph Ar=Ph		<b>E</b> , Ar=
		<b>C</b> , R=Ph Ar=3-indolyl		<b>F</b> , Ar=

[a] See the Supporting Information for details. [b] Ratio of product (P) to starting material (SM) determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy (500 MHz). Number in parentheses is the isolated yield of both diastereomers (on a 0.4 mmol scale). [c] Ratio determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy (500 MHz) prior to purification. [d] Enantiomeric excess of the major diastereomer determined by HPLC. [e] Starting material recovered. [f] Yield of major diastereomer only. ... n.d. = not determined.