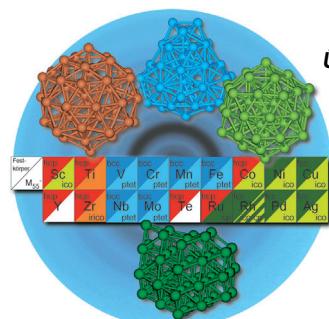


... großer Moleküle stellt spektroskopische Methoden vor eine Herausforderung. In ihrer Zuschrift auf S. 6118 ff. verwenden O. V. Boyarkin et al. IR-UV-Doppelresonanzspektroskopie, um den elektronischen Spektren eines kalten protonierten Dekapeptids Konformationen zuzuordnen und absolute Absorptionsquerschnitte für die Schwingungsübergänge in diesem Molekül zu bestimmen. Die Grenzen der Methode werden durch Messung des Gasphasen-IR-Spektrums eines kalten protonierten Proteins aufgezeigt.

### Kontrollierte Freisetzung

In ihrer Zuschrift auf S. 6072 ff. zeigen P. Matteini et al., wie Nanokompositfilme genutzt werden können, um biologisches Gewebe und Zellen zu „stempeln“. Die Triebkraft stammt aus der photo-thermischen Umwandlung der Gold-Nanopartikel im Film.



### Übergangsmetallcluster

In der Zuschrift auf S. 6218 ff. nutzen D. Schooss et al. Gasphasen-Elektronenbeugung an 55-atomigen Clustern, um eine Korrelation zwischen dem Cluster-Strukturtyp und der Festkörperstruktur zu belegen.



### Polycyclische Kohlenwasserstoffe

Y. Tobe et al. stellen in der Zuschrift auf S. 6192 ff. das erste Beispiel für ein *meta*-Chinodimethan in einem Indenofluoren-Gerüst vor. Die Verbindung absorbiert trotz ihres kleinen konjugierten Systems sehr energiearmes Licht.

### 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**

6020 – 6023



„Mein Lieblingszitat ist: „Wer immer strebend sich bemüht, den können wir erlösen“ (Die Engel, Goethe, Faust II).  
Wenn ich mir ein Alter aussuchen könnte, wäre ich 35, vorzugsweise auf immer! ...“  
Dies und mehr von und über Christian Griesinger finden Sie auf Seite 6026.

## Autoren-Profile

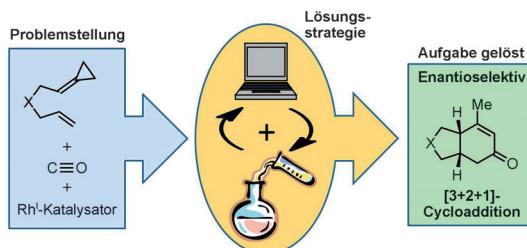
Christian Griesinger — 6026 – 6027

## Bücher

Efficient Preparations of Fluorine Compounds

Herbert W. Roesky

rezensiert von P. Kirsch — 6028



**In silico veritas?** Vielleicht nicht die ganze Wahrheit, aber zumindest hilfreiche mechanistische Vorstellungen lassen sich durch vorgelagerte Rechnungen für das experimentelle Arbeiten an Rh-katalysier-

ten [3+2+1]-Cycloadditionen zur Konstruktion *cis*-verknüpfter Bicyclohexenone aus Alkylidencyclopropanen und Kohlenmonoxid erhalten.

## Highlights

### Carbocyclisierung

I. Thiel, M. Hapke\* — 6030 – 6032

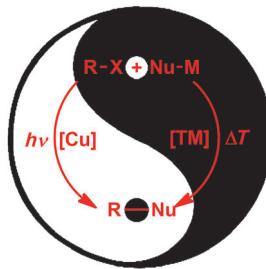
Computerchemie und Experiment – exzellente Teamarbeit bei Carbocyclisierungen

**C-C- und C-N-Kupplung**

M. Majek,  
A. Jacobi von Wangelin\* — **6033–6035**

Lichtvermittelte kupferkatalysierte C-C- und C-N-Bindungsknüpfung

**Ans Licht gebracht:** Die Wiederentdeckung von sichtbarem Licht als unerschöpfliche Energiequelle für organische Reaktionen hat kupferkatalysierte Kupplungen wieder in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Dieses Highlight fasst die wichtigsten Entwicklungen bei C-C- und C-N-Kupplungen zusammen, in denen kovalent gebundene Substrat-Kupfer-Komplexe durch Licht aktiviert werden.

**Korrespondenz****Chemische Bindung**

G. Frenking,\* M. Hermann — **6036–6039**

Critical Comments on „One Molecule, Two Atoms, Three Views, Four Bonds?“

**Die Argumente**, die im Original-Trialog zugunsten eines vierfach gebundenen  $C_2$  vorgebracht werden, dessen Bindung angeblich stärker ist als die in  $HC\equiv CH$ , werden von den Autoren dieser Korres-

pondenz als ungültig beurteilt. Sie widersprechen außerdem einigen Aussagen über die Stabilität von Molekülen und den Wert chemischer Forschung jenseits der Syntheseschemie.

**Chemische Bindung**

D. Danovich, S. Shaik,\* H. S. Rzepa,\*  
R. Hoffmann\* — **6040–6042**

A Response to the Critical Comments on „One Molecule, Two Atoms, Three Views, Four Bonds?“

**Die Kritik**, die von Frenking und Hermann bezüglich der Vierfachbindung in  $C_2$  geäußert wurde, wird in diesem zweiten Trialog mit harten Fakten beantwortet. Sowohl experimentelle als auch errech-

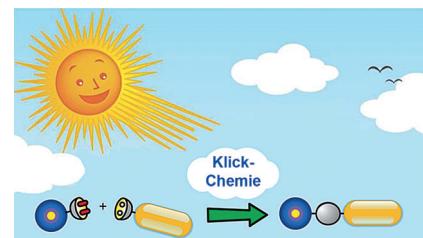
nete Daten deuten auf eine Stärke der vierten Bindung von  $16 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Die Autoren stimmen zu, dass sich chemische Forschung über die Grenzen der „synthetischen“ Chemie hinaus erstreckt.

**Kurzaufsätze****Klickchemie**

M. A. Tasdelen,\* Y. Yagci\* — **6044–6053**

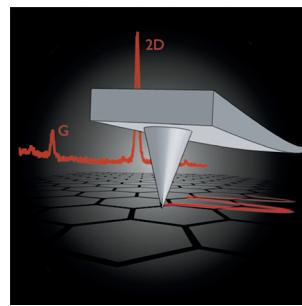
Lichtinduzierte Klickreaktionen

**Sonnige Aussichten:** Aufgrund der einfachen Umsetzung sowie der Verfügbarkeit kostengünstiger Lichtquellen haben sich lichtinduzierte Klickreaktionen (siehe Bild) zu einer effizienten Methode für die Materialsynthese und die Modifizierung von Biomaterialien entwickelt. Es werden grundlegende Aspekte dieser Reaktionen, ihre Anwendung in der Oberflächen- und Materialwissenschaft sowie ihr Nutzen zum Studium biomolekularer Systeme aufgezeigt.



## Aufsätze

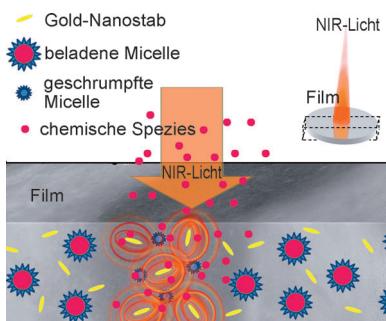
**Auf die Spitze getrieben:** Spitzerverstärkte Raman-Spektroskopie kombiniert die chemische Information, welche durch Raman-Spektroskopie erhalten werden kann, mit hoher Signalverstärkung und hoher räumlicher Auflösung. Der Stand der Technik sowie verbliebene Herausforderungen und mögliche Tücken werden vorgestellt, die bei der spektroskopischen Bildgebung mittels TERS berücksichtigt werden müssen.



### Spektroskopische Methoden

T. Schmid, L. Opilik, C. Blum,  
R. Zenobi\* **6054–6070**

Chemische Bildgebung auf der Nanometerskala mittels spitzerverstärkter Raman-Spektroskopie



**Bestrahlt man Filme** aus einer porösen Chitosanmatrix, die Gold-Nanostäbe und temperaturempfindliche, mit chemischen Spezies beladene Micellen enthält, wird eine lokale photothermische Umwandlung der Gold-Nanostäbe ausgelöst. Die abgestrahlte Wärme aktiviert die Freisetzung der chemischen Spezies aus den Micellen (siehe Schema) und verursacht eine vorübergehende Permeabilisierung benachbarter Zellmembranen, was in einer kontrollierten und selektiven Aufnahme der chemischen Spezies in die Zellen resultiert.

## Zuschriften

### Kontrollierte Freisetzung

P. Matteini,\* F. Tatini, L. Luconi, F. Ratto,  
F. Rossi, G. Giambastiani,  
R. Pini\* **6072–6076**

Photothermally Activated Hybrid Films for Quantitative Confined Release of Chemical Species

### Frontispiz



Eine **100% atomeffiziente Synthese** von Ketonen aus elektronenarmen internen Olefinen wurde mit O<sub>2</sub> als „grünem“ Oxidationsmittel erreicht (siehe Schema, DMA = *N,N*-Dimethylacetamid, EWG = elektronenziehende Gruppe). Verschie-

dene elektronenarme Olefine wurden mit über 99% Selektivität zu den entsprechenden Ketonen oxidiert, wobei weder Olefinisomere noch deren oxidierte Produkte gebildet wurden.

### Synthesemethoden

T. Mitsudome, S. Yoshida, T. Mizugaki,  
K. Jitsukawa, K. Kaneda\* **6077–6080**

Highly Atom-Efficient Oxidation of Electron-Deficient Internal Olefins to Ketones Using a Palladium Catalyst

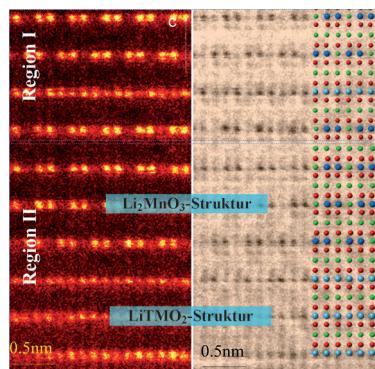
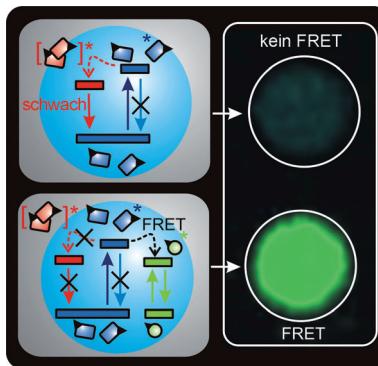
# Knackig auf den Punkt gebracht



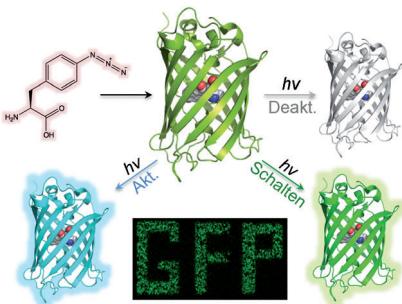
[www.angewandte.de](http://www.angewandte.de)

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

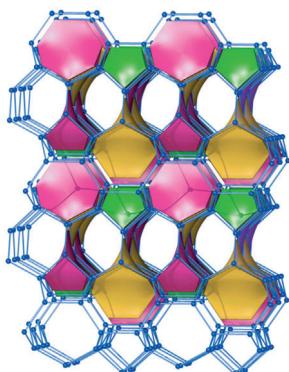
**Eine hohe lokale Farbstoffkonzentration** in dotierten  $\text{SiO}_2$ -basierten Kern-Schale-Nanopartikeln verursacht Selbstlöschung und Bandenverbreiterung (Bild oben). Dieses Phänomen gefährdet die möglichen Vorteile stark dotierter Systeme. Förster-Energietransfer (FRET) auf einen im  $\text{SiO}_2$  miteingeschlossenen Akzeptor führte zu ultrahellen Nanopartikeln (unten) mit einer vorselektierten schmalbandigen Emission und einer Pseudo-Stokes-Verschiebung von 129 nm.



**Phasen:** Die Koexistenz von rhomboedrischen  $\text{LiTMO}_2$ - ( $\text{TM} = \text{Ni, Co, Mn}$ ) und monoklinen Strukturen vom  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Typ in  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.567}\text{Ni}_{0.166}\text{Co}_{0.067}\text{O}_2$  wird mit atomarer Auflösung direkt nachgewiesen. Die beobachtete Heterogrenzfläche entlang der  $[001]_{\text{rh}}/[103]_{\text{mon}}$ -Zonenachsenrichtung belegt den Zweiphasencharakter dieser lithiumreichen Kathodenmaterialien.



**Die Erweiterung des genetischen Codes** eröffnet Zugänge zur Modulation von Proteinfunktionen in Echtzeit. Nach Einbau von photoreaktivem Phenylazid in Grün fluoreszierendes Protein (GFP) lassen sich dessen Fluoreszenzeigenschaften mithilfe von Licht modulieren. Je nachdem, welcher Aminosäurerest im GFP für den Einbau des Phenylazids programmiert wurde, werden unterschiedliche Effekte auf die Proteinfunktion und die photochemischen Reaktionswege beobachtet.



**Silicium schluckt Bor:** Ein neuartiges offenes Tetraedergerüst (OTF) der Zintl-Phase  $\text{LiBSi}_2$  wurde bei hohem Druck aus einer Mischung von  $\text{LiB}$  und elementarem Silicium erhalten. Die Verbindung zeigt eine neue Topologie im B-Si-Netz (**tum** genannt), welche die Li-Atome in ihren Kanälen einlagert (siehe Bild).  $\text{LiBSi}_2$  ist das erste Beispiel für ein geordnetes gemeinsames Gerüst aus B- und Si-Atomen, in dem die B-Atome ausschließlich B-Si-Kontakte eingehen.

## Ultrahelle Nanopartikel

D. Genovese, S. Bonacchi, R. Juris, M. Montalti,\* L. Prodi,\* E. Rampazzo, N. Zaccheroni ————— **6081 – 6084**

Prevention of Self-Quenching in Fluorescent Silica Nanoparticles by Efficient Energy Transfer



## Elektronenmikroskopie

H. J. Yu, R. Ishikawa, Y. G. So, N. Shibata, T. Kudo, H. S. Zhou,\* Y. Ikuhara\* ————— **6085 – 6089**

Direct Atomic-Resolution Observation of Two Phases in the  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.567}\text{Ni}_{0.166}\text{Co}_{0.067}\text{O}_2$  Cathode Material for Lithium-Ion Batteries



## Photokontrolle von Proteinen

S. C. Reddington, P. J. Rizkallah, P. D. Watson, R. Pearson, E. M. Tippmann,\* D. D. Jones\* ————— **6090 – 6093**

Different Photochemical Events of a Genetically Encoded Phenyl Azide Define and Modulate GFP Fluorescence



## Zintl-Phasen

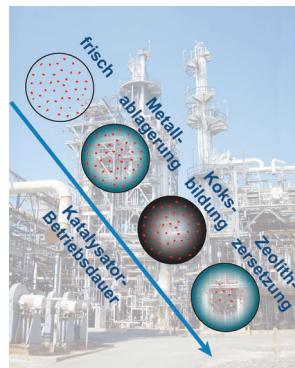
M. Zeilinger, L. van Wüllen, D. Benson, V. F. Kranak, S. Konar, T. F. Fässler,\* U. Häussermann\* ————— **6094 – 6098**

$\text{LiBSi}_2$ : A Tetrahedral Semiconductor Framework from Boron and Silicon Atoms Bearing Lithium Atoms in the Channels



Heterogene Katalyse

J. Ruiz-Martínez, A. M. Beale,\* U. Deka,  
M. G. O'Brien, P. D. Quinn,  
J. F. W. Mosselmans,  
B. M. Weckhuysen\* **6099–6103**

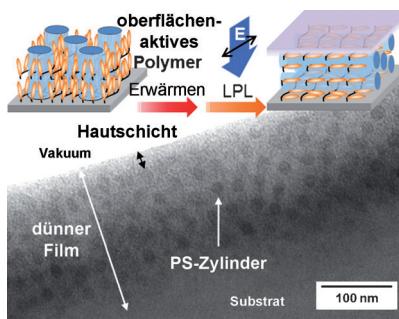


Correlating Metal Poisoning with Zeolite Deactivation in an Individual Catalyst Particle by Chemical and Phase-Sensitive X-ray Microscopy

**Das wichtigste Umwandlungsverfahren** in Ölraffinerien ist der FCC-Prozess („fluid catalytic cracking“). Eine Röntgen-Mikroskopiemethode belegt nun, dass die Vergiftung durch Metalle und verwandte Strukturveränderungen an aktiven Zeolith-Katalysatorpartikeln eine uneinheitliche Kern-Schale-Desaktivierung hervorrufen. Die Studie setzt die schädliche Wirkung der V- und Ni-Vergiftung mit der Zeolithzersetzung und Entaluminierung für ein einzelnes FCC-Katalysatorpartikel in einen räumlichen Zusammenhang.

Photoresponsive Polymere

K. Fukuura, Y. Fujii, Y. Nagashima,  
M. Hara, S. Nagano,\*  
T. Seki\* **6104–6107**

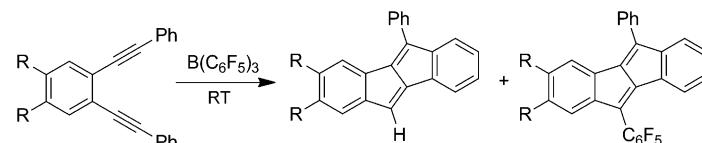


Liquid-Crystalline Polymer and Block Copolymer Domain Alignment Controlled by Free-Surface Segregation

**Ein Wechsel der Orientierung** bei Flüssigkristall(LC)-Mesogenen von homöotrop zu planar und die Bildung mikrophasengetrennter Domänen und einer Hautschicht an der Oberfläche ermöglichen eine effiziente Ausrichtung zylindrischer Domänen in einer Ebene. Mit dieser sehr einfachen Oberflächensegregationsstrategie sollte eine Orientierungskontrolle für verschiedenartige LC-Materialien gelingen.

Carbocyclen

C. Chen, M. Harhausen, R. Liedtke,  
K. Bussmann, A. Fukazawa,  
S. Yamaguchi,\* J. L. Petersen,  
C. G. Daniliuc, R. Fröhlich, G. Kehr,  
G. Erker\* **6108–6112**



**Bei Raumtemperatur** wandelt die starke Lewis-Säure  $B(C_6F_5)_3$  Bis(arylethynyl)-benzole über eine Abfolge von Lewis-Säure-induzierten Cyclisierungen in Dibenzopentalene um. Die Reaktion ist

daher potenziell nützlich für die Synthese substituierter Dibenzopentalenderivate, die auf herkömmliche Weise schwer zu erhalten sind.

Dibenzopentalenes from  $B(C_6F_5)_3$ -Induced Cyclization Reactions of 1,2-Bis(phenylethynyl)benzenes

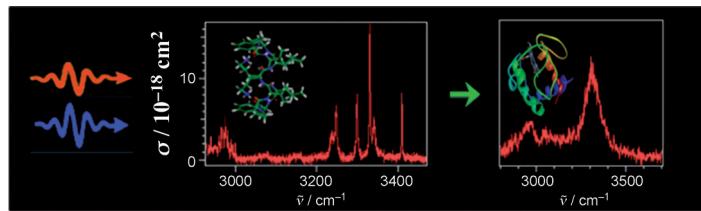


H. Kim, Y. Son, C. Park, J. Cho,\*  
H. C. Choi\* **6113–6117**

Catalyst-free Direct Growth of a Single to a Few Layers of Graphene on a Germanium Nanowire for the Anode Material of a Lithium Battery

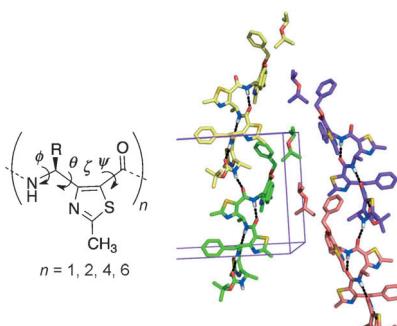
**Ohne Katalysator:** Ein Metallkatalysator-freier chemischer Gasabscheidungsprozess (CVD) wurde verwendet, um eine bis mehrere Graphenschichten auf einem Germanium-Nanowire (Gr/GeNW; siehe Bild) zu erzeugen. Der Gr/GeNW wurde

als Anode in einer Lithiumionenbatterie verwendet. Das Material hat eine spezifische Kapazität von  $1059 \text{ mAh g}^{-1}$  bei  $4.0 \text{ C}$ , eine lange Lebensdauer bei mehr als 200 Durchgängen und eine Retentionskapazität von 90%.

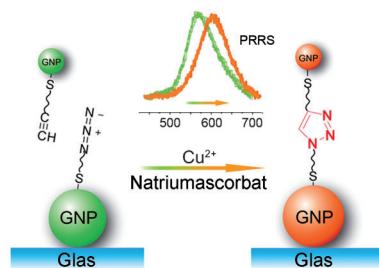


**Spektroskopischer Fingerabdruck:** Mit der IR-UV-Doppelresonanz-Photodissociationsspektroskopie können den elektronischen Spektren eines kalten protonierten Dekapeptids Konformationen zugeordnet werden (siehe Bild). Ein Mechanismus für

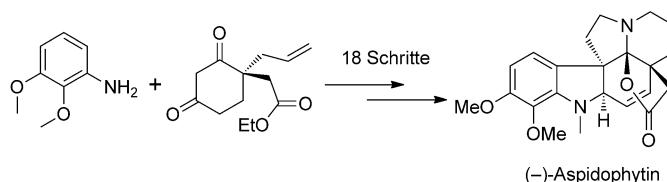
die IR-UV-Depletionsmethode wird vorgeschlagen und ein Verfahren erarbeitet, um die Methode für Messungen absoluter Absorptionsquerschnitte ( $\sigma$ ) von Schwingungsübergängen zu verwenden.



**9-Helix:** 4-Amino(methyl)-1,3-thiazol-5-carbonsäuren (ATCs) wurden als neue  $\gamma$ -Aminosäure-Bausteine hergestellt. Die Strukturen verschiedener ATC-Oligomere wurden in Lösung mit CD- und NMR-Spektroskopie und im festen Zustand durch Kristallstrukturanalyse untersucht. Die ATC-Sequenzen nehmen eine wohldefinierte 9-Helix-Struktur ein, sowohl im festen Zustand als auch in aprotischen und protischen organischen Lösungsmitteln und in wässriger Lösung.



**Eine Kombination** aus Plasmonenresonanz-Rayleigh-Streuung (PRRS) und Dunkelfeldmikroskopie (DFM) ermöglicht die Verfolgung einer Klick-Reaktion auf Nanopartikel-Ebene in Echtzeit. Klick-Reaktionen auf der Oberfläche einzelner Goldnanopartikel (GNPs) führen zur Partikel-Partikel-Kupplung und diese wiederum zu einer Rotverschiebung von  $\lambda_{\max}$  ( $\Delta\lambda_{\max} = 43 \text{ nm}$ ) in den PRRS-Spektren sowie einem Farbwechsel der GNPs im DFM (von Grün nach Orange).



**Ein allgemeiner Zugang** zur asymmetrischen Totalsynthese verschiedener Aspidosperma-Alkaloide beinhaltet die Kombination einer C-H-Bindungsaktivierung mit einer Heck-Kupplung und den steuerekontrollierten Aufbau von Piperidin-

und Pyrrolidinringen als Schlüsselschritte. Die Nützlichkeit dieses Ansatzes wurde mit der Totalsynthese von Aspidophytin in 18 Schritten aus 4,4-disubstituiertem Cyclohexandion und 2,3-Dimethoxyanilin gezeigt (siehe Schema).

## Strukturaufklärung

N. S. Nagornova, T. R. Rizzo,  
O. V. Boyarkin\* ————— 6118–6121

Exploring the Mechanism of IR-UV Double-Resonance for Quantitative Spectroscopy of Protonated Polypeptides and Proteins

## Titelbild



## Foldamere

L. Mathieu, B. Legrand, C. Deng,  
L. Vezekov, E. Wenger, C. Didierjean,  
M. Amblard, M.-C. Averlant-Petit,  
N. Masurier, V. Lisowski, J. Martinez,  
L. T. Maillard\* ————— 6122–6126

Helical Oligomers of Thiazole-Based  $\gamma$ -Amino Acids: Synthesis and Structural Studies



## Klick-Chemie

L. Shi, C. Jing, W. Ma, D.-W. Li, J. E. Halls,  
F. Marken, Y.-T. Long\* ————— 6127–6130

Plasmon Resonance Scattering Spectroscopy at the Single-Nanoparticle Level: Real-Time Monitoring of a Click Reaction



## Totalsynthese

R. Yang, F. G. Qiu\* ————— 6131–6134

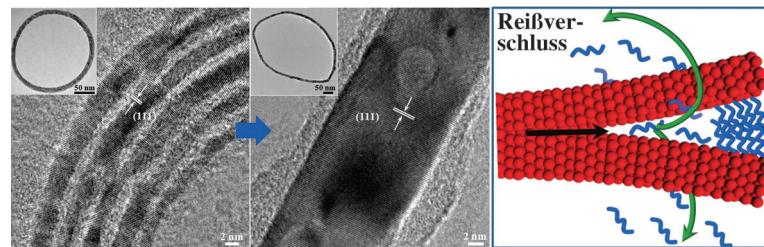
General Entry to Aspidosperma Alkaloids: Enantioselective Total Synthesis of (–)-Aspidophytine



Kristallkoaleszenz

J. Xu, Y. Wang, X. Qi, C. Liu, J. He,  
H. Zhang, H. Chen\* — 6135–6139

Preservation of Lattice Orientation in  
Coalescing Imperfectly Aligned Gold  
Nanowires by a Zipper Mechanism



**Parallel gestapelte Goldnanodrähte**  
(NWs) in einer Ringkonformation werden  
zum Koaleszieren gebracht und bilden  
dabei feste nahtlose Ringe. Die axiale  
Gitterorientierung der Au-NWs ist in den  
koaleszierten Ringen konserviert (siehe

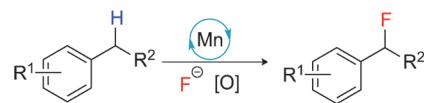
Bild; Maßstab 2 nm, Einschübe 50 nm).  
Ein Reißverschlussmechanismus wird  
für die drei Hauptprozesse vorgeschlagen:  
Ligandenverlust, Gitterausrichtung und  
Koaleszenz.

Fluorierte Verbindungen

W. Liu, J. T. Groves\* — 6140–6143

Manganese-Catalyzed Oxidative Benzylic  
C–H Fluorination by Fluoride Ions

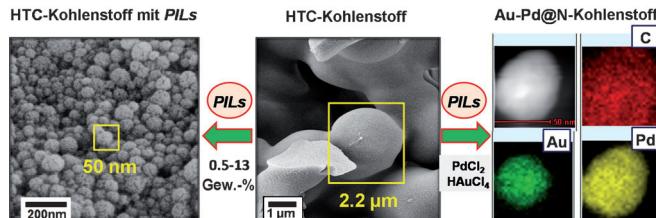
**Die selektive Fluorierung** benzylierer  
C–H-Bindungen gelingt mit einem  
Mangan-Salen-Katalysator in Gegenwart  
von nucleophilen Fluororeagentien wie  
Triethylamintrihydrofluorid und KF. Die  
Reaktionen sind schnell genug (30 min),  
um die Methode zum Einbau von  $^{18}\text{F}$ -  
Fluoridquellen für die PET-Bildgebung  
nutzen zu können.



Nanomaterialien

P. F. Zhang, J. Yuan,\* T.-P. Fellinger,  
M. Antonietti, H. R. Li,  
Y. Wang\* — 6144–6148

Improving Hydrothermal Carbonization  
by Using Poly(ionic liquid)s



**Poröse N-dotierte Kohlenstoffmaterialien**  
(HTC-Kohlenstoff mit PILs) aus kugelförmigen  
Nanopartikeln und solche mit  
eingebetteten Au/Pd-Kern/Schale-Nano-  
partikeln (Au/Pd@N-Kohlenstoff) wurden  
synthetisiert. Sie sind erhältlich durch

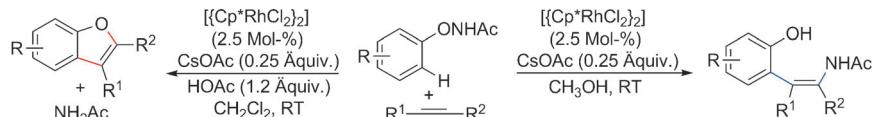
hydrothermale Verkohlung von Zuckern  
(160–200 °C) in Gegenwart polymerer  
ionischer Flüssigkeiten (PILs), die als  
Stabilisatoren, Porenbildner und Stick-  
stoffquelle fungieren.

Innentitelbild

Synthesemethoden

G. Liu,\* Y. Shen, Z. Zhou,  
X. Lu\* — 6149–6153

Rhodium(III)-Catalyzed Redox-Neutral  
Coupling of N-Phenoxyacetamides and  
Alkynes with Tunable Selectivity



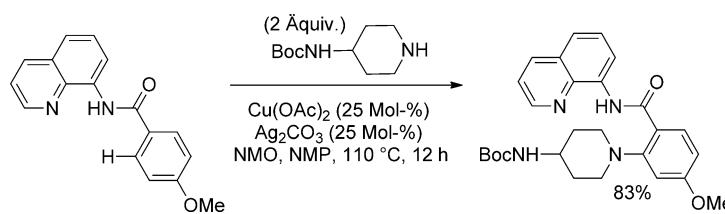
**Selektiver Feinschliff:** Eine neuartige  
oxidierende dirigierende Gruppe wurde für  
die Rhodium(III)-katalysierte C–H-Funktionalisierung von N-Phenoxyacetamiden  
mit Alkinen entwickelt. Durch gering-

füge Veränderung der Reaktionsbedin-  
gungen lassen sich entweder *ortho*-  
Hydroxyphenyl-substituierte Enamide  
oder Benzofurane mit hoher Selektivität  
erhalten (siehe Schema;  $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ).



**Komplexe Heterocyclen** wurden aus einfachen Alkinaminen und Alkinolen in einer doppelten Cycloisomerisierungs-Heterodimerisierungs-Kaskade hergestellt (siehe Schema). Die Reaktion beinhaltet die

Heterokupplung von zwei elektronenreichen Alkenen und baut vier neue Bindungen und drei Stereozentren auf (zwei davon quartär).



**Amin trifft Aren:** Ein Verfahren zur direkten Aminierung von  $\beta$ -sp<sup>2</sup>-C-H-Bindungen in Benzoesäuren und  $\gamma$ -sp<sup>2</sup>-C-H-Bindungen in Benzylaminen wurde entwickelt. Die Reaktion wird von Cu(OAc)<sub>2</sub> und

einem Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Cokatalysator katalysiert, ist sehr allgemein anwendbar, toleriert viele funktionelle Gruppen und bietet einen einfachen Zugang zu *ortho*-Amino-benzoesäurederivaten.

## Reaktionskaskaden

A. Galván, J. Calleja, F. J. Fañanás,\*  
F. Rodríguez\* **6154–6158**

Catalytic Generation and Selective Heterocoupling of Two Electron-Rich Alkenes



## Direkte Aminierung

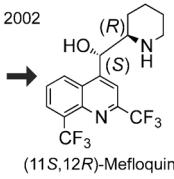
L. D. Tran, J. Roane,  
O. Daugulis\* **6159–6162**

Directed Amination of Non-Acidic Arene C–H Bonds by a Copper–Silver Catalytic System



## (+)-*erythro*-Mefloquin

- anomale Röntgenbeugung: 2002
- NMR & DFT & ORD & ECD: 2012
- Röntgenbeugung an den Mosher-Estern von (–)- und (+)-Mefloquin: diese Arbeit

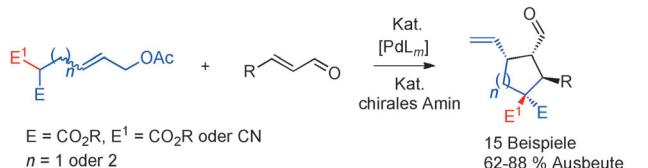


**Die Kontroverse** über die absolute Konfiguration von (+)-*erythro*-Mefloquin, dem weniger Psychosen auslösenden Enantiomer des Malaria-Wirkstoffs Lariam wurde durch Kristallisation der Mosher-Ester beigelegt. Die früher mit physikalischen Methoden bestimmte Konfiguration (siehe Schema) ist richtig, während die mit drei enantioselektiven Synthesen bestimmte Konfiguration falsch ist.

## Kristallstrukturanalyse

M. Müller, C. M. Orben,  
N. Schützenmeister, M. Schmidt,  
A. Leonov, U. M. Reinscheid,\*  
B. Dittrich,\* C. Griesinger \* **6163–6165**

The Absolute Configuration of (+)- and (–)-*erythro*-Mefloquine



**Polysubstituierte** fünf- und sechsgliedrige Carbocyclen wurden mit der Titelreaktion erhalten. Der dynamische Eintopf-Staffelprozess erzeugt mit einer einfachen Katalysatorkombination aus Palladium

und einem chiralen Amin hoch enantioselektiv (99.5:0.5 → 99.5:0.5 e.r.) vier neue Stereozentren, darunter ein quartäres Kohlenstoffzentrum.

## Asymmetrische Katalyse

G. Ma, S. Afewerki, L. Deiana,  
C. Palo-Nieto, L. Liu, J. Sun, I. Ibrahim,\*  
A. Córdova\* **6166–6170**

A Palladium/Chiral Amine Co-catalyzed Enantioselective Dynamic Cascade Reaction: Synthesis of Polysubstituted Carbocycles with a Quaternary Carbon Stereocenter



Aptamer-Mikroarray

X. Zhang, S. Zhu, Y. Xiong, C. Deng,\*  
X. Zhang\* **6171–6174**



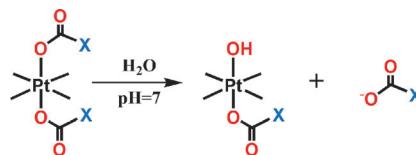
Development of a MALDI-TOF MS Strategy for the High-Throughput Analysis of Biomarkers: On-Target Aptamer Immobilization and Laser-Accelerated Proteolysis

Eine Aptamer-basierte Strategie wurde für die Hochdurchsatz-Analyse von Proteinbiomarkern wie Lysozym mit MALDI-TOF-MS entwickelt. Die Aptamere wurden durch Aufbau kovalenter Bindungen mit einer stabilen und porösen Goldschicht

auf der Probenplatte befestigt. Ein Infrarot-Laser wurde anschließend für die schnelle Proteolyse verwendet (siehe Bild). Hohe Empfindlichkeiten wurden sowohl in Standardlösungen als auch in menschlichem Urin erreicht.

Bioanorganische Chemie

E. Wexselblatt, E. Yavin,  
D. Gibson\* **6175–6178**

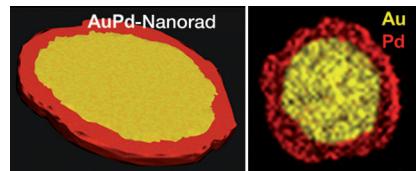


Platinum(IV) Prodrugs with Haloacetato Ligands in the Axial Positions can Undergo Hydrolysis under Biologically Relevant Conditions

**Schneller Ligandenverlust:** Pt<sup>IV</sup>-Komplexe mit Halogenacetatliganden können unter biologischen Bedingungen (pH 7 und 37 °C; siehe Schema) schnell hydrolysiert werden, wobei sich die Geschwindigkeit mit steigendem pH-Wert erhöht. Mögliche Mechanismen für diese Hydrolyse wurden unter Verwendung von H<sub>2</sub><sup>18</sup>O und durch ESI-MS-Analyse untersucht.

Nanostrukturen

X. Huang, Y. Li, Y. Chen, H. Zhou, X. Duan,  
Y. Huang\* **6179–6183**

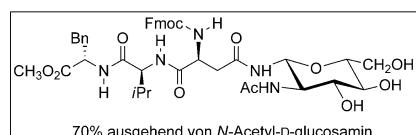
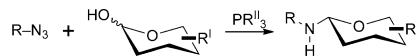


Plasmonic and Catalytic AuPd Nanowheels for the Efficient Conversion of Light into Chemical Energy

**Das Rad neu erfinden:** AuPd-Nanoräder (siehe Bild), eine freitragende Form von 2D-AuPd-Nanostrukturen, wurden in einem Eintopfprozess synthetisiert. Die wohldefinierte und einstellbare Oberflächenplasmonenresonanz dieser Nanoräder ermöglicht einen einzigartigen katalytischen Prozess: die Umsetzung von Lichtenergie zum Antrieb katalytischer Reaktionen, z. B. einer Suzuki-Kupplung, und zwar mit sehr viel höherer Effizienz als beim herkömmlichen thermischen Prozess.

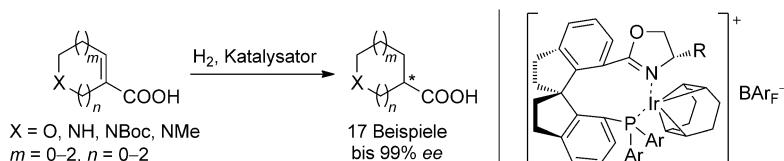
Glycosylierung

J. Zheng, K. B. Urkalan,  
S. B. Herzon\* **6184–6187**



Direct Synthesis of  $\beta$ -N-Glycosides by the Reductive Glycosylation of Azides with Protected and Native Carbohydrate Donors

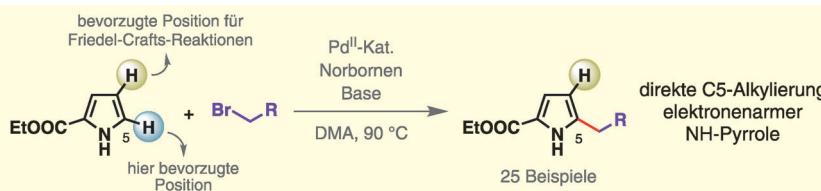
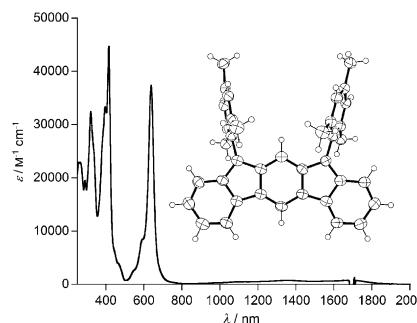
**Ein einfacher Ansatz** für die stereokontrollierte Synthese von  $\beta$ -verknüpften N-Glycosiden nutzt Alkyl- und Arylazide als Stickstoffquelle. Die N-Glycoside entstehen in hohen Ausbeuten und mit hoher  $\beta$ -Selektivität (typischerweise > 70% Ausbeute, > 15:1  $\beta$ / $\alpha$ -Selektivität). Auf diesem Weg gelingt auch die Synthese von N-glycosylierten Aminosäuren und Peptiden (siehe Beispiel, Fmoc = 9-Fluorenylmethoxycarbonyl).



**Iridium hat den Dreh 'raus:** Die hoch enantioselektive Titelreaktion setzt auf Iridium-Katalysatoren mit chiralen spirocyclischen Phosphanyloxazolin-Liganden (siehe Schema;  $BAr_F^-$  = Tetrakis[3,5-

bis(trifluormethyl)phenyl]borat, Boc = *tert*-Butoxycarbonyl). Somit ist eine effiziente Herstellungsmethode für optisch aktive heterocyclische Säuren verfügbar.

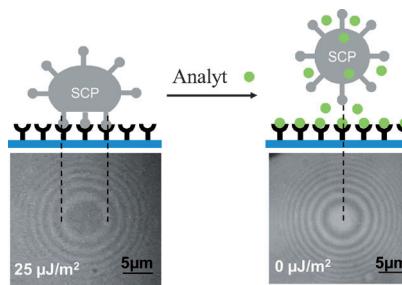
**Kleiner Lichtabsorber:** Das erste Beispiel eines *meta*-Chinodimethans als Bestandteil eines Indenofluoren-Gerüsts wurde synthetisiert. 10,12-Dimesitylindeno[2,1-*b*]fluoren zeigt eine extrem niedrenergetische Absorption, trotz des kleinen konjugierten Systems des Moleküls, das nur 20  $\pi$ -Elektronen aufweist.



**Schein und Sein:** Was wie eine Friedel-Crafts-Alkylierung von elektronenarmen Pyrrolen aussieht, ist in Wirklichkeit eine Pd<sup>II</sup>-katalysierte und Norbornen-vermittelte C-H-Aktivierung, wobei der Pyrrolring

durch reduktive Eliminierung alkyliert wird. Wie Ethyinyl-1*H*-pyrrol-2-carboxylat (siehe Schema) ergaben auch einige 2,3-disubstituierte Pyrrole gute Ausbeuten in dieser selektiven C5-Alkylierung.

**Elastische Sensoren:** Eine einfache Methode zur Messung spezifischer Wechselwirkungen von Biomolekülen mit weichen Hydrogelpartikeln (SCP) als Sensoren wurde entwickelt. Die optische Detektion der mechanischen Partikeldeformation an einer Lektinoberfläche ermöglichte die Bestimmung von Kohlenhydrat-Lektin-Wechselwirkungen (siehe Bild; grün: Kohlenhydratmolekül) Ebenso konnte die Affinität verschiedener Kohlenhydratinhbitoren bestimmt werden.



## Synthesemethoden

S. Song, S.-F. Zhu, L.-Y. Pu,  
Q.-L. Zhou\* **6188–6191**

Iridium-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of Unsaturated Heterocyclic Acids



## Polycyclische Kohlenwasserstoffe

A. Shimizu, R. Kishi, M. Nakano,  
D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, I. Hisaki,  
M. Miyata, Y. Tobe\* **6192–6195**

Indeno[2,1-*b*]fluorene: A 20- $\pi$ -Electron Hydrocarbon with Very Low-Energy Light Absorption



## Rücktitelbild



## Alkylierung von Pyrrolen

L. Jiao, T. Bach\* **6196–6199**

Palladium-Catalyzed Direct C–H Alkylation of Electron-Deficient Pyrrole Derivatives



## Biosensor für Kohlenhydrate

D. Pussak, D. Ponader, S. Mosca,  
S. V. Ruiz, L. Hartmann,\*  
S. Schmidt\* **6200–6203**

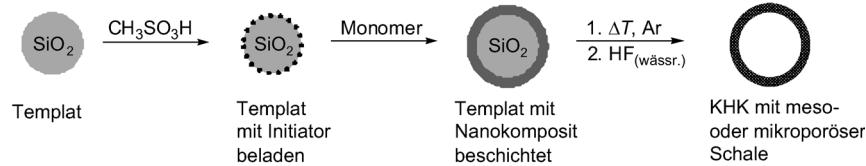
Weiche Hydrogelpartikel als mechanische Kohlenhydratsensoren



Nanomaterialien

F. Böttger-Hiller, P. Kempe, G. Cox,  
A. Panchenko, N. Janssen, A. Petzold,  
T. Thurn-Albrecht, L. Borchardt, M. Rose,  
S. Kaskel, C. Georgi, H. Lang,  
S. Spange\* **6204 – 6207**

 Zwillingspolymerisation an sphärischen Hart-Templaten – ein Weg zu Kohlenstoffhohlkugeln mit einstellbarer Größe und mikro- oder mesoporöser Schale



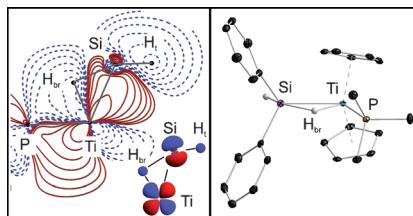
**Hohlkugeln in Leichtbauweise:** Die Kombination der Zwillingspolymerisation mit harten Templaten macht Kohlenstoffhohlkugeln (KHK) mit maßgeschneiderten Eigenschaften zugänglich. Dabei können die Dicke und Porenstruktur der Schalen

sowie der Durchmesser des Kugelhohlraumes gezielt eingestellt werden. Das Anwendungspotenzial auf diese Weise hergestellter poröser KHK wird durch eine herausragende Zyklustabilität in Lithium-Schwefel-Zellen illustriert.

Nichtklassische Silankomplexe

W. Scherer,\* P. Meixner,  
J. E. Barquera-Lozada, C. Hauf,  
A. Obenhuber, A. Brück,  
D. J. Wolstenholme, K. Ruhland,  
D. Leusser, D. Stalke **6208 – 6212**

 Ein vereinheitlichendes Bindungskonzept für Metall-Hydrosilankomplexe



**Experimentelle und theoretische Ladungsdichtestudien** in Verbindung mit Molekülorbital-Analysen legen nahe, dass  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{SiH}_2\text{Ph}_2]$  (**1**) und  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)\text{SiHCl}_3]$  (**2**) nahezu identische elektronische Strukturen aufweisen. Folglich kann für **2** kein Beweis für signifikante hypervalente Wechselwirkungen zwischen den Liganden gefunden werden. Das vorgeschlagene Bindungskonzept für Übergangsmetall-Hydrosilankomplexe soll dabei helfen, die entscheidenden Parameter für eine selektive M-Si- und Si-H-Bindungsaktivierung zu identifizieren.

DOI: 10.1002/ange.201303788

## Vor 50 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 hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

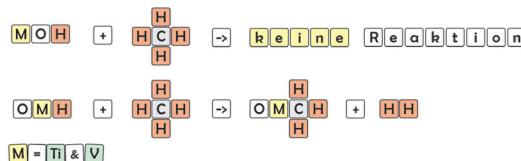
**J**m Aufsatz „Der Mößbauer-Effekt und seine Bedeutung für die Chemie“ erläutern E. Fluck et al. die Grundlagen des von R. L. Mößbauer entdeckten Effektes und dessen Anwendungen. Der Nutzen der damals noch jungen Mößbauer-Spektroskopie wird am Beispiel von Eisenverbindungen verdeutlicht, deren Strukturen und Bindungszustände analysiert werden können. Heute werden mithilfe der Mößbauer-Spektroskopie auch Metalloenzyme untersucht, wie z. B. das Enzym LytB, das einen  $[4\text{Fe}-4\text{S}]$ -Cluster enthält (M. Seemann et al., *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12182 ff.).

H. J. Bestmann und F. Seng berichten in ihrer Zuschrift von der „Umsetzung von Phosphinalkylenen mit Schiffschen Basen“. H. J. Bestmann beschäftigte sich nicht nur mit der Entwicklung von Synthesemethoden mit phosphororganischen Reagentien, sondern auch mit Pheromonen, wie z. B. mit der Biosynthese von Ameisenspurpheromonen (*Angew. Chem.* **1997**, *109*, 391 ff.).

In der Besprechung des Klassikers „Die Natur der chemischen Bindung“ von L. Pauling beklagt E. Thilo, „daß viele wichtige, in deutscher Sprache publi-

zierte, neue Ergebnisse der Forschung ... praktisch überhaupt nicht in den Kreis der Betrachtungen mit einbezogen sind“. Diese Bemerkung veranschaulicht die damals zunehmende Bedeutung der englischen Sprache in den Naturwissenschaften – eine Entwicklung, der die Redaktion der Angewandten mit der Herausgabe der „International Edition“ im Jahr zuvor Rechnung trug.

**Lesen Sie mehr in Heft 11/1963**



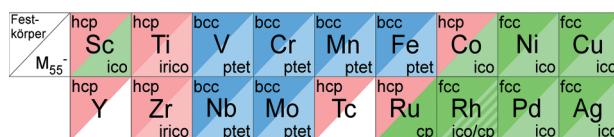
**Das Methan-Scrabble:** Die richtigen Bausteine zu haben, ist manchmal nicht genug, wie man anhand der mangelnden Reaktivität der  $[M(OH)]^+$ -Ionen ( $M = Ti$ ,  $V$ ) gegenüber Methan sehen kann. Ordnet

man jedoch die Bausteine zu  $[HMO]^+$  um, so ergibt sich ein völlig anderes Reaktionsverhalten, und es gelingt erstmals die Aktivierung von Methan durch frühe 3d-Übergangsmetallkationen.

## Methanaktivierung

R. Kretschmer, M. Schlangen,  
H. Schwarz\* 6213–6217

Isomerenabhängige, thermische Aktivierung von Methan durch  $[HMO]^+$  und  $[M(OH)]^+$  ( $M = Ti$  und  $V$ ) in der Gasphase



**Korrelation von Cluster- und Festkörperstruktur:** Elektronenbeugungsexperimente an einer Reihe homonuklearer 55-atomiger Clusteranionen der 3d- und 4d-Übergangsmetalle zeigen lediglich vier unterschiedliche Strukturfamilien. Ele-

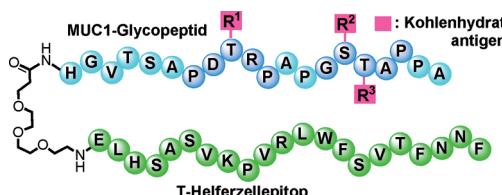
mente gleicher Festkörperstruktur weisen einen gemeinsamen Clusterstrukturtyp auf. Die Clusterstrukturtypen unterscheiden sich durch die maximale Koordinationszahl in Analogie zu den entsprechenden Festkörperstrukturen.

## Clusterstrukturen

T. Rapps, R. Ahlrichs, E. Waldt,  
M. M. Kappes, D. Schooss\* 6218–6221

Über die Struktur 55-atomiger Übergangsmetallcluster und deren Beziehung zur Festkörperstruktur

## Innen-Rücktitelbild



**Das T-Helferzellepitop-Peptid P30** (grün im Bild) aus Tetanus-Toxoid wurde als Immunstimulans in MUC1-Glycopeptid-Antitumor-Vakzine eingebaut, und wirkt offenbar als Eigenadjuvans. P30-konjugierte Glycopeptid-Vakzine mit drei Glycanen in den immundominanten Motiven

PDTRP und GSTAP induzierten viel stärkere Immunantworten und Complement Dependent Cytotoxicity-vermittelte Abtötung von Tumorzellen, wenn sie einfach in PBS-Lösung ohne Freunds Adjuvans appliziert wurden.

## Antitumor-Vakzine

H. Cai, M.-S. Chen, Z.-Y. Sun, Y.-F. Zhao,  
H. Kunz,\* Y.-M. Li\* 6222–6226

MUC1-Glycopeptidkonjugate mit T-Zellepitopen von Tetanus-Toxoid als vollsynthetische Antitumor-Vakzine mit Eigenverstärkungseffekt



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

