



Die folgenden Zuschriften wurden von mindestens zwei Gutachtern als sehr wichtig (very important papers) eingestuft und sind in Kürze unter www.angewandte.de verfügbar:

Z. Zhang, Z. Wang, R. Zhang, K. Ding*

Extremely Efficient Titanium Catalyst for the Enantioselective Cyanation of Aldehydes Using Cooperative Catalysis

Q. Wang, M. Zhang, C. Chen, W. Ma, J. Zhao*

Photocatalytic Aerobic Oxidation of Alcohols on TiO₂: The Acceleration Effect of Brønsted Acids

Y. Fu, Q. Dai, W. Zhang, J. Ren, T. Pan,* C. He*

AlkB Domain of Mammalian ABH8 Catalyzes Hydroxylation of 5-Methoxycarbonylmethyluridine at the Wobble Position of tRNA

H. Braunschweig,* K. Radacki, A. Schneider

Cyclodimerisierung eines Oxoborylkomplexes durch trans-Ligandabstraktion

C. Apostolidis, B. Schimmelpfennig, N. Magnani, P. Lindqvist-Reis,* O. Walter, R. Sykora, A. Morgenstern, E. Colineau, R. Caciuffo, R. Klenze, R. G. Haire, J. Rebizant, F. Bruchertseifer, T. Fanghanel
[An(H₂O)₉](CF₃SO₃)₃ (An=U–Cm, Cf): Exploring Their Stability, Structural Chemistry, and Magnetic Behavior by Experiment and Theory

S. Rizzato, J. Bergès, S. A. Mason, A. Albinati, J. Kozelka*

Dispersion-Driven Hydrogen Bonding: Theoretically Predicted H–bond between H₂O and Platinum(II) Identified by Neutron Diffraction

D. R. Dreyer, H. Jia, C. W. Bielawski*

Graphene Oxide: A Convenient Carbocatalyst for Facilitating Oxidation and Hydration Reactions



„Mit achtzehn wollte ich für Schottland Fußball spielen. Die wichtigste wissenschaftliche Errungenschaft der letzten 50 Jahre ist die Entwicklung der Biologie hin zu einer Wissenschaft der Moleküle (Chemie) ... Dies und mehr von und über David O'Hagan finden Sie auf Seite 5736.

Autoren-Profil

David O'Hagan _____ 5736

Fluorinated Heterocyclic Compounds

Viacheslav A. Petrov

Bücher

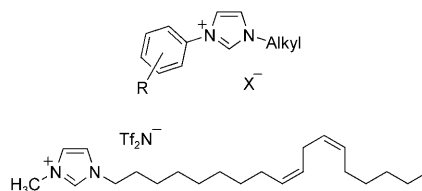
rezensiert von G. Weaver _____ 5737

Victor S.-Y. Lin (1966–2010)

Nachruf

W. Lin _____ 5738–5739

Ohne Wärme weichgekocht: Versuche, neue (oft funktionalisierte) ionische Flüssigkeiten zu kreieren, enden häufig mit der Herstellung „ionischer Feststoffe“. Kürzlich haben zwei Studien vielversprechende Wege aufgezeigt, um speziell solche Systeme in flüssiger Form zu erhalten, die auf den in der Fachliteratur dominierenden Strukturen beruhen (siehe Bild; Tf₂N[−] = Bis(trifluormethylsulfonyl)imid).



Highlights

Ionische Flüssigkeiten

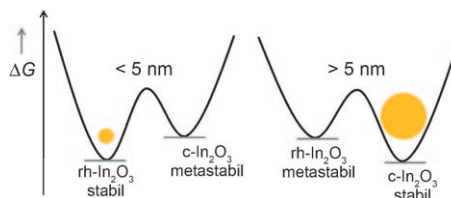
R. Giernoth* _____ 5740–5741

Geknickte und verdrehte ionische Flüssigkeiten: neue Wege zu flüssigen Salzen

Nanomaterialien

A. Gurlo* _____ 5742–5744

Strukturelle Stabilität von Hochdruckpolymorphen in In_2O_3 -Nanokristallen: Beweis für eine spannungsinduzierte Umwandlung?



Zwei Wege zum Ziel: Hoher Druck oder nanoskalige Synthese führen zum gleichen Indiumoxid-Polymorph, wofür die Untersuchungen von Farvid et al. eine Erklärung lieferten: Das metastabile Hochdruckpolymorph $\text{rh-In}_2\text{O}_3$ wird in

Nanopartikeln oberflächenspannungsinduziert stabilisiert, während es bei größeren Partikeln als stabiles kubisches $\text{c-In}_2\text{O}_3$ existiert, wie die beiden schematischen Energiediagramme andeuten.

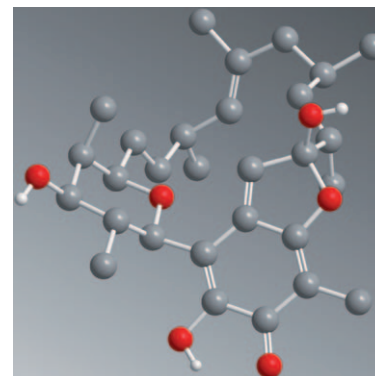
Kurzaufsätze

Naturstoffsynthese

H. J. Martin,* T. Magauer,
J. Mulzer* _____ 5746–5758

Einem kompetitiven Zielmolekül auf den Fersen: Totalsynthese des Antibiotikums Kendomycin

Eine **carbacyclische Ansaverbindung** mit ungewöhnlichen Strukturmerkmalen und einer äußerst facettenreichen Bioaktivität ist das Kendomycin (siehe Struktur; grau C, rot O). Dieser Kurzaufsatz bietet eine chronologische Schilderung der bisherigen Arbeit von acht Forschungsgruppen an der Synthese der Zielverbindung, die letztlich in fünf Totalsynthesen und einer Reihe fortgeschrittener Fragmentsynthesen mündete.

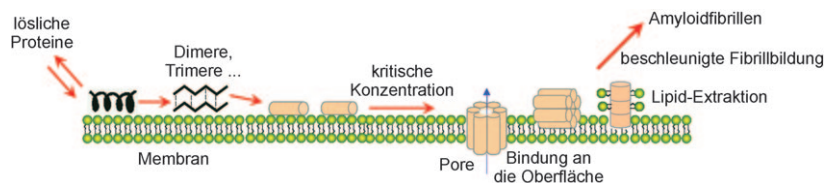


Aufsätze

Amyloid-Toxizität

S. M. Butterfield,
H. A. Lashuel* _____ 5760–5788

Wechselwirkungen zwischen amyloidogenen Proteinen und Membranen: Modellsysteme liefern mechanistische Einblicke



Gegenseitige Störung: Modellsysteme wurden genutzt, um die Mechanismen aufzuklären, nach denen Membranoberflächen die Faltung, Oligomerisierung und Fibrillbildung von amyloidogenen Proteinen beeinflussen und wie diese oligome-

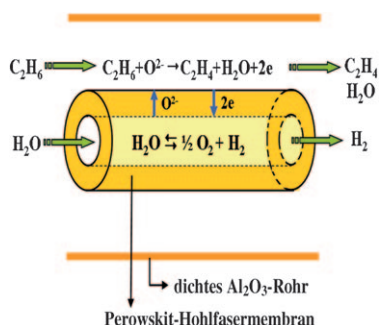
ren Proteinstrukturen im Gegenzug die Membranstruktur aufbrechen (siehe Bild). Die Studien offenbarten eine Reihe von Schlüsselfaktoren, die zur Zytotoxizität dieser Proteine beitragen.

Zuschriften

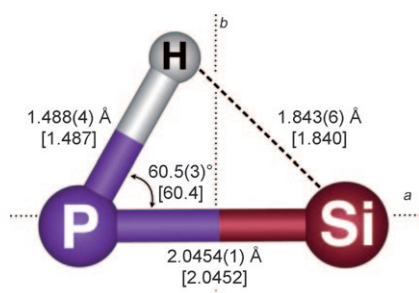
Wasserspaltung

H. Jiang,* Z. Cao, S. Schirrmeister,
T. Schiestel, J. Caro* — 5790 – 5794

Gekoppelte Herstellung von Wasserstoff
und Ethylen in einem Membranreaktor



Sauerstoff macht sich nützlich: Ein sauerstoffpermeabler Perowskit-Membranreaktor (BCFZ; $\text{BaCo}_x\text{Fe}_y\text{Zr}_{1-x-y}\text{O}_{3-\delta}$) koppelt die Wasserspaltung mit der Dehydrierung von Ethan. Die Bildung von Wasserstoff an der Innenseite der Membran geht einher mit der simultanen Produktion von Ethylen an der Außenseite (siehe Bild).

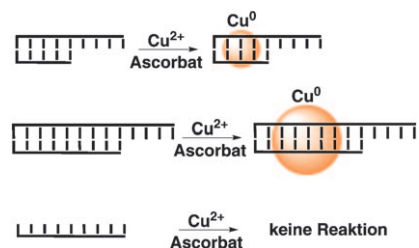


Brücken schlagen: Durch Kombination von hochauflösender Molekülspektroskopie im cm- und mm-Wellenbereich mit quantenchemischen Coupled-Cluster-Rechnungen auf hohem Theorieniveau wurde die Struktur von HPSi ermittelt. Seine verbrückte Struktur (siehe Bild; berechnete Werte in Klammern) unterscheidet sich in bemerkenswerter Weise von den linearen Strukturen der C- und N-Analoga wie HCN/HNC und HNSi.

„Schwerer“ Cyanwasserstoff

V. Lattanzi, S. Thorwirth, D. T. Halfen,
L. A. Mück, L. M. Ziurys, P. Thaddeus,
J. Gauss,* M. C. McCarthy* — 5795 – 5798

Die Bindungsverhältnisse in schweren
Analoga des Cyanwasserstoffs: der
merkwürdige Fall des HPSi



Wählerische Partikel: Eine Methode für die selektive Bildung von Kupfer-Nanopartikeln an dsDNA-Templaten wurde entwickelt. Die Größe der Nanopartikel kann über die Länge der dsDNA gesteuert werden, und einzelsträngige DNA wirkt nicht als Templat (siehe Schema). Einzelstrangüberhänge wurden genutzt, um eine Nanostruktur bestehend aus zwei metallisierten dsDNAs und einem nicht-metallisierten starren Linker aufzubauen.

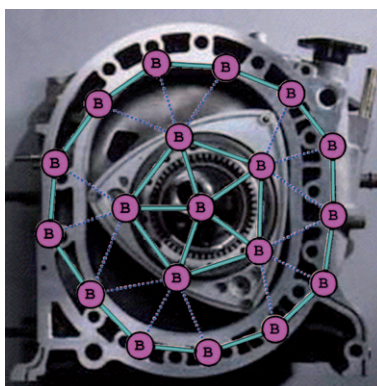
DNA-Nanofunktionseinheiten

A. Rotaru, S. Dutta, E. Jentsch,
K. Gothelf, A. Mokhir* — 5799 – 5802

Selektive dsDNA-gesteuerte Bildung von
Kupfer-Nanopartikeln in Lösung



Läuft wie geschmiert: Moleküldynamik-rechnungen ergaben, dass sich der Cluster B_{19}^- wie ein molekularer Wankel-Motor verhält (siehe Vergleichsbild), in dem zwei konzentrische Borringe gegeneinander rotieren. Aufgrund der geringen Rotationsbarriere bleibt der Cluster während der Drehbewegung vollständig eben.



Borchemie

J. O. C. Jiménez-Halla, R. Islas, T. Heine,*
G. Merino* — 5803 – 5806

B_{19}^- : ein aromatischer Wankel-Motor

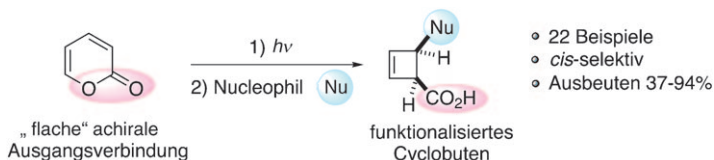


Kleinringssysteme

F. Frébault, M. Luparia, M. T. Oliveira,
R. Goddard, N. Maulide* — **5807–5811**



Eine vielseitige und stereoselektive
Synthese funktionalisierter Cyclobutene



Quadratisch flach: Eine vielseitige atom-
ökonomische Methode zur Synthese
funktionalisierter Cyclobutene kombiniert
eine elegante photochemische Isomeri-
sierung mit einer Palladium-katalysierten

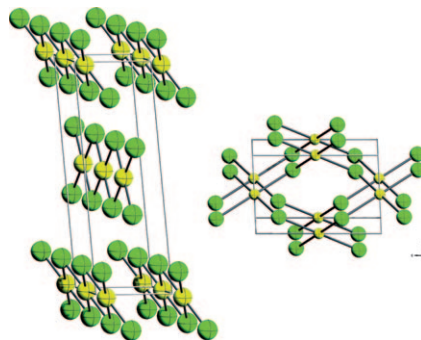
Alkylierung und kann das leicht verfügba-
re, „flache“ aromatische 2-Pyron mit aus-
gezeichneter Stereoselektivität in eine
Vielzahl von funktionalisierten Produkten
umwandeln (siehe Schema).

Polymorphie

J. Evers,* W. Beck, M. Göbel, S. Jakob,
P. Mayer, G. Oehlinger, M. Rotter,
T. M. Klapötke — **5812–5817**



Die Strukturen von δ -PdCl₂ und γ -PdCl₂:
Phasen mit negativer thermischer
Ausdehnung in einer Richtung



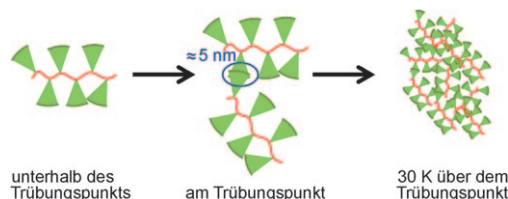
Dreimal ungewöhnlich: Im tetramorphen
PdCl₂-System zeigen drei der vier Phasen
das ungewöhnliche Verhalten einer nega-
tiven thermischen Ausdehnung in einer
Richtung. Die beiden Hochtemperatur-
phasen α -PdCl₂ und δ -PdCl₂ (links)
enthalten ebene Bänder kantenverknüpfter
PdCl₄-Quadrate, während in der Tieftem-
peraturphase γ -PdCl₂ (rechts) gewellte
Schichten eckenverknüpfter PdCl₄-Qua-
drate vorliegen. Normales thermisches
Verhalten zeigt die β -Phase.

Heterogener Kollaps

M. J. N. Junk, W. Li, A. D. Schlüter,
G. Wegner, H. W. Spiess, A. Zhang,*
D. Hinderberger* — **5818–5823**



EPR-Spektroskopische Charakterisierung
lokaler nanoskopischer Heterogenitäten
beim thermischen Kollaps
thermoresponsiver dendronisierter
Polymere



Der Phasenübergang von thermo-respon-
siven dendronisierten Polymeren wurde
durch CW-EPR-Spektroskopie auf mole-
kularer Ebene charakterisiert. Die Aggre-
gation des Polymers wird durch dynami-
sche, nanometergroße Strukturinhomo-

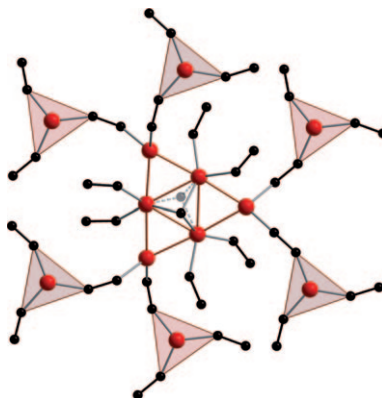
genitäten eingeleitet, und die Dehydrati-
sierung der Polymerketten zieht sich trotz
des makroskopisch scharfen Phasenüber-
gangs über einen Temperaturbereich von
mindestens 30 K hin (siehe Bild).

Seltenerdmetalle

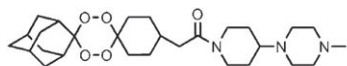
B. Davaasuren, H. Borrmann, E. Dashjav,
G. Kreiner, M. Widom, W. Schnelle,
F. R. Wagner, R. Kniep* — **5824–5828**



Planar Fe₆ Cluster Units in the Crystal
Structure of RE₁₅Fe₈C₂₅ (RE=Y, Dy, Ho,
Er)

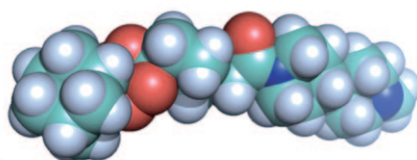


Neuigkeiten von Fe-C: Die ternären Sel-
tenerd-Titelverbindungen enthalten pla-
nare (magnetische) Fe₆-Cluster, die durch
Fe(C₂)₃-Einheiten zu polymeren Carbofer-
rat-Komplexen verbunden sind (siehe
Strukturausschnitt; rot Fe, schwarz C).
Die Fe₆-Cluster können als Fragmente von
 γ -Fe und binären Eisencarbiden ange-
sehen werden. Die ternären Verbindungen
enthalten kovalente Fe-Fe-, polare dative
Ligand(C₂)→Metall(Fe)- und Fe→RE-
Wechselwirkungen.



RKA 182

 $IC_{50} = 0.87 \text{ nM}$
 $ED_{50} = 1.1 \text{ mg kg}^{-1}$
 $ED_{90} = 4.1 \text{ mg kg}^{-1}$

Löslichkeit $> 40 \text{ mg mL}^{-1}$ (H_2O)


Etappensieg gegen Wirkstoffresistenz:

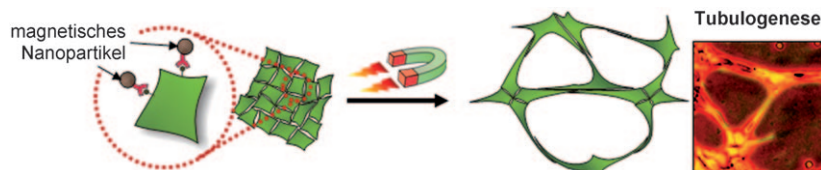
Aus einer Bibliothek von über 150 1,2,4,5-Tetraoxanen wurde ein Kandidat, RKA182, für die präklinische Entwicklung von Malaria-therapeutika selektiert. RKA182

zeigt herausragende In-vitro-Aktivität gegen resistente Stämme von *P. falciparum* und wirkt auch gegen südostasiatische Isolate, bei denen die Artemisinin-basierte Kombinationstherapie versagt.

Malaria-therapeutika

P. M. O'Neill,* R. K. Amewu, G. L. Nixon, F. Bousejra ElGarah, M. Mungthin, J. Chadwick, A. E. Shone, L. Vivas, H. Lander, V. Barton, S. Muangnoicharoen, P. G. Bray, J. Davies, B. K. Park, S. Wittlin, R. Brun, M. Preschel, K. Zhang, S. A. Ward — 5829 – 5833

Identification of a 1,2,4,5-Tetraoxane Antimalarial Drug-Development Candidate (RKA182) with Superior Properties to the Semisynthetic Artemisinins



Magnetisch angezogen: Zellaktivitäten künstlich zu steuern gelingt durch nanoskalige magnetisch aktivierte zelluläre Signalgebung, wofür magnetische Nanopartikel selektiv an Zelloberflächen-rezeptoren geknüpft und durch ein exter-

nes Magnetfeld aggregiert werden. Diese mechanozelluläre Aktivierung löst die nachgeschaltete Signalgebung aus und initiiert im Präangiogenese-Stadium von Endothelzellen die Tubulogenese (siehe Bild).

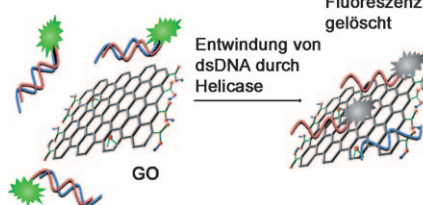
Zelluläre Signalgebung

J.-H. Lee, E. S. Kim, M. H. Cho, M. Son, S.-I. Yeon, J.-S. Shin,* J. Cheon* — 5834 – 5838

Artificial Control of Cell Signaling and Growth by Magnetic Nanoparticles

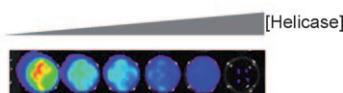


Farbstoffmarkierte dsDNA



Fluoreszenz gelöscht

Entwindung von dsDNA durch Helicase



[Helicase]

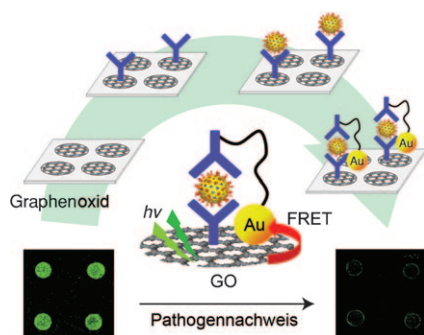
Mit bloßen Auge zu erkennen: Mithilfe von Graphenoxid (GO) kann die Helicase-abhängige Entwindung doppelsträngiger DNA (dsDNA) quantitativ und in Echtzeit verfolgt werden. GO bindet selektiv an

entwundene fluoreszenzmarkierte einzelsträngige DNA und löscht die Fluoreszenz (siehe Bild). Die Helicaseaktivität wird über die Fluoreszenzänderung registriert.

DNA-Entwindung

H. Jang, Y.-K. Kim, H.-M. Kwon, W.-S. Yeo, D.-E. Kim, D.-H. Min* — 5839 – 5843

A Graphene-Based Platform for the Assay of Duplex-DNA Unwinding by Helicase



Rotaviren auf der Spur: Die empfindliche und selektive Detektion von Rotaviren gelingt mithilfe der Photolumineszenz eines Graphenoxid(GO)-Arrays. Die Zielzelle wurde vom Rotavirus-spezifischen, auf dem GO-Array immobilisierten Antikörper eingefangen, und der Bindevorgang wurde anhand der Fluoreszenzlösung verfolgt, die aus dem resonanten Fluoreszenzenergietransfer (FRET) zwischen GO und Goldnanopartikeln an den Antikörpern resultiert (siehe Bild).

Biosensoren

J. H. Jung, D. S. Cheon, F. Liu, K. B. Lee, T. S. Seo* — 5844 – 5847

A Graphene Oxide Based Immuno-biosensor for Pathogen Detection



Nanostäbchen

H. Kim, Y. Chae, D. H. Lee, M. Kim, J. Huh, Y. Kim, H. Kim, H. J. Kim, S. O. Kim,* H. Baik, K. Choi, J. S. Kim, G.-R. Yi, K. Lee* — **5848–5852**



Palladium Nanoparticle Catalyzed Conversion of Iron Nanoparticles into Diameter- and Length-Controlled Fe₂P Nanorods



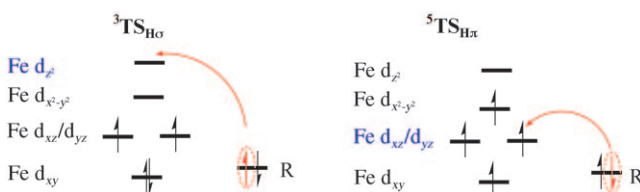
Eine doppelte Rolle spielen Pd-Nanopartikel bei der Umwandlung von Fe-Nanopartikeln und einer P-Quelle in Fe₂P-Nanostäbchen: als Katalysatoren, die Fe-Nanopartikel unter Bildung löslicher Vorstufen destabilisieren, und als Katalysezentren für das Wachstum von Nanostäbchen (siehe Bild). Durchmesser und Länge der Nanostäbchen lassen sich über den Durchmesser der Pd-Nanopartikel bzw. das Fe/Pd-Verhältnis einstellen.

C-H-Aktivierung

C. Geng, S. Ye, F. Neese* — **5853–5856**



Analysis of Reaction Channels for Alkane Hydroxylation by Nonheme Iron(IV)-Oxo Complexes



Neue High-Spin-Pfade: Die vier plausiblen Reaktionspfade der Alkanhydroxylierung durch Nichthäme-Eisen(IV)-Oxo-Komplexe wurden rechnerisch untersucht. Der Triplett-σ-Pfad ist energetisch zu hoch, um an einer C-H-Aktivierung betei-

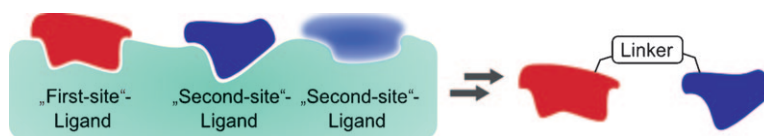
ligt zu sein – jedoch konkurriert die Reaktivität des Quintett-π-Kanals mit dem Triplett-Pfad, was einen neuen Ansatz für die spezifische C-H-Aktivierung durch Eisen(IV)-Oxo-Spezies bieten könnte (siehe Schema).

Kombinatorische Chemie

S. V. Shelke, B. Cutting, X. Jiang, H. Koliwer-Brandl, D. S. Strasser, O. Schwardt, S. Kelm, B. Ernst* — **5857–5861**



A Fragment-Based In Situ Combinatorial Approach to Identify High-Affinity Ligands for Unknown Binding Sites



In leitender Position: Die im Titel genannte Methode zur Identifizierung von Liganden ist besonders nützlich, wenn keine oder nur unvollständige strukturelle Informationen zur Bindungsstelle verfügbar sind. In einem Fragment-basierten Verfahren wird durch NMR-Experimente

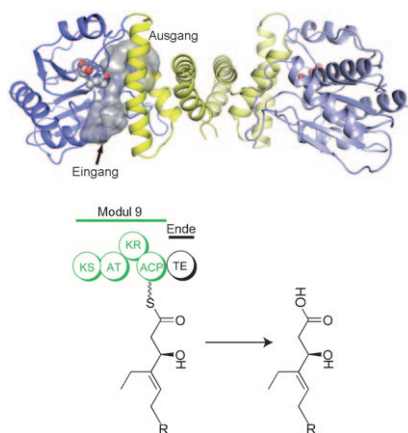
ein geeignetes Paar von Liganden ermittelt. Mit einem Rezeptor-vermittelten, kombinatorischen In-situ-Verfahren werden die Liganden anschließend verknüpft und so in eine neue hochaffine Leitstruktur überführt (siehe Bild).

Naturstoffe

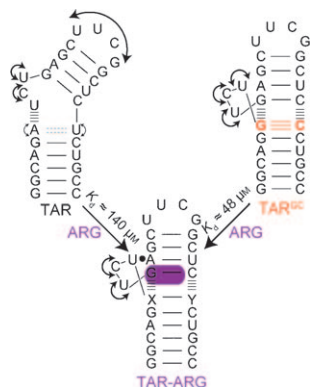
J. B. Scaglione, D. L. Akey, R. Sullivan, J. D. Kittendorf, C. M. Rath, E.-S. Kim, J. L. Smith, D. H. Sherman* — **5862–5866**



Biochemical and Structural Characterization of the Tautomycin Thioesterase: Analysis of a Stereoselective Polyketide Hydrolase



Ein enger Tunnel: Struktur- und biochemische Analyse der Tautomycin-Thioesterase (TE) lieferten die erste hoch aufgelöste Struktur einer TE mit einer linearen Kette als Endstück in der Polyketidbiosynthese und zeigten, dass das Enzym stereoselektiv ist und eine engere Substratkammer aufweist als Makrolactone bildende Thioesterasen.

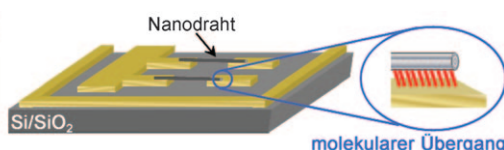
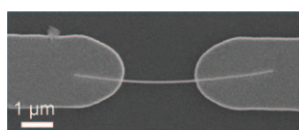


Mit einer einzigen Mutation von AU nach GC wurde die lokale und globale Dynamik der Transactivation-Response-Element-(TAR)-RNA rational über Zeitskalen bis hin zu Millisekunden verändert. Damit ist es möglich, den gebundenen Zustand von TAR mit dem Liganden Argininamid (ARG) zu imitieren. Die Mutante bindet ARG mit etwas höherer Affinität und nimmt dabei eine Konformation an, die sich nicht von jener der Wildtypsequenz unterscheidet.

RNA-Dynamik

A. C. Stelzer, J. D. Kratz, Q. Zhang, H. M. Al-Hashimi* **5867 – 5869**

RNA Dynamics by Design: Biasing Ensembles Towards the Ligand-Bound State



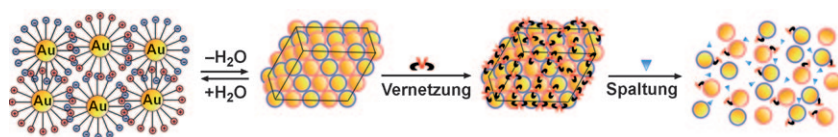
Tunnel in die Freiheit: Durch Laserbestrahlung erzeugte Plasmonen beeinflussen die Leitfähigkeit an einem molekularen Übergang mit „schwebendem Draht“ (siehe Bild). Die Stromzunahme, die von

Wellenlänge und Laserleistung abzuhängen scheint, ist in halbquantitativer Übereinstimmung mit theoretischen Modellen auf der Grundlage eines photonvermittelten Tunnelmechanismus.

Plasmonen

G. Noy, A. Ophir, Y. Selzer* **5870 – 5872**

Response of Molecular Junctions to Surface Plasmon Polaritons



Echt stark! Kern-Schale- und Nanopartikelkristalle detektieren chemische und enzymatische Analyte mit einem verstärkten Mess-Signal. Die Kristalle werden dabei zunächst wasserunlöslich gemacht, indem ihre Oberfläche mit Dithiolen ver-

netzt wird, die analytspezifische Gruppen tragen. Bei Zugabe des Analyten werden diese Gruppen gespalten, woraufhin die Kristalle Millionen intensiv farbiger Nanopartikel freisetzen (siehe Bild).

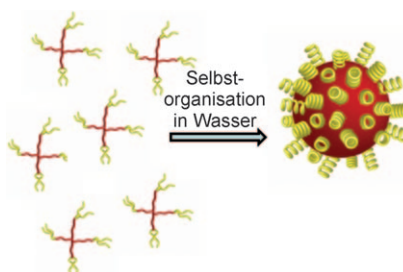
Nanotechnologie

B. Kowalczyk, D. A. Walker, S. Soh, B. A. Grzybowski* **5873 – 5877**

Nanoparticle Supracrystals and Layered Supracrystals as Chemical Amplifiers



Extralieferung: Ein effektiver Impfstoff gegen Gruppe-A-Streptokokken wird von einem Liefersystem gebildet, das aus genau definierten nanoskaligen dendritischen Strukturen besteht (siehe Bild). Die Strukturen präsentieren mehrere Kopien der minimalen B-Zellepitope, die auf der Oberfläche der Nanopartikel die optimale Konformation haben. Die Nanopartikel können ohne Zusatz eines Hilfsmittel verabreicht werden.



Wirkstofftransport

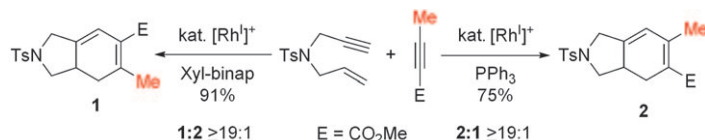
M. Skwarczynski, M. Zaman, C. N. Urbani, I.-C. Lin, Z. Jia, M. R. Batzloff, M. F. Good, M. J. Monteiro,* I. Toth* **5878 – 5881**

Polyacrylate Dendrimer Nanoparticles: A Self-Adjuvanting Vaccine Delivery System



Metallkatalysierte Reaktionen

P. A. Evans,* J. R. Sawyer,
P. A. Inglesby ————— 5882–5885



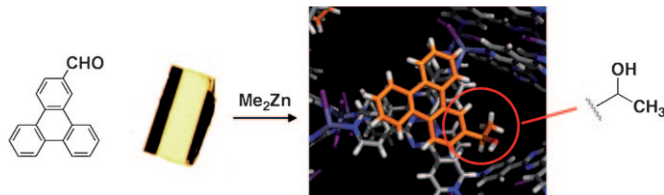
Regiodivergent Ligand-Controlled
Rhodium-Catalyzed [(2+2)+2]
Carbocyclization Reactions with Alkyl
Substituted Methyl Propiolates

Man hat die Wahl: In der Titelreaktion lässt sich die selektive Bildung der zwei Regioisomere durch sorgfältige Wahl der Hilfsliganden steuern (siehe Schema). Entscheidend war der Befund, dass Reste

von Silbersalzen aus der Salzmetathese des neutralen Komplexes einen starken Einfluss auf die Regio- und Diastereoselektivität haben.

Kristall-Engineering

K. Ikemoto, Y. Inokuma,
M. Fujita* ————— 5886–5888



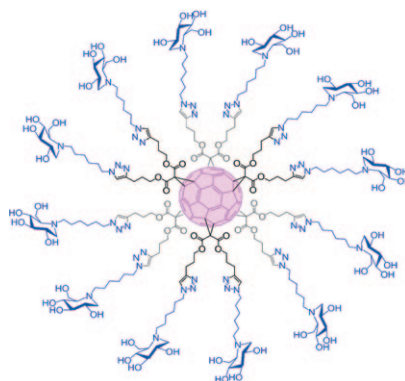
The Reaction of Organozinc Compounds
with an Aldehyde within a Crystalline
Molecular Flask

Ein Organozinkreagens wurde im Zuge einer Einkristall-Einkristall-Umwandlung im Innern eines porösen Koordinationsgerüsts an einen Aldehyd addiert (siehe Bild). Dabei wurde die Struktur des Pro-

dukts durch Röntgenbeugung abgesichert. Eine zweistufige Reaktion im Einkristall überführte darüber hinaus einen Aldehyd in einen Ester, ohne dass die Kristallinität des Gerüsts verloren ging.

Fullerene

P. Compain,* C. Decroocq, J. Iehl,
M. Holler, D. Hazeldar, T. Mena Barragán,
C. Ortiz Mellet,*
J.-F. Nierengarten* ————— 5889–5892

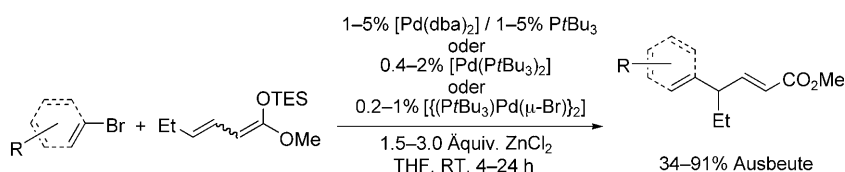


Glycosidase Inhibition with Fullerene
Iminosugar Balls: A Dramatic Multivalent
Effect

Superball! Ein dodekavalentes Iminosucker-Derivat mit einem Fulleren-Kern (siehe Bild) zeigt in Versuchen zur Glycosidase-Inhibition eine um bis zu drei Größenordnungen bessere Bindung als der entsprechende monovalente Ligand. Dies ist der erste Beleg für einen signifikanten Multivalenzeffekt bei der Glycosidase-Inhibition.

Arylierungen

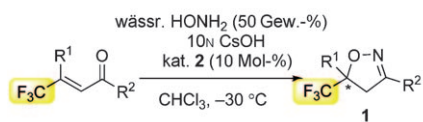
D. S. Huang, J. F. Hartwig* 5893–5897



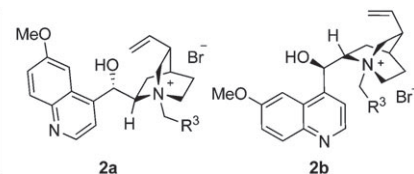
Palladium-Catalyzed γ -Arylation of α,β -
Unsaturated Esters from Silyl Ketene
Acetals

Smarter Katalysator: Eine Methode für die Palladium-katalysierte γ -Arylierung von α,β -ungesättigten Estern wurde entwickelt, die über Silylketenacetale verläuft und ohne Fluorid-Aktivatoren auskommt.

Die Kupplung gelingt mit elektronenreichen und elektronenarmen Aryl- und Vinylbromiden in hohen Ausbeuten, und andere funktionelle Gruppen werden gut toleriert.



Eine Sequenz von Addition, Cyclisierung und Dehydrierung liefert die biologisch wichtigen chiralen 3,5-Diaryl-5-(trifluoromethyl)-2-isoxazoline **1** in hervorragenden Ausbeuten und hohen Enantioselektivität.

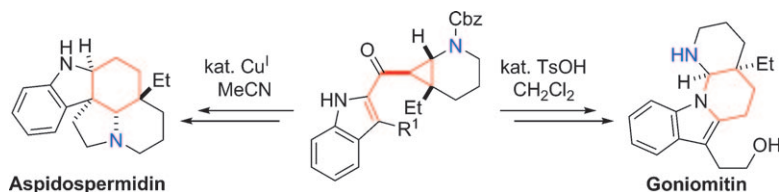


ten. Der gezielte Zugang zum *S*- oder *R*-Enantiomer der Produkte wurde durch die Wahl eines geeigneten Phasentransferkatalysators (**2**) eröffnet.

Organokatalyse

K. Matoba, H. Kawai, T. Furukawa, A. Kusuda, E. Tokunaga, S. Nakamura, M. Shiro, N. Shibata* — 5898 – 5902

Enantioselective Synthesis of Trifluoromethyl-Substituted 2-Isioxazolines: Asymmetric Hydroxylamine/Enone Cascade Reaction



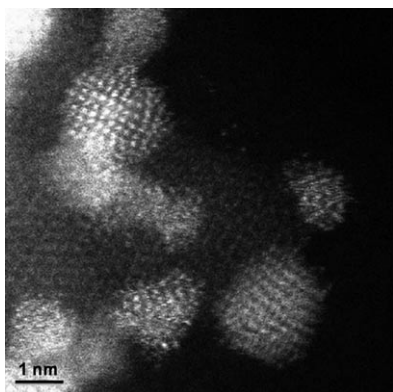
Sanfte Kontrolle: Je nach Reaktionsbedingungen gelingt die Titelreaktion an der N1- oder der C3-Position eines Indolrings (siehe Schema). Das neben Aspidospermidin mithilfe dieser Strategie synthetisierte Goniomitin ist gegen mehrere Tumorzelllinien cytotoxisch (IC_{50} = 150–400 nM). Cbz = Benzyloxycarbonyl, Ts = 4-Toluolsulfonyl.

sierte Goniomitin ist gegen mehrere Tumorzelllinien cytotoxisch (IC_{50} = 150–400 nM). Cbz = Benzyloxycarbonyl, Ts = 4-Toluolsulfonyl.

Alkaloide

F. De Simone, J. Gertsch, J. Waser* — 5903 – 5906

Catalytic Selective Cyclizations of Aminocyclopropanes: Formal Synthesis of Aspidospermidine and Total Synthesis of Goniomitine

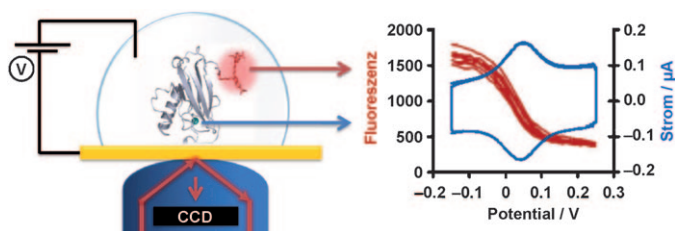


Gold? Ja! – Aber in welcher Form? Die im Titel bezeichneten Katalysatoren wurden nach einem Kolloidabscheidungsverfahren erhalten. Rastertransmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen belegen, dass das Vorliegen von Doppelschichten aus etwa 0.5 nm großen Goldclustern nicht zwingend für eine hohe katalytische Aktivität erforderlich ist (siehe Bild).

Nanopartikel

Y. Liu, C.-J. Jia, J. Yamasaki, O. Terasaki, F. Schüth* — 5907 – 5911

Highly Active Iron Oxide Supported Gold Catalysts for CO Oxidation: How Small Must the Gold Nanoparticles Be?



Schwankungen im formalen elektrochemischen Potential (E_0) und in der Elektronentransfergeschwindigkeit (k_0) des blauen Kupferproteins Azurin wurden direkt beobachtet. Die Fluoreszenz-Cyclovoltammetrie wurde als ein neues Ver-

fahren angewendet, um die Eigenschaften von 100–1000 Proteinen zu charakterisieren. Dabei wurden starke Schwankungen für E_0 und k_0 bestimmt, und man konnte unterschiedliche Arten von Heterogenitäten unterscheiden.

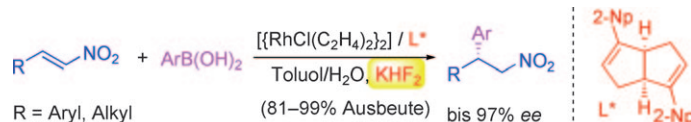
Elektrochemie

J. M. Salverda, A. V. Patil, G. Mizzon, S. Kuznetsova, G. Zauner, N. Akkilić, G. W. Canters, J. J. Davis,* H. A. Heering, T. J. Aartsma* — 5912 – 5915

Fluorescent Cyclic Voltammetry of Immobilized Azurin: Direct Observation of Thermodynamic and Kinetic Heterogeneity

Asymmetrische Katalyse

Z.-Q. Wang, C.-G. Feng, S.-S. Zhang,
M.-H. Xu,* G.-Q. Lin* — 5916–5919



Rhodium-Catalyzed Asymmetric Conjugate Addition of Organoboronate Acids to Nitroalkenes Using Chiral Bicyclo[3.3.0] Diene Ligands

Nichts geht über Diene: In der Titelreaktion mit anspruchsvollen Nitroalkenen ohne α -Substituenten als Substraten und

unter $\text{ArB}(\text{OH})_2/\text{KHF}_2$ -Bedingungen waren chirale Bicyclo[3.3.0]-Diene die besten Liganden. Np = Naphthyl.

DOI: 10.1002/ange.201004246

Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, und im nächsten Jahr gibt es auch die International Edition schon 50 Jahre. Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Die effiziente Gewinnung von Bioalkohol – kein neues Thema: In seinem Vortrag bei der Vorstandssitzung des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker 1910 in Goslar sprach Dr. Carl G. Schwalbe über die *Spritzgewinnung aus den Ablaugen der Zellstofffabrikation* und nannte dabei unter anderem zwei Vorteile der Verwendung von Cellulose gegenüber der von Zucker und Stärke: Man könne Kartoffeln und Getreide wieder vor allem als Nahrungsmittel nutzen, und die nordeuropäischen und nordamerikanischen Sägewerke müssten nicht mehr ständig ihr Sägemehl verbrennen. Schwalbe analysiert die Versuche, Sägemehl mit schwefliger Säure unter Druck aufzuschließen, sowohl unter verfahrenstechnischen als auch unter wirtschaftlichen Aspekten.

Die Reinheitsprüfung bei Narkose-Chloroform war Thema des Vortrags von Dr. F. Stadlmayr bei der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in München. Narkose-Chloroform unterscheidet sich von anderen Chloroform-Handelsformen durch den Zusatz von Ethanol, der die durch Licht ausgelöste Reaktion mit Sauerstoff zu Cl_2 oder

COCl_2 – beides sehr unerfreuliche Stoffe im Hinblick auf eine Narkose – verhindern soll.

Lesen Sie mehr in Heft 33/1910.

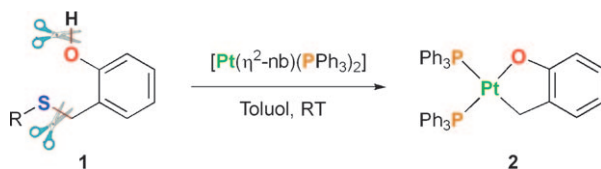
Fast siebzig Seiten umfassen die Texte über die 23. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in München im nächsten Heft. Bei der vom Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. C. Duisberg als Vorsitzenden geleiteten Sitzung des Vorstandes gab es neben den bei einer solchen Veranstaltung zu erwartenden typischen Tagesordnungspunkten auch den Dauerbrenner „Verbesserung des

chemisch-technologischen Unterrichts an den deutschen Universitäten“ sowie Informationen zu den neuen Büroräumen der Geschäftsstelle mit einer genauen Beschreibung der Räumlichkeiten, die mit den Worten beginnt: „Betreten wir den Flur des Hauses Stephanstr. 8, so führt uns die erste Tür links in die Geschäftsräume des Vereins.“ Zudem findet man einen detaillierten Grundriss. Auch eine Übersicht über die Aufsätze in der *Angewandten Chemie* (so hießen damals die Originalveröffentlichungen) gab es bereits (siehe Tabelle 1). Heute erhält die *Angewandte Chemie* ca. 600 Originalbeiträge (Zuschriften) im Monat!

Lesen Sie mehr in Heft 34/1910.

Tabelle 1: Statistische Daten zur *Angewandten Chemie* vor 100 Jahren.

Aufsätze	1909	1908	1907
Eingegangen	252	252	245
Davon zurückgewiesen	38	21	39
Ins neue Jahr hinübergenommen	32	21	27
Also abgedruckt im gleichen Jahr	182	210	179
Abgedruckt aus dem Vorjahre	21	27	32
Also insgesamt abgedruckt	203	237	211
Durchschnittslänge eines Aufsatzes	3.9	3.3	3.5



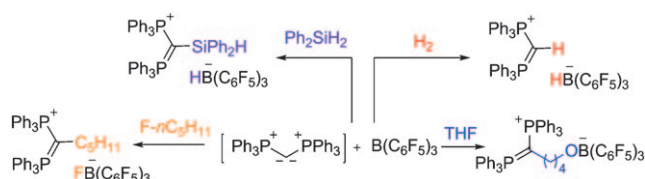
Spektakuläres Platin(0): Die 1,2-Oxaplatinacyclen **2** entstanden überraschenderweise aus (2-Hydroxybenzyl)sulfiden **1** durch Pt⁰-vermittelte Bindungsspaltung (siehe Schema; nb = Norbornen). Die thermische Reaktion von **2** lieferte neu-

artige sechsgliedrige 1,2,3-Oxaphosphaplatinacyclen durch Ringerweiterung unter Insertion eines Phosphoratoms in die Pt-O-Bindung und 1,2-Verschiebung einer Phenylgruppe.

Oxaplatinacyclen

N. Nakata, N. Furukawa, T. Toda, A. Ishii* 5920 – 5923

Cleavage of C–S and O–H Bonds by Platinum(0) Complexes To Give Five-Membered 1,2-Oxaplatinacycles



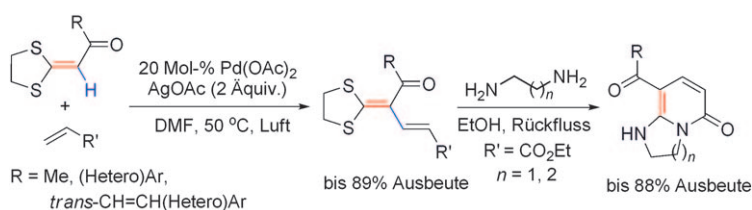
Doppelt frustriert: Die ungewöhnliche elektronische Verteilung um das zentrale Kohlenstoff(0)-Atom in Carbodiphosphoranen macht dieses Zentrum so basisch,

dass es selbst nach einem ersten Alkylierungsschritt dazu in der Lage ist, als kationische Lewis-Base im Rahmen der Chemie frustrierter Lewis-Paare zu wirken.

Frustrierte Lewis-Paare

M. Alcarazo,* C. Gomez, S. Holle, R. Goddard 5924 – 5927

Exploring the Reactivity of Carbon(0)/Borane-Based Frustrated Lewis Pairs



Eine hoch regioselektive direkte Kreuzkupplung von internen Alken- α -oxoketendithioacetalen mit terminalen Alkenen gelang durch Palladium-katalysierte C–H-Aktivierung unter Bildung von funktiona-

lisierten 1,3-Butadienen. Kondensation der Butadiene mit Diaminen lieferte potenziell biologisch aktive bicyclische Pyridon-Derivate.

C–H-Aktivierung

H. F. Yu, W. W. Jin, C. L. Sun, J. P. Chen, W. M. Du, S. B. He, Z. K. Yu* 5928 – 5933

Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Internal Alkenes with Terminal Alkenes to Functionalized 1,3-Butadienes Using C–H Bond Activation: Efficient Synthesis of Bicyclic Pyridones



Hintergrundinformationen sind unter www.angewandte.de erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der Angewandten 5732 – 5734

Stichwortregister 5934

Autorenregister 5935

Stellenanzeigen 5731

Vorschau 5937

Berichtigung

Exploring the Reactivity of Carbon(0)/
Borane-Based Frustrated Lewis Pairs

M. Alcarazo,* C. Gomez, S. Holle,
R. Goddard _____ **5924–5927**

Angew. Chem. **2010**, 122

DOI 10.1002/ange.201002119

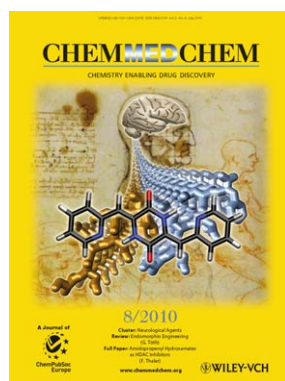
Die Hydrosilylierung von Carbonyl^[1] und Iminfunktionen^[2] sowie die Silylierung von Alkoholen^[3] wurden bereits in einer Reihe von Veröffentlichungen vor dieser Zuschrift über frustrierte Lewis-Paare (FLPs) vorgestellt. Kinetische Parameter deuten stark auf eine Aktivierung der Si-H-Bindung über einen FLP-Mechanismus in diesen Prozessen hin. Die Autoren danken Prof. W. E. Piers für diesen Hinweis.

- [1] a) D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 9440–9441; b) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3090–3098; c) J. M. Blackwell, D. J. Morrison, W. E. Piers, *Tetrahedron* **2002**, 58, 8247–8254.
[2] J. M. Blackwell, E. Sonmor, T. Scoccitti, W. E. Piers, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3921–3923.
[3] J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4887–4892.

Weitere Informationen zu:



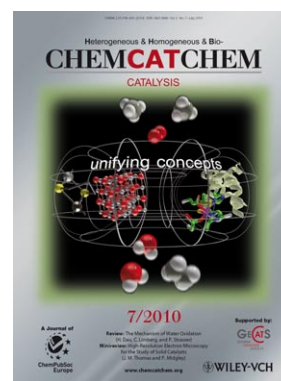
www.chemasianj.org



www.chemmedchem.org



www.chemsuschem.org



www.chemcatchem.org