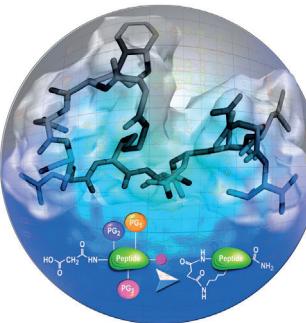


... wird von K. B. Sharpless, M. G. Finn und Mitarbeitern in ihrem Aufsatz auf S. 9584 ff. beschrieben. Die robuste Bindung zwischen S<sup>VI</sup>- und F-Atomen (so wie in dem Gas SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und dem Michael-Akzeptor HC=CHSO<sub>2</sub>F) kann durch Protonen (oft in Form des Bifluorid-Ions HF<sub>2</sub><sup>-</sup>) oder Siliciumzentren (z.B. ein Arylsilylether) spezifisch aktiviert werden, um S-Heteroatom-Bindungen von überraschender Stabilität zu erzeugen. Anwendungen der „Click 2.0-Chemie“ für die Synthese von kleinen Molekülen, Polymeren (siehe auch die Zuschrift von K. B. Sharpless, V. V. Fokin et al. auf S. 9620 ff.) und die Modifizierung von Biomolekülen – jeweils im Titelbild dargestellt – werden diskutiert.

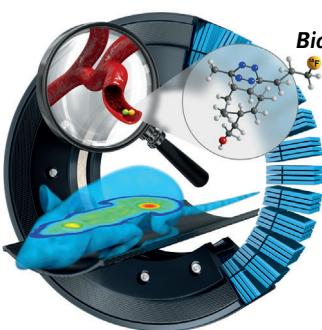
### Tandem-Peptidcyclisierung

A. Friedler et al. stellen in ihrer Zuschrift auf S. 9604 ff. eine Tandemstrategie für die Festphasencyclisierung von Peptiden unter stark sauren Bedingungen vor. Der Prozess umfasst eine In-situ-Entschützung, gefolgt von der Cyclisierung und Peptidabspaltung mit Trifluoressigsäure.



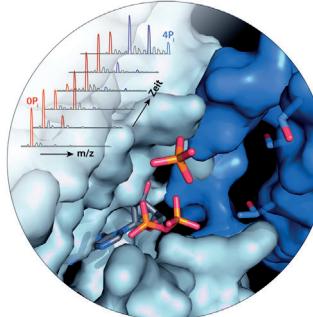
### Bioorthogonale Bildgebung

H. Mikula, C. Kuntner et al. beschreiben in der Zuschrift auf S. 9810 ff. die Synthese und Anwendung eines niedermolekularen radiochemisch markierten Tetrazins. Die Verbindung eignet sich als Reagens für die zweistufige molekulare Bildgebung.



### Protein-Massenspektrometrie

Mehrere Aspekte der Proteinphosphorylierung können durch eine Kombination aus nativer und „Bottom-up“-Massenspektrometrie untersucht werden. Die Vorgehensweise wird von A. J. R. Heck et al. in ihrer Zuschrift auf S. 9815 ff. erläutert.



### 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 oder iPhone**

- 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*

**9566 – 9569**

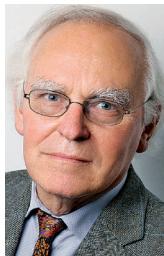
## Autoren-Profile



„Wenn ich kein Wissenschaftler wäre, wäre ich Geschäftsmann.  
Was mich besonders anzieht, ist der Geschmack des Erfolgs. ....“  
Dies und mehr von und über Mohammad K. Nazeeruddin finden Sie auf Seite 9572.

Mohammad K. Nazeeruddin **9570**

## Nachrichten



H. Hopf



H.-U. Reißig



P. S. Baran



M. Inoue



M. D. Burke

Gmelin-Beilstein-Denkprobe:  
H. Hopf **9571**

Liebig-Denkprobe:  
H.-U. Reißig **9571**

Mukaiyama-Preis:  
P. S. Baran und M. Inoue **9571**

Thierme-IUPAC-Preis:  
M. D. Burke **9571**

## Tagungsbericht



Die Bürgenstock-Konferenz für Stereochemie wurde 1965 von André S. Dreiding (siehe Bild) gegründet, der im Dezember 2013 verstorben ist. Tanja Gulder und Tobias A. M. Gulder fassen in ihrem Tagungsbericht die 49. Bürgenstock-Konferenz zusammen, die im Mai 2014 stattfand.

Chemie in Stereo: die 49. Bürgenstock-Konferenz

T. Gulder,\* T. A. M. Gulder\* **9572 – 9574**

## Bücher

Life at the Speed of Light

J. Craig Venter

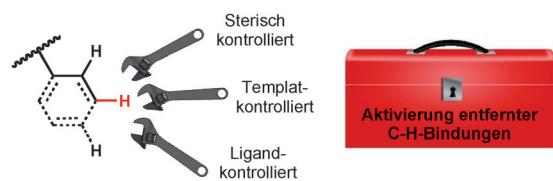
rezensiert von N. Budisa 9575–9576

## Highlights

### C-H-Aktivierung

J. Schranck, A. Tlili,  
M. Beller\* 9580–9582

Regioselektive katalytische  
Funktionalisierung von entfernten  
C-H-Bindungen



**Jotwede:** In jüngster Zeit wurden neue Methoden zur nicht sterisch bevorzugten Funktionalisierung von C-H-Bindungen entwickelt. Verschiedene Vorgehensweisen haben sich als geeignet herausge-  
stellt, um hohe Selektivitäten bei der Funktionalisierung wenig reaktiver C(sp<sup>2</sup>)-H- und C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen fern von jeglichen Substituenten zu erreichen.

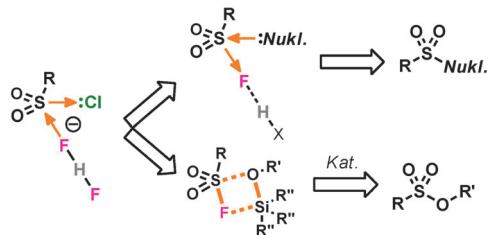
stellt, um hohe Selektivitäten bei der Funktionalisierung wenig reaktiver C(sp<sup>2</sup>)-H- und C(sp<sup>3</sup>)-H-Bindungen fern von jeglichen Substituenten zu erreichen.

## Aufsätze

### Click-Chemie

J. Dong, L. Krasnova, M. G. Finn,  
K. B. Sharpless\* 9584–9603

**Schwefel(VI)-fluorid-Austausch (SuFEx):** Eine weitere gute Anwendung für die Click-Chemie



**Alte Chemie in neuem Glanz:** Der Sulfonylfluorid-Austausch (SuFEx) dient zum Aufbau von robusten anorganischen Brücken zwischen Kohlenstoffzentren. Wie die meisten Click-Reaktionen ist es ein alter Prozess, der nun verbessert wurde

und es ermöglicht, die unterschätzte Sulfatbindung für eine Vielzahl von Anwendungen zu nutzen. Die zahlreichen Austauschmöglichkeiten, die Fluor in einzigartiger Weise vermittelt, sind orange hervorgehoben.

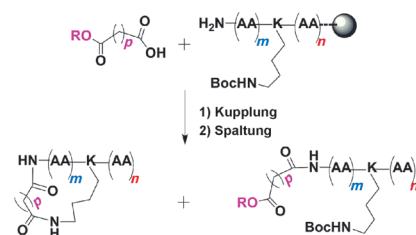
## Zuschriften

### Tandem-Peptidcyclisierung

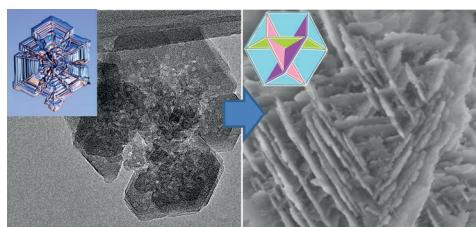
K. Chandra, T. K. Roy, D. E. Shalev,  
A. Loyter, C. Gilon, R. B. Gerber,  
A. Friedler\* 9604–9609

A Tandem In Situ Peptide Cyclization through Trifluoroacetic Acid Cleavage

**Ein neuer Ansatz** für die Festphasen-Peptidcyclisierung unter stark sauren Bedingungen umfasst einen Tandemprozess aus In-situ-Entschützung, Cyclisierung und Abspaltung mit Trifluoressigsäure (siehe Schema). Die Cyclisierung findet zwischen einer Lysin-Seitenkette und einem Succinsäurederivat am Peptid-N-Terminus statt und verläuft über eine hoch aktive Succinimid-Zwischenstufe, die isoliert und charakterisiert wurde.



### Frontispiz



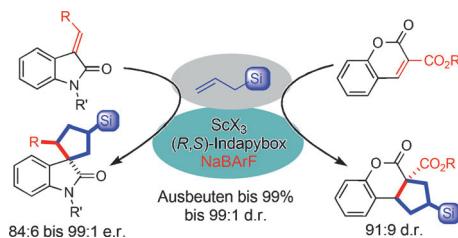
## Rotationsverwachsung

M. Khaleel, A. J. Wagner, K. A. Mkoyan,  
M. Tsapatsis\* — **9610–9615**

On the Rotational Intergrowth of  
Hierarchical FAU/EMT Zeolites

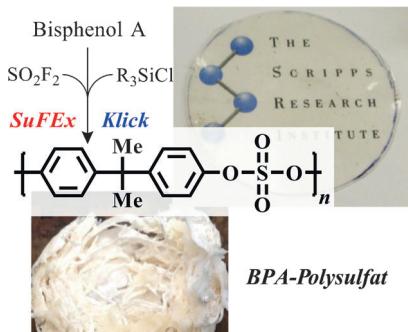
**Atypische Morphologie:** Hierarchischer Faujasit wurde als eine Verwachsung von FAU- und EMT-Zeolithen identifiziert. Es wird vorgeschlagen, dass diese Verwach-

sung mit sehr wenig EMT, das röntgenkristallographisch nicht nachweisbar ist, die repetitiv verzweigte Struktur des Faujasits verursacht.



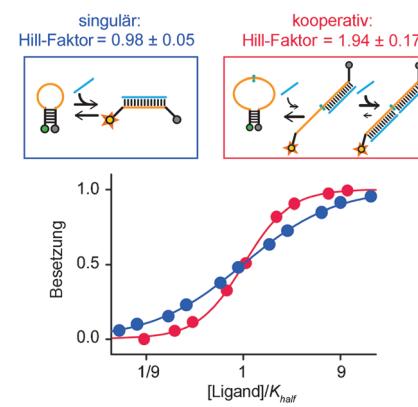
**Zusätzlicher Fünfring:** Eine asymmetrische Carboannellierung mit Allylsilanen in Gegenwart eines  $\text{Sc}^{\text{III}}\text{-BArF}$ -Indapybox-Katalysators überführt Alkylidenoindole, Cumarine und Malonate in Cyclopentan-

derivate mit quartärem Kohlenstoffzentrum. Das intermediäre  $\beta$ -Silyl-Carbokation kann durch enantioselektive Allylierung und asymmetrische Lactonbildung abgefangen werden.



**Polysulfate** mit einem hohen Molekulargewicht werden in Gegenwart einer Base als Katalysator aus aromatischen Bis(silylethern) und Bis(fluorsulfaten) erhalten. Die Polymere wurden unter lösungsmittelfreien Bedingungen in nahezu quantitativen Ausbeuten gebildet; sie sind resistenter gegen chemische Abbauprozesse als ihre Polycarbonat-Analoga und zeichnen sich durch exzellente mechanische und optische Eigenschaften aus.  
BPA = Bisphenol A.

**Natürliche Biorezeptoren** nutzen Kooperativität, um ihre Empfindlichkeit gegen geringe Änderungen der Ligandenkonzentration zu erhöhen. Basierend auf diesem Konzept wurde ein normalerweise nicht-kooperativer Biosensor gezielt so verändert, dass er ein deutlich erhöhtes Ansprechverhalten aufweist (siehe Bild). Dieses Prinzip sollte für die Entwicklung von Biosensoren, molekularen Schaltkreisen und responsiven Materialien nützlich sein.



## Synthesemethoden

N. R. Ball-Jones, J. J. Badillo, N. T. Tran,  
A. K. Franz\* — **9616–9619**

Catalytic Enantioselective  
Carboannulation with Allylsilanes



## Sulfuryl-basierte Klick-Chemie

J. Dong, K. B. Sharpless,\* L. Kwisnek,  
J. S. Oakdale, V. V. Fokin\* — **9620–9624**

SuFEx-Based Synthesis of Polysulfates



## Kooperative Biosensoren

A. J. Simon, A. Vallée-Bélisle, F. Ricci,  
H. M. Watkins,  
K. W. Plaxco\* — **9625–9629**

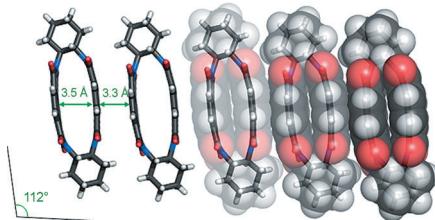
Using the Population-Shift Mechanism to  
Rationally Introduce „Hill-type“  
Cooperativity into a Normally Non-  
Cooperative Receptor



Cyclophane

Y. Wu, M. Frasconi, D. M. Gardner,  
P. R. McGonigal, S. T. Schneebeli,  
M. R. Wasielewski,\*  
J. F. Stoddart\* **9630–9635**

Electron Delocalization in a Rigid Cofacial Naphthalene-1,8:4,5-bis(dicarboximide) Dimer



**Zwei sind besser als eines:** Ein doppelt verbrücktes Naphthalindiiimid (NDI)-Cyclophan wurde synthetisiert. Es zeigt einen effizienten  $\pi$ -Orbital-Überlapp zwischen zwei starren cofacialen NDI-Einheiten. Die resultierende Elektronendelo-

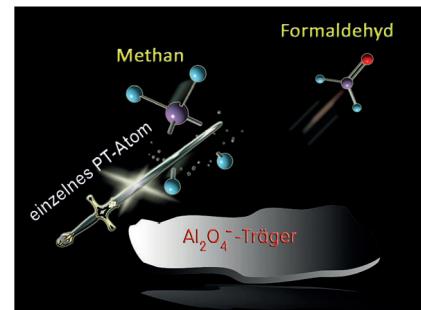
kalisierung „durch den Raum“ im neutralen und reduzierten Zustand induziert photophysikalische, elektrochemische und magnetische Eigenschaften in Lösung und in der festen Phase.

Methanumwandlung

Y.-X. Zhao, Z.-Y. Li, Z. Yuan, X.-N. Li,  
S.-G. He\* **9636–9640**

Thermal Methane Conversion to Formaldehyde Promoted by Single Platinum Atoms in  $\text{PtAl}_2\text{O}_4^-$  Cluster Anions

**Ein Atom genügt:** Der negativ geladene Oxidcluster  $\text{PtAl}_2\text{O}_4^-$  ist eine aktive Spezies in der thermischen Methanumwandlung. Das einzelne Platinatom aktiviert Methan und liefert zwei Wasserstoffatome an den „Oxidträger“  $\text{Al}_2\text{O}_4^-$ . Methan wird dann mit hoher Selektivität in Formaldehyd überführt.

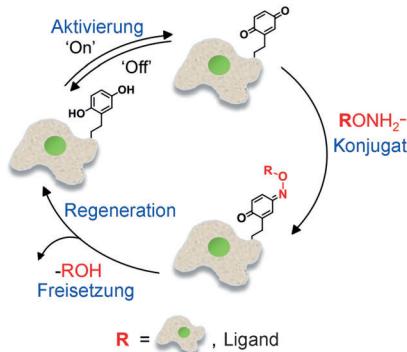


Elektroaktive Zelloberflächen

A. Pulsipher, D. Dutta, W. Luo,  
M. N. Yousaf\* **9641–9646**

Cell-Surface Engineering by a Conjugation-and-Release Approach Based on the Formation and Cleavage of Oxime Linkages upon Mild Electrochemical Oxidation and Reduction

**Verknüpfung nach Bedarf:** Zelloberflächen, die auf gezielte Weise mit schaltbaren Hydrochinongruppen modifiziert wurden, können durch milde elektrochemische Oxidation chemoselektiv mit Aminooxy-funktionalisierten Zellen konjugiert und durch elektrochemische Reduktion wieder freigesetzt werden (siehe Schema). Dieses Konzept zur Modulation von Zell-Zell-Wechselwirkungen ermöglichte die Herstellung von 3D-Gewebestrukturen.

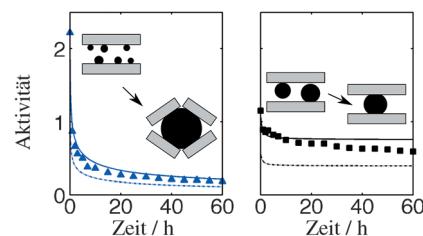


Katalysatorstabilität

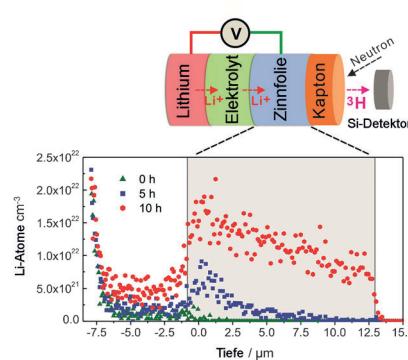
P. Munnik, M. E. Z. Velthoen,  
P. E. de Jongh, K. P. de Jong,\*  
C. J. Gommes\* **9647–9651**

Nanoparticle Growth in Supported Nickel Catalysts during Methanation Reaction—Larger is Better

**Die Reaktion von CO mit  $\text{H}_2$  zu  $\text{CH}_4$  auf Ni-Katalysatoren** wird durch Partikelwachstum über  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ -vermittelte Ostwald-Reifung beeinträchtigt. Durch Variieren der Größe und des Abstands der Ni-Partikel wurde gefunden, dass die Größe der Schlüsselkoeffizient ist: Kleine Partikel (3–4 nm) wachsen zu großen inaktiven Partikeln, die die Kieselgelmatrix zerstören, mittlere Partikel (8–9 nm) bleiben unverändert und sind stabile Katalysatoren.



**Tiefschürfend:** In-situ-Neutronen-Tiefenprofilierung zeigt zeitliche und räumliche Veränderungen in der Li-Konzentration beim Laden und Entladen einer Lithiumionenzelle (siehe Bild). Beim Entlithiierungsprozess wird Li nahe der Oberfläche entfernt, was die Coulomb-Effizienz verringert.

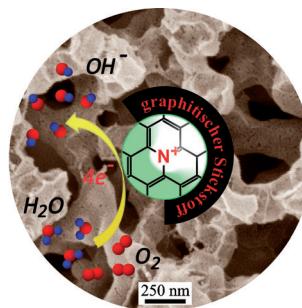


## Lithiumionenbatterien

D. X. Liu, J. Wang, K. Pan, J. Qiu,  
M. Canova, L. R. Cao,\*  
A. C. Co\* — **9652–9656**

In Situ Quantification and Visualization of Lithium Transport with Neutrons

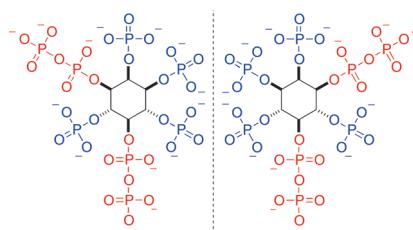
**Stickstoff im Rampenlicht:** Bikontinuierlicher N-dotierter Kohlenstoff (NC) mit hierarchisch-porösem Gitter wurde erzeugt, der seinen graphitischen Stickstoff (GN) bevorzugt an der Oberfläche exponiert. Anhand dieser Strukturen konnte die katalytische Natur der GN-Spezies identifiziert werden, was den Weg freimacht für die gezielte Entwicklung von hoch aktiven metallfreien NC-Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion.



## Metallfreie Katalyse

W. H. He, C. H. Jiang, J. B. Wang,  
L. H. Lu\* — **9657–9661**

High-Rate Oxygen Electroreduction over Graphitic-N Species Exposed on 3D Hierarchically Porous Nitrogen-Doped Carbons

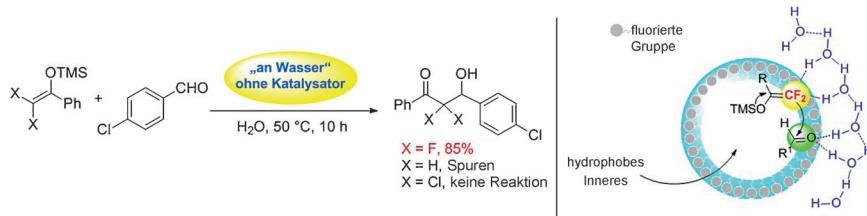


**Schwer beladen:** Hoch geladene Bis(diphosphoinositol)tetraphosphate mit der dichtesten bekannten 3D-Anordnung von Phosphaten können in enantiomerenreiner Form hergestellt werden. Die absolute Konfiguration der Enantiomere wurde kristallographisch ermittelt, indem beide individuell in Kristalle der Kinasedomäne der humanen Diphosphoinositolpentakisphosphat-Kinase 2 (PP15K2<sup>KD</sup>) imprägniert wurden.

## Sekundärarbeiterstoffe

S. Capolicchio, H. Wang, D. T. Thakor,  
S. B. Shears, H. J. Jessen\* — **9662–9665**

Synthesis of Densely Phosphorylated Bis-1,5-Diphospho-myo-Inositol Tetraphosphate and its Enantiomer by Bidirectional P-Anhydride Formation



**Reaktion auf Wasser!** Die C-F...H-O-Wechselwirkungen zwischen fluorierten Elektrophilen und einem Wasserstoffbrückennetzwerk an der Phasengrenze eines Öltropfens in Wasser erleichtern katalysatorfreie Reaktionen. Dadurch wird

die Reaktion von Difluoroenoxy silanen mit Aldehyden, aktivierten Ketonen oder Isatylidene malononitrilen zu  $\alpha,\alpha$ -Difluoro- $\beta$ -hydroxyketonen und -oxindolen ermöglicht.

## Heterogene Katalyse

J.-S. Yu, Y.-L. Liu, J. Tang, X. Wang,\*  
J. Zhou\* — **9666–9670**

Highly Efficient „On Water“ Catalyst-Free Nucleophilic Addition Reactions Using Difluoroenoxy silanes: Dramatic Fluorine Effects

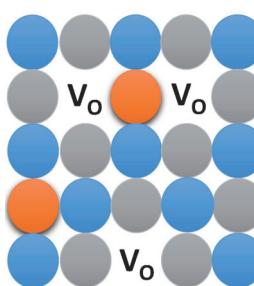


**Dotiertes Cerdioxid**

S. Buyukkilic, S. Kim,\*  
A. Navrotsky\* **9671–9675**

Defect Chemistry of Singly and Doubly Doped Ceria: Correlation between Ion Transport and Energetics

$$\sigma_i \leftrightarrow \Delta H_{f,ox}$$



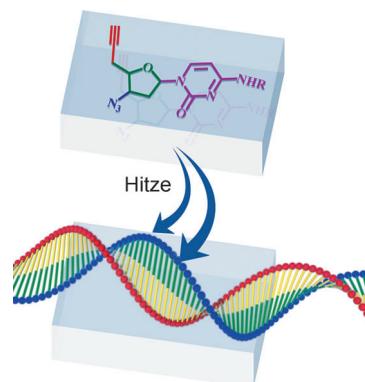
**Eindeutiger Zusammenhang:** Die Korrelation von Energetik und ionischer Leitfähigkeit,  $\sigma_i$ , von  $\text{CeO}_2$  mit einfacher oder doppelter  $\text{NdO}_{2-}$ - oder  $\text{SmO}_{2-}$ -Dotierung wurde nun auch bei hohen Temperaturen bestätigt. Die maximale Bildungsenthalpie der festen Oxidlösung,  $\Delta H_{f,ox}$ , fällt mit der maximalen  $\sigma_i$  bei Dotandenfraktionen von 0.10, 0.15 und 0.20 in  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-0.5x}$ ,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-0.5x}$  und  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_{0.5x}\text{Nd}_{0.5x}\text{O}_{2-0.5x}$  zusammen.

**DNA-Analoga**

A. Pathigolla,  
K. M. Sureshan\* **9676–9679**

Synthesis of Triazole-linked Homonucleoside Polymers through Topochemical Azide–Alkyne Cycloaddition

**Klickende Kristalle:** Modifizierte DNA-Analoga sind interessant für vielfältige Anwendungen, ihre Herstellung mit konventionellen Methoden ist aber schwierig aufgrund schlechter Ausbeuten und mühsamer Aufreinigung. Nun wurde ein hoch homogenes, enzymstables, kristallines ssDNA-Analogon quantitativ und regiospezifisch durch Einkristall-zu-Einkristall-Azid-Alkin-Cycloadditionspolymerisation eines modifizierten Nucleosids erhalten.

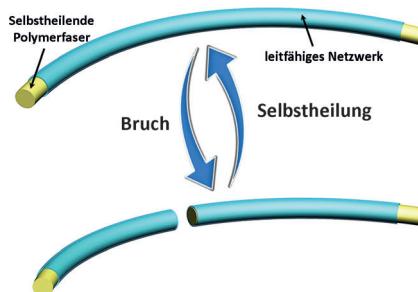


**Funktionelle Materialien**

H. Sun, X. You, Y. Jiang, G. Guan, X. Fang, J. Deng, P. Chen, Y. Luo, H. Peng\* **9680–9685**

Self-Healable Electrically Conducting Wires for Wearable Microelectronics

**Drähte mit Überlebenswille:** Selbstheilende leitfähige Drähte wurden durch das Ummanteln einer Polymerfaser mit elektrisch leitfähigen Kohlenstoffnanoröhren erzeugt (siehe Bild). Die Drähte wurden zur Herstellung von drahtförmigen Superkondensatoren verwendet, deren spezifische Kapazität von  $140.0 \text{ Fg}^{-1}$  oder  $1.34 \text{ mFCm}^{-1}$  nach Bruch der Drähte und Selbstheilung zu 92 % wiederhergestellt wurde.

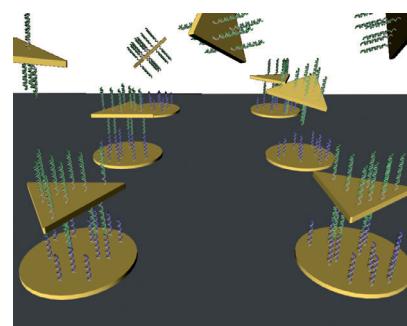


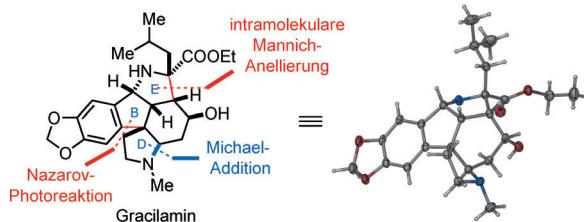
**Nanopartikeladsorption**

M. N. O'Brien, B. Radha, K. A. Brown, M. R. Jones, C. A. Mirkin\* **9686–9692**

Langmuir Analysis of Nanoparticle Polyvalency in DNA-Mediated Adsorption

**Ein Modellsystem wird definiert**, das die Quantifizierung von Nanopartikel-adsorptionsenergien unter Bedingungen erlaubt, die den Annahmen des Langmuir-Adsorptionsmodells genügen. Das Modell könnte grundlegende Studien von Nanopartikeln in Hinblick auf Adsorptionschemie, biologische Prozesse und Materialentwicklung ermöglichen.





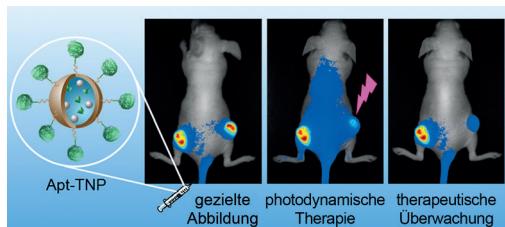
**Einfache Bausteine genügten** für die Totalsynthese von Gracilamin, einem pentacyclischen *Amaryllidaceae*-Alkaloid. Schlüsselschritte der Synthese sind eine milde Nazarov-Photoreaktion, eine intra-

molekulare 1,4-Addition und eine intramolekulare Mannich-Reaktion. Diese Strategie bietet einen neuartigen Ansatz zur Herstellung von Gracilaminderivaten und strukturell verwandten Naturstoffen.

## Naturstoffe

Y. Shi, B. Yang, S. Cai,  
S. Gao\* 9693–9697

Total Synthesis of Gracilamine



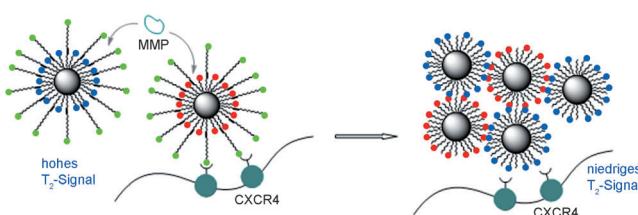
**Alles in einem:** Eine auf das Lysosom abzielende multifunktionelle Nanomicelle (Apt-TNP) wurde durch Kombination eines zellspezifischen Aptamers mit einer pH-aktivierbaren Fluoreszenzsonde und einem Nahinfrarot-Photosensibilisator

entwickelt. Apt-TNP ermöglicht die simultane Krebsbildgebung, photodynamische Therapie und ein Echtzeit-Feedback der therapeutischen Wirksamkeit.

## Krebstherapeutika

J. Tian, L. Ding, H. Ju,\* Y. Yang, X. Li,  
Z. Shen, Z. Zhu J.-S. Yu,\*  
C. J. Yang\* 9698–9703

A Multifunctional Nanomicelle for Real-Time Targeted Imaging and Precise Near-Infrared Cancer Therapy



**Gezielte Signalverstärkung:** Eisenoxid-nanopartikel mit Azid- (rot) oder Alkin-gruppen (blau), die durch PEG-verknüpfte, auf Tumoren abzielende Peptide (grün) maskiert sind, binden an den CXCR4-Rezeptor. Matrix-Metalloproteininasen (MMPs) in der Mikroumge-

bung des Tumors spalten spezifisch den Peptid-Linker an der Basis der PEG-Einheit, wodurch die kreuzreaktiven Azid- und Alkingruppen exponiert werden. Daraus resultiert Aggregation zu Clustern und so eine Verstärkung des MRI-Signals.

## Tumorbildgebung

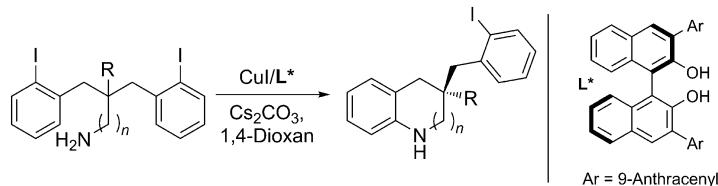
J. Gallo, N. Kamaly, I. Lavdas, E. Stevens,  
Q.-D. Nguyen, M. Wylezinska-Arridge,  
E. O. Aboagye,\* N. J. Long\* 9704–9708

CXCR4-Targeted and MMP-Responsive Iron Oxide Nanoparticles for Enhanced Magnetic Resonance Imaging



Asymmetrische Katalyse

F. Zhou, G.-J. Cheng, W. Yang, Y. Long,  
S. Zhang, Y.-D. Wu, X. Zhang,\*  
Q. Cai\* **9709–9713**



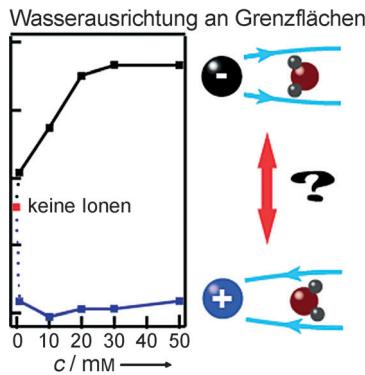
**In zentraler Position:** Die Titelreaktion bietet enantioselektiven Zugang zu 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinen und 2,3,4,5-Tetrahydro-1*H*-benzo[*b*]azepinen mit Cyanosubstituierten quartären Kohlen-

stoffzentren. Die Cyanogruppe am prochiralen Zentrum ist entscheidend für die hohe Enantioselektivität und kann für eine Vielzahl von Folgereaktionen genutzt werden.

Wasserstrukturierung

R. Scheu, B. M. Rankin, Y. Chen,  
K. C. Jena, D. Ben-Amotz,  
S. Roke\* **9714–9717**

**Charge Asymmetry at Aqueous Hydrophobic Interfaces and Hydration Shells**



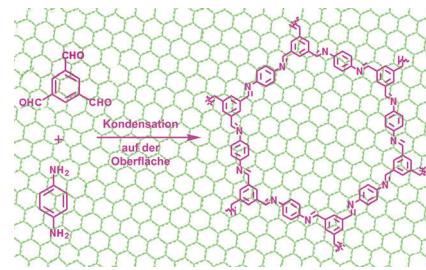
**Ladungsunterschiede:** Wasser wird oft als dielektrisches Kontinuum modelliert, aber die molekulare Struktur von Wasser ist asymmetrisch. Zwei Ionen mit praktisch derselben Größe, Form und Struktur, aber entgegengesetzter Ladung wurden untersucht, um zu prüfen, ob Ladung die Wasserstrukturierung grundlegend beeinflusst. Die spektroskopischen Daten für die Hydratations- und Grenzflächenstrukturen erwiesen sich als bemerkenswert verschieden für entgegengesetzte Ladungen.

Einzelschichtmaterialien

L. R. Xu, X. Zhou, W. Q. Tian, T. Gao,  
Y. F. Zhang, S. B. Lei,\*  
Z. F. Liu **9718–9722**

**Surface-Confined Single-Layer Covalent Organic Framework on Single-Layer Graphene Grown on Copper Foil**

**Die Cokondensation** von Benzol-1,3,5-tricarbaldehyd und *p*-Phenyldiamin auf einer Graphenoberfläche ergibt ein kovalentes organisches Gerüst (COF) mit Einzelschichtdicke. STM-Studien und DFT-Simulationen bestätigen die starke Kopplung zwischen der Graphenoberfläche und dem COF anhand eines signifikanten Mischens von Zuständen und einer vergleichsweise hohen Wechselwirkungsenergie.

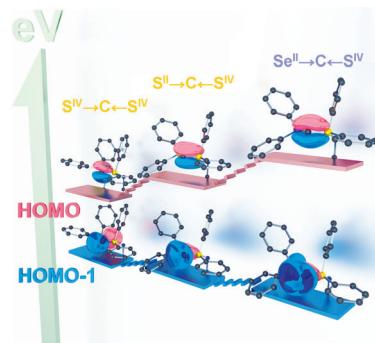


Carbone

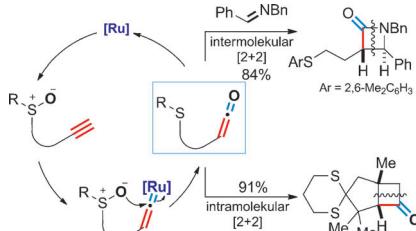
T. Morosaki, T. Suzuki, W. W. Wang,  
S. Nagase, T. Fujii\* **9723–9725**

**Syntheses, Structures, and Reactivities of Two Chalcogen-Stabilized Carbone**

**Carbodichalkogenurane:** Carbone des Typs  $\text{Ph}_2\text{E} \rightarrow \text{C} \leftarrow \text{SPh}_2(\text{NMe})$  [ $\text{E} = \text{S}$  (1) oder  $\text{Se}$  (2)] wurden synthetisiert und charakterisiert. Die doppelte Protonierung von Verbindung 2 liefert ein Dikation, bei Einwirkung von Silber(I) entsteht ein C-metalliertes Trikation. Somit ist experimentell belegt, dass Carbodichalkogenurane als Vier-Elektronen-Donorliganden auftreten können.



Innentitelbild

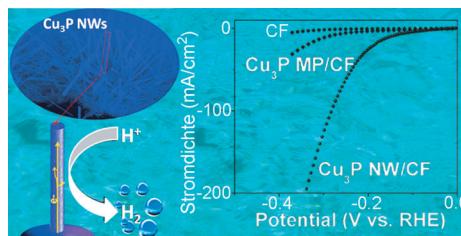


**Oxidationsmittel inklusive:** Die Oxidation von Ru-Vinylidenen durch koordinierte Sulfoxidliganden resultiert in der Umsetzung von endständigen Alkinen zu Ketenen. Diese reagieren mit internen Alkenen oder externen Iminen in der charakteristischen Keten-[2+2]-Cycloadditionsreaktion zu synthetisch vielseitigen bicyclischen Cyclobutanonen und  $\beta$ -Lactamen.

## Rutheniumkatalyse

Y. Wang, Z. Zheng,  
L. Zhang\* **9726–9730**

Ruthenium-Catalyzed Oxidative Transformations of Terminal Alkynes to Ketenes By Using Tethered Sulfoxides: Access to  $\beta$ -Lactams and Cyclobutanones



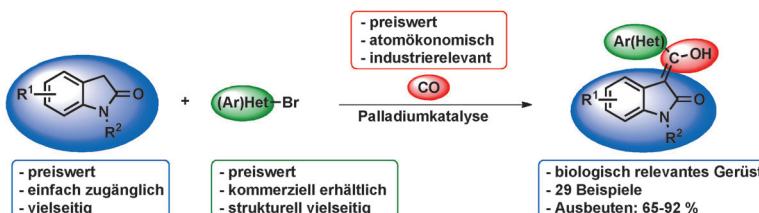
**Schwer auf Draht:**  $\text{Cu}_3\text{P}$ -Nanodrähte auf einem porösen Kupferschaum ( $\text{Cu}_3\text{P-NW/CF}$ ) wurden durch topotaktische Phosphidierung einer  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -NW/CF-Vorstufe bei niedrigen Temperaturen hergestellt. Eine elektrochemische Zelle mit

$\text{Cu}_3\text{P-NW/CF}$  als Kathode zeigt eine exzellente katalytische Aktivität in der Wasserstoffentwicklung mit nahezu 100% Faradayscher Ausbeute in saurer wässriger Lösung.

## Nanostrukturen

J. Tian, Q. Liu, N. Cheng, A. M. Asiri,  
X. Sun\* **9731–9735**

Self-Supported  $\text{Cu}_3\text{P}$  Nanowire Arrays as an Integrated High-Performance Three-Dimensional Cathode for Generating Hydrogen from Water



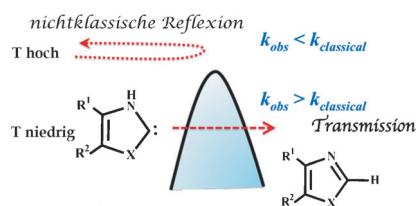
**Carbonyriere es!** 3-Acyl-2-oxindole werden direkt durch eine einstufige palladium-katalysierte carbonylierende  $\alpha$ -Arylierung von 2-Oxindolen mit Aryl- und Hetero-

arylbromiden erhalten. Für die Deprotonierung genügt eine milde Base, und sogar mit Heteroarenen werden gute bis sehr gute Ausbeuten erzielt.

## Palladiumkatalyse

Z. Lian, S. D. Friis,  
T. Skrydstrup\* **9736–9740**

Palladium-Catalyzed Carbonylative  $\alpha$ -Arylation of 2-Oxindoles with (Hetero)aryl Bromides: Efficient and Complementary Approach to 3-Acyl-2-oxindoles



**Tunnelblick:** Reaktionen wie 1,2-Wasserstoff-Verschiebungen in N-heterocyclischen Carbenen mit kleiner Aktivierungsbarriere weisen exotische quantenchemische Phänomene wie nichtklassische Reflexionen bei Umgebungsbedingungen auf. Eine kleine Barriere führt auch zu kleineren kinetischen Isotopeneffekten, da H und D effizient quantenmechanisch tunneln.

## Reaktionskinetik

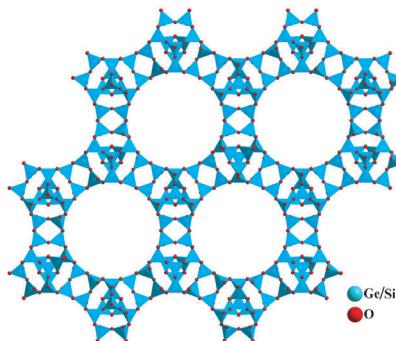
S. Karmakar, A. Datta\* **9741–9745**

Tunneling Assists the 1,2-Hydrogen Shift in N-Heterocyclic Carbenes

Zeolithe

F.-J. Chen, Y. Xu, H.-B. Du\* **9746–9750**

■ An Extra-Large-Pore Zeolite with Intersecting 18-, 12-, and 10-Membered Ring Channels



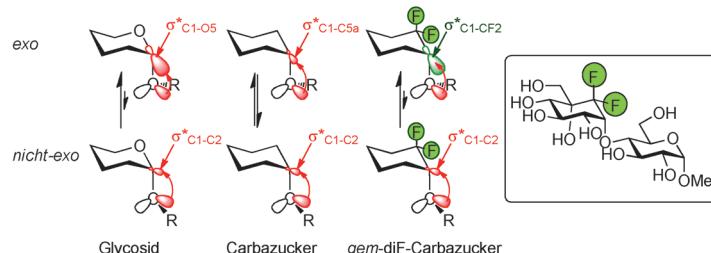
Molekularsiebe mit sehr großen Poren:

Ein superweitporiger Zeolith (NUD-1) wurde durch supramolekulare Selbstorganisation kleiner aromatischer organischer strukturdirezierender Kationen (siehe Bild) hergestellt. Der Zeolith besteht aus miteinander verbundenen 18-, 12- und 10-gliedrigen Ringkanälen, die aus den gleichen Bausteinen aufgebaut sind wie die Zeolithe ITQ-33 und ITQ-44.

Glycoside

B. Xu, L. Unione, J. Sardinha, S. Wu, M. Ethève-Quelquejeau, A. Pilar Rauter, Y. Blériot, Y. Zhang, S. Martín-Santamaría, D. Díaz, J. Jiménez-Barbero,\* M. Sollogoub\* **9751–9756**

■ *gem*-Difluorocarbadisaccharides: Restoring the *exo*-Anomeric Effect



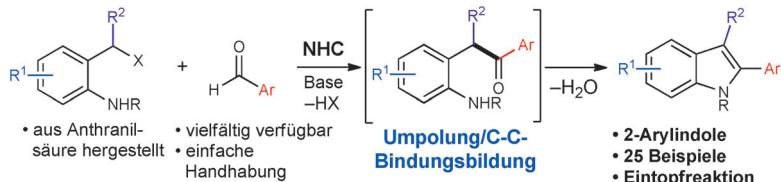
**Effektvoll:** Mit einer Kombination aus chemischer Synthese, NMR-Methoden und Rechnungen wurde gefunden, dass man in einem Acetal den anomeren Effekt wiederherstellen kann, indem man eines der Sauerstoffatome durch eine  $\text{CF}_2$ -

Gruppe ersetzt. Dies ist ein Schlüsselergebnis, weil es die Wichtigkeit der stereoelektronischen Komponente für den anomeren Effekt aufzeigt und Perspektiven für die Entwicklung zuckerbasierter Wirkstoffe eröffnet.

NHC-Katalyse

M. T. Hovey, C. T. Check, A. F. Sipher, K. A. Scheidt\* **9757–9761**

■ N-Heterocyclic-Carbene-Catalyzed Synthesis of 2-Aryl Indoles



**Umpolung:** 2-Arylindole wurden durch übergangsmetallfreie Katalyse mit N-heterocyclischen Carbenen hergestellt. Der Abfang eines hoch reaktiven, kurzelbigen Aza-*ortho*-Chinonmethids durch ein Acylanionäquivalent ist der Schlüssel-

schritt dieser Strategie. Die Reaktion kann mit hohen Ausbeuten und großer Substratbreite durchgeführt werden und wurde für die Synthese eines Kinaseinhibitors eingesetzt.

$\text{O}_2$ -Aktivierung

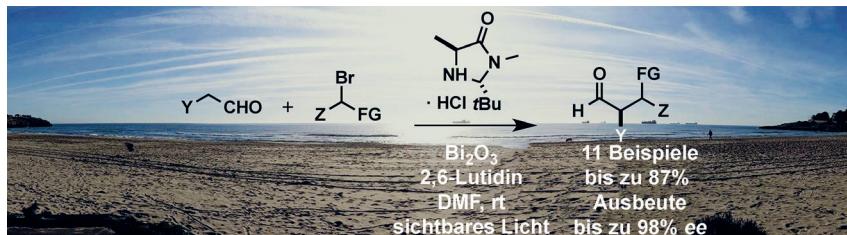
J. Serrano-Plana, I. Garcia-Bosch, R. Miyake, M. Costas,\* A. Company\* **9762–9766**

■ Selective *Ortho*-Hydroxylation—Defluorination of 2-Fluorophenolates with a Bis( $\mu$ -oxo)dicopper(III) Species



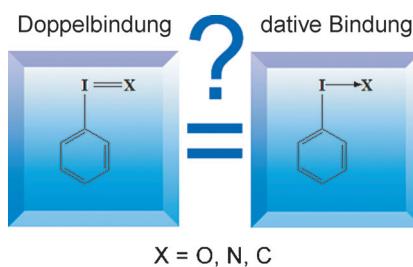
**O rein, F raus:**  $[\text{Cu}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})_2(m\text{-XYL}^{\text{MeAN}})]^{2+}$  ist eine Bis( $\mu$ -oxo)dicupfer(III)-Spezies zur elektrophilen *ortho*-Hydroxylierung-Defluorierung von 2-Fluorophenolaten zu den entsprechenden Brenzcatechinen. Isotopenmarkierungsstudien zeigen, dass

das eingebundene Sauerstoffatom von der Bis( $\mu$ -oxo)-Einheit stammt. Die *ortho*-Hydroxylierung-Defluorierung läuft auch in Gegenwart konkurrierender intramolekularer *ortho*-Substituenten (z. B. Cl, Br) selektiv ab.



**Bismut-Zeit!** Die asymmetrische intermolekulare  $\alpha$ -Alkylierung von Aldehyden mit  $\alpha$ -Bromcarbonylen gelingt unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht durch die Kombination des MacMillan-Katalysators 2. Generation mit ungiftigem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Pulver. Die Reaktion war bereits hoch effizient, wenn das Reaktionsgefäß der Morgensonnen Tarragonas ausgesetzt wurde.

s. 9767–9770  
D. M. A. Pericàs\*  
Light-Driven Organocatalysis Using Inexpensive, Nontoxic  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  as the Photocatalyst

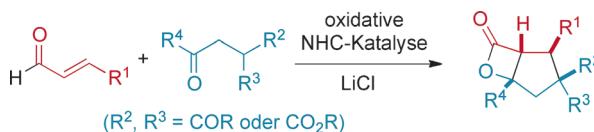


**Doch lieber Single?** Die Eigenschaften der I-X-Bindung ( $X = \text{O, N, C}$ ) wurden untersucht und für verschiedene Verbindungen mit hypervalentem Iod verglichen. Analysen der chemischen Bindung bestätigen das Vorliegen von dativen  $\text{I} \rightarrow \text{O}$ ,  $\text{I} \rightarrow \text{N}$ - und  $\text{I} \rightarrow \text{C}$ -Einfachbindungen und stellen die geläufige  $\text{I}=\text{X}$ -Schreibweise in Frage.

### Hypervalente Verbindungen

A. S. Ivanov, I. A. Popov, A. I. Boldyrev,\*  
V. V. Zhdankin\* **9771–9775**

The  $\text{I}=\text{X}$  ( $\text{X}=\text{O,N,C}$ ) Double Bond in Hypervalent Iodine Compounds: Is it Real?



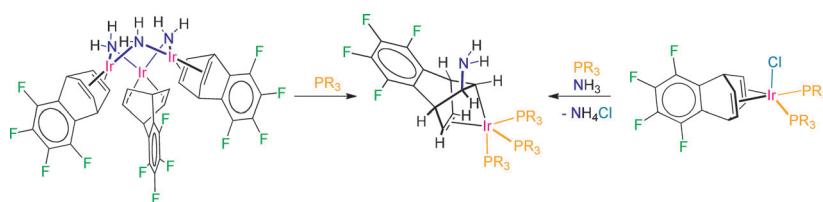
**Hoch substituierte  $\beta$ -Lactone** werden durch eine oxidative NHC-katalysierte Reaktion von Enalen mit  $\beta$ -Diketonen,  $\beta$ -Ketoestern oder Malonaten mit einem  $\beta$ -Oxalkylsubstituenten in der  $\alpha$ -Position erhalten. LiCl agiert dabei als kooperative Lewis-Säure. Diese Organokaskade

umfasst eine C-O- und zwei C-C-Bindungsbildungen und erzeugt mit hoher Distereo- und Enantioselektivität bis zu vier benachbarte Stereozentren, von denen zwei vollständig substituiert sein können.

### Kaskadenreaktionen

S. Bera, R. C. Samanta, C. G. Daniliuc,  
A. Studer\* **9776–9780**

Asymmetric Synthesis of Highly Substituted  $\beta$ -Lactones through Oxidative Carbene Catalysis with LiCl as Cooperative Lewis Acid



**C-NH<sub>2</sub>-Bindungsbildung:**  $[\text{Ir}-\text{NH}_2]$ -Fragmente können ein koordiniertes Olefin nucleophil angreifen und so unter milden Bedingungen eine C-NH<sub>2</sub>-Bindung bilden. Diese Reaktion verläuft nach einem bimolekularen Mechanismus, der durch

die hohe Nucleophilie der Amidogruppe ausgelöst wird. Alternativ kann ein Chlorokomplex Ammoniak durch Bildung einer C-NH<sub>2</sub>-Bindung mit einem koordinierten Olefin aktivieren.

### C-N-Kupplung

I. Mena, M. A. Casado,\* V. Polo,  
P. García-Orduña, F. J. Lahoz,  
L. A. Oro\* **9781–9785**

C-NH<sub>2</sub> Bond Formation Mediated by Iridium Complexes

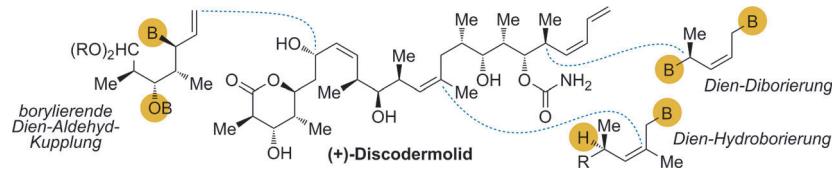


## Asymmetrische Synthese

Z. Yu, R. J. Ely, J. P. Morken\* 9786–9790



Synthesis of (+)-Discodermolide by Catalytic Stereoselective Borylation Reactions



**Synthese durch Borylierung:** Eine Strategie zur Stereokontrolle von katalytischen Dien-Hydroborierungen ermöglicht die Synthese eines wichtigen Bausteins für (+)-Discodermolid. In Verbindung mit asymmetrischer katalytischer Diborierung, Hydroformylierung und borylierender Aldehyd-Dien-Kupplung konnte (+)-Discodermolid ausgehend von einfachen Kohlenwasserstoff-basierten Bausteinen erhalten werden.

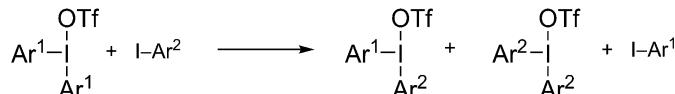
Hydroformylierung und borylierender Aldehyd-Dien-Kupplung ermöglichen (+)-Discodermolid ausgehend von einfachen Kohlenwasserstoff-basierten Bausteinen erhalten werden.

## Metathese

T. Kasahara, Y. J. Jang, L. Racicot, D. Panagopoulos, S. H. Liang, M. A. Ciufolini\* 9791–9793



Iodonium Metathesis Reactions



**Gemischte Diaryliodoniumtriflate** werden durch die Reaktion von Diaryliodoniumtriflaten mit Aryliodiden über eine

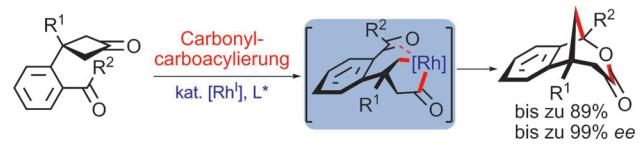
I-Arylierung erhalten. Ein möglicher Mechanismus für die Metathesereaktion wird vorgeschlagen.

## Synthesemethoden

L. Souillart, N. Cramer\* 9794–9798



Highly Enantioselective Rhodium(I)-Catalyzed Carbonyl Carboacylations Initiated by C–C Bond Activation



**Asymmetrische Carbonylcarboacylierungen** von Aldehyden und Ketonen bieten Zugang zu funktionalisierten bicyclischen Lactonen. Die Rhodium(I)-katalysierte Umwandlung wird durch eine enantiotope C-C-Bindungsaktivierung eines Cyclobu-

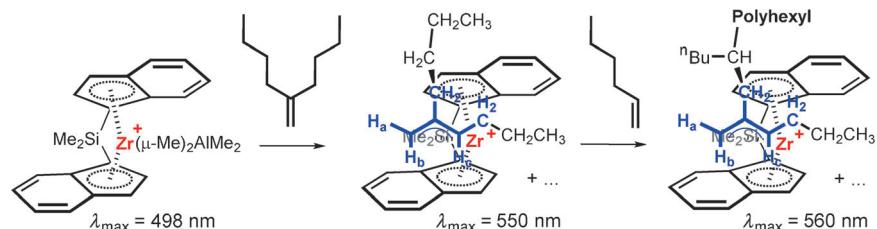
tanons eingeleitet. Der intermediäre Rhodacyclus addiert an eine Carbonylgruppe im selben Molekül und ergibt so die Lactone in exzellenten Enantioselektivitäten.

## Polymerisationskatalyse

D. E. Babushkin,\* V. N. Panchenko, H.-H. Brintzinger\* 9799–9803



Allylzirconiumkomplexe als Reaktionsteilnehmer bei der Zirconocen-katalysierten  $\alpha$ -Olefinpolymerisation



**Eine Kombination** von UV/Vis- und NMR-spektrometrischen Methoden ergibt, dass Polymer-tragende, kationische Zr-Allyl-Komplexe, die durch  $\beta$ -Hydrid- und anschließende Protonabspaltung aus einem

Zr-Polymeryl-Kation entstehen, etwa 90 % des Katalysatorgehalts ausmachen, wenn 1-Hexen mit einem kationischen *ansa*-Zirconocenkatalysator bei 25 °C polymerisiert wird.



**Di-vers:** Vielfältige polysubstituierte Bis-heterocyclen wurden konstruiert, die von großer Bedeutung, aber schwer zugänglich sind. Zur Anwendung kam dabei eine C-H-Aktivierungs/1,3-Diin-Strategie, mit deren Hilfe Schwierigkeiten bezüglich der

Selektivität (Chemo- und Regioselektivität, Mono-/Dianellierung) überwunden und vier strategische Bindungen mit hoher Effizienz und Selektivität geknüpft wurden (siehe Schema; DG = dirigierende Gruppe).

## C-H-Aktivierung

D.-G. Yu, F. de Azambuja, T. Gensch,  
C. G. Daniliuc, F. Glorius\* – **9804–9809**

Die C-H-Aktivierungs/1,3-Diin-Strategie: hochselektive direkte Synthese vielfältiger Bisheterocyclen mithilfe von Rh<sup>III</sup>-Katalyse



**Sichtbare In-vivo-Chemie!** Es wurde ein niedermolekulares radiomarkiertes Tetrazin mithilfe direkter <sup>18</sup>F-Fluorierung hergestellt (Struktur siehe links im Bild). PET/MR-Messungen zeigten eine schnelle und homogene Biodistribution einschließlich des Gehirns (rechts). PET/MR = Positronenemissions-/Magnetresonanztomographie.



## Bioorthogonale Bildgebung

C. Denk, D. Svatunek, T. Filip, T. Wanek,  
D. Lumpi, J. Fröhlich, C. Kuntner,\*  
H. Mikula\* – **9810–9814**

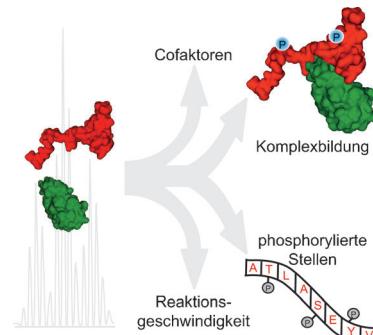


Entwicklung eines <sup>18</sup>F-markierten Tetrazins mit vorteilhaften pharmakokinetischen Eigenschaften für die bioorthogonale Positronenemissionstomographie

## Innen-Rücktitelbild



**Ganzheitliche Charakterisierung von Proteinphosphorylierungen:** Der Phosphat-einbau ist eine universelle Modifikation zellulärer Proteine mit vielfältigen funktionellen Auswirkungen. Die Kombination von nativer und „Bottom-up“-MS ermöglicht es, gleichzeitig nichtkovalente Proteinwechselwirkungen zu detektieren, phosphorylierte Aminosäuren zu identifizieren und, durch Grundlinienauflösung aller Phosphoisoformen, kinetische Daten zu erlangen.



## Protein-Massenspektrometrie

M. van de Waterbeemd, P. Lössl,  
V. Gautier, F. Marino, M. Yamashita,  
E. Conti, A. Scholten,  
A. J. R. Heck\* – **9815–9819**



Simultane Untersuchung kinetischer, ortsspezifischer und struktureller Aspekte enzymatischer Proteinphosphorylierungen



## Rücktitelbild



## Energetische Materialien

T. M. Klapötke,\* M. Rusan,  
J. J. Sabatini\* **9820–9823**

Chlorfreie Pyrotechnik: „grüne“ Emission blauen Lichtes durch Kupfer(I)-iodid

**Aus heiter-blauem Himmel:** Es wurde eine blau brennende pyrotechnische Formulierung entwickelt, die keine chlorhaltigen Substanzen enthält und kaum empfindlich gegenüber Schlag, Reibung und Hitze ist. Durch Kupfer(I)-iodid, das nachweislich einen geeigneten Emitter blauen Lichtes darstellt, kann während des Verbrennungsvorgangs die Bildung der hochkarzinogenen polychlorierten aromatischen Verbindungen vermieden werden.



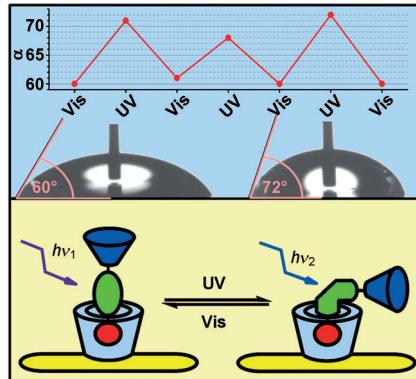
## Supramolekulare Schalter

O. Nachtigall, C. Kördel, L. H. Urner,  
R. Haag\* **9824–9828**



Lichtgesteuertes Schalten von Azobenzol-Oligoglycerin-Konjugaten auf supramolekular funktionalisierten Oberflächen

**Thermische und photoinduzierte Isomerisierung** difunktionaler Azobenzol-Oligoglycerin-Konjugate wurde in Lösung sowie auf supramolekular funktionalisierten Au-Nanopartikeln und planaren Au-Oberflächen studiert. Die Benetzbarkeit der funktionalisierten Oberflächen ließ sich mit Licht reversibel schalten. Thermische Halbwertszeiten von Z-Isomeren wurden für verschiedene Umgebungen bestimmt, um Aufschluss über die Stabilität der Schalter für mögliche Anwendungen zu erlangen.



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.

**VIP** Die als Very Important Paper (VIP) gekennzeichneten Beiträge müssen von zwei Gutachtern unisono als „sehr wichtig“ eingestuft worden sein.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

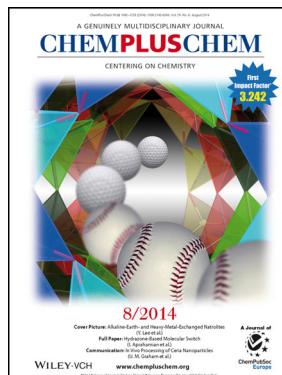
## Weitere Informationen zu:



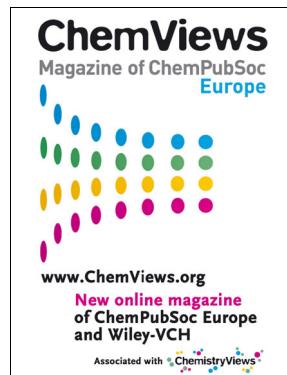
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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