



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

K. Ohmori, T. Shono, Y. Hatakoshi, T. Yano, K. Suzuki*
An Integrated Synthetic Strategy for Higher Catechin Oligomers

K. Nakano, S. Hashimoto, M. Nakamura, T. Kamada, K. Nozaki*
Synthesis of Stereogradient Poly(propylene carbonate) by Stereo- and Enantioselective Copolymerization of Propylene Oxide with Carbon Dioxide

X. Wurzenberger, H. Piotrowski, P. Klüfers*
Ein stabiler molekularer Ausschnitt aus seltenen Eisen(II)-Mineralen: das quadratisch-planare high-spin- d^6 -Fe^{II}O₄-Chromophor

I. Piel, M. Steinmetz, K. Hirano, R. Fröhlich, S. Grimme,*
F. Glorius*
Hoch asymmetrische NHC-katalysierte Hydroacylierung nicht-aktivierter Alkene und mechanistischer Einblick

Y. Han-ya, H. Tokuyama, T. Fukuyama*
Total Synthesis of (–)-Conophylline and (–)-Conophyllidine

N. Dietl, C. van der Linde, M. Schlangen, M. K. Beyer, H. Schwarz*
The Final Piece in an Intriguing Puzzle: Diatomic [CuO]⁺ and Its Role in Spin-Selective Hydrogen- and Oxygen-Atom Transfer in the Thermal Activation of Methane

I. Garcia-Bosch, A. Company, C. W. Cady, S. Styring, W. R. Browne, X. Ribas, M. Costas*
Evidence for a Precursor Complex in C–H Hydrogen-Atom-Transfer Reactions Mediated by a Manganese(IV) Oxo Complex

G. N. Newton, S. Yamashita, K. Hasumi, J. Matsuno, N. Yoshida, M. Nihei, T. Shiga, M. Nakano, H. Nojiri, W. Wernsdorfer, H. Oshio*

Redox-Controlled Optimization of the Magnetic Properties of Keggin-Type {Mn₁₃} Clusters

I. Nischang,* O. Brüggemann, I. Teasdale
Facile, Single-Step Preparation of Versatile, High-Surface-Area, Hierarchically Structured Hybrid Materials

Autoren-Profil



„Meine wissenschaftliche Lieblingsarbeit ist Emil Fischers wunderschöner Beitrag zu den Hexosen.
Mit achtzehn wollte ich unbedingt in Spanien leben (es hat mich dann nur noch 20 Jahre gekostet, es auch zu verwirklichen) ...“
Dies und mehr von und über Kilian Muñiz finden Sie auf Seite 4348.

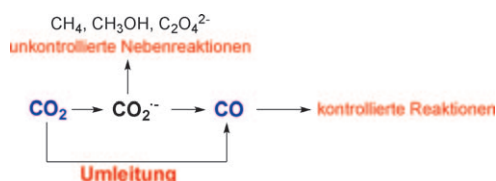
Kilian Muñiz ————— 4348

Highlights

Kohlendioxidreduktion

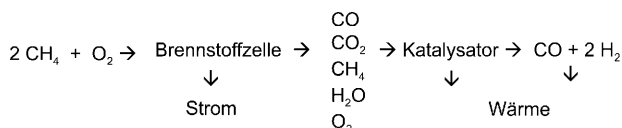
U.-P. Apfel,* W. Weigand* — 4350–4352

Effiziente Aktivierung des Treibhausgases CO₂



Die Reduktion von CO₂ zu CO gelang kürzlich zwei Gruppen über eine direkte Zwei-Elektronen-Reduktion unter Umgehung der radikalischen CO₂^{•-}-Zwischenstufe. Armstrong et al. nutzten dabei einen photoaktiven Ru-Komplex und das

CO₂ reduzierende Enzym CODH I, immobilisiert an TiO₂-Nanopartikeln. Cummins et al. führten dagegen eine Reduktion von CO₂ an einem Nitrido-Nb^V-Komplex durch, wobei der Nitridoligand mit CO₂ zu einer Carbamatspezies reagiert.



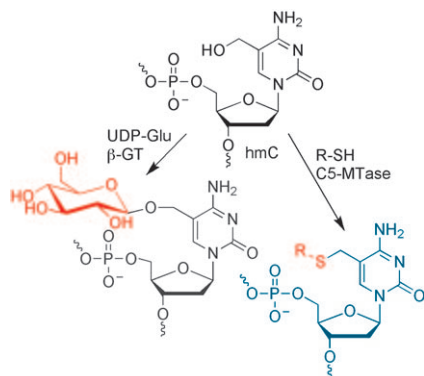
Ohne Verkokung lässt sich CH_4 mit O_2 in einer Einkammerbrennstoffzelle unter Stromgewinnung zu einem Gemisch aus H_2O , CO , H_2 , CH_4 , CO_2 und O_2 umsetzen, das dann über einen Synthesegaskatalysator geleitet wird, der es zum thermodynamischen Gleichgewicht treibt und dabei

Wärme erzeugt. Vorteile gegenüber der direkten Konvertierung von CH_4 und O_2 zu Synthesegas bei hoher Temperatur sind die zusätzliche Stromgewinnung und die erhöhte Reaktorsicherheit wegen reduzierter Exothermie.

Einkammerbrennstoffzelle

W. F. Maier* _____ 4353 – 4356

Strom und Synthesegas aus Methan – eine energieeffiziente Kombination von Einkammerbrennstoffzelle mit nachgeschalteter katalytischer Äquilibration



Neue Methoden zur chemoenzymatischen Markierung von 5-Hydroxymethylcytosin (hmC) beruhen auf der Aktivität von Glycosyltransferasen (GT) aus Bakteriophagen oder nutzen eine unerwartete Aktivität von Cytosin-5-Methyltransferasen (MTasen), um funktionelle Gruppen an der modifizierten Nucleobase zu installieren, die Nachweis, Quantifizierung, Anreicherung und Analyse dieser biologisch interessanten epigenetischen Modifikation ermöglichen (siehe Schema).

Modifizierte DNA

C. Höbartner* _____ 4357 – 4359

Enzymatische Derivatisierung von 5-Hydroxymethylcytosin in DNA



Porphyrine mögen verwirrt sein, aber nicht Linus Pauling oder Melvin Calvin – Calvin schlug 1943 „Carboporphyrine“ vor, und Pauling, dessen Portrait hier gezeigt ist, untersuchte 1944 die Existenz und Stabilität solch fundamentaler Porphyrine. Was er „Isoporphyrine“ mit „extrovertierten Pyrrolringen“ nannte, wird heute als „N-confused“ (N-invertierte) Porphyrine bezeichnet. 1994 wurden sie schließlich von Furuta, Latos-Grażyński et al. nachgewiesen.

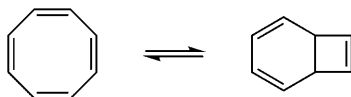
Essays

Porphyrisomere

M. O. Senge* _____ 4360 – 4365

Extrovertierte Verwirrung – Linus Pauling, Melvin Calvin und Porphyrisomere

Von Cope-Umlagerungen und Valenzisomerisierungen von Kleinringssystemen spannt sich dieser persönliche Rückblick über das zentrale Thema von E. Vogels Forschungen – Aromatizität und Hückel-Regel – mit 1,6-Methano[10]annulen als Prototyp überbrückter Acene bis zu Porphycenen und anderen Porphyrin-Strukturvarianten.



Zeitzeugen

E. Vogel* _____ 4366 – 4375

Von kleinen Kohlenstoffringen zu Porphyrinen – ein persönlicher Bericht über 50 Jahre Forschung

Aufsätze

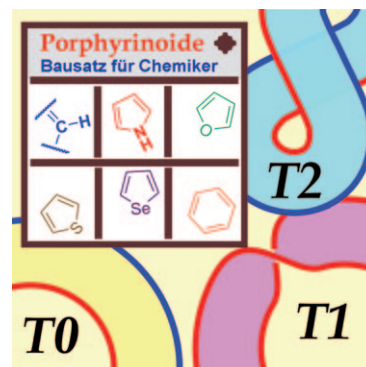
Porphyrinoide

M. Stępień,* N. Sprutta,
L. Latos-Grażyński* — 4376–4430



Figure-Eight-Strukturen, Möbius-Bänder
und mehr: Konformation und
Aromatizität von Porphyrinoiden

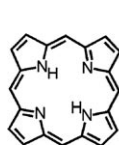
Unglaublich elastisch, exzellent π -konjugiert – und welche Farben! Mit Porphyrinoiden zu spielen, ist für Chemiker mit einem Faible für Aromatizität ein grandioser Zeitvertreib. Und der Baukasten stellt jetzt nicht nur Pyrrole und Methinbrücken, sondern auch viele andere Hetero- und Kohlenstoffringe zur Verfügung. Nur ein paar π -Bindungen an die richtige Stelle gesetzt, und schon sind nicht nur die Lieblingsmakrocyclen der Natur in Reichweite, sondern auch – genügend Abenteuerlust vorausgesetzt – zahlreiche Ringe von nichttrivialer Topologie.



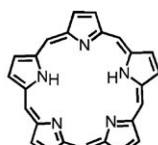
Porphyrinoide

S. Saito, A. Osuka* — 4432–4464

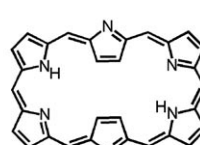
Expandierte Porphyrine: überraschende
Strukturen, elektronische Eigenschaften
und Reaktivitäten



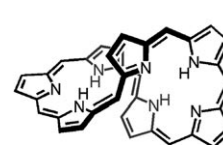
Porphyrin



Pentaphyrin



Hexaphyrin



Heptaphyrin

Die höheren Homologe der Porphyrine zeichnen sich durch vielseitige chemische und physikalische Eigenschaften aus. Expandierte Porphyrine – Makrocyclen aus Pyrroleinheiten – zeigen topologisch unterschiedliche Konformationen, aromati-

sche/antiaromatische konjugierte π -Elektronensysteme, Redoxreaktionen und chemische Modifikationen. Außerdem sind sie in der Lage, ein oder mehrere Metallzentren zu binden.

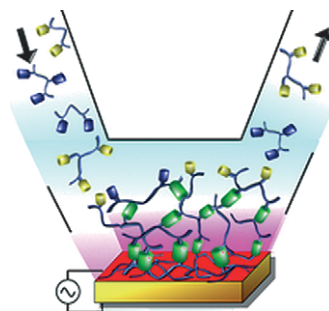
Zuschriften

Filmbildung

G. Rydzek, L. Jierry, A. Parat,
J.-S. Thomann, J.-C. Voegel, B. Senger,
J. Hemmerlé, A. Ponche, B. Frisch,
P. Schaaf,* F. Boulmedais — 4466–4469

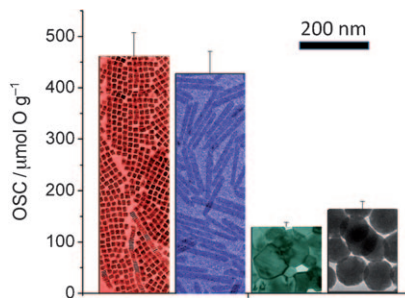


Electrochemically Triggered Assembly of
Films: A One-Pot Morphogen-Driven
Buildup



Polymere, die „klicken“: Ein Polymerfilm wird durch die Cu^{I} -katalysierte Sharpless-Klickreaktion zwischen zwei Polymeren, die entweder eine Azid- oder eine Alkin-Gruppe tragen und gleichzeitig in einer Cu^{I} -Lösung vorliegen, erhalten (siehe Bild). Das Cu^{I} -Morphogen bildet sich durch Anlegen eines Potentials an einer Elektrode. Dieses Konzept kann auf supramolekulare, durch Koordinationskomplexe gebildete Filme erweitert werden.

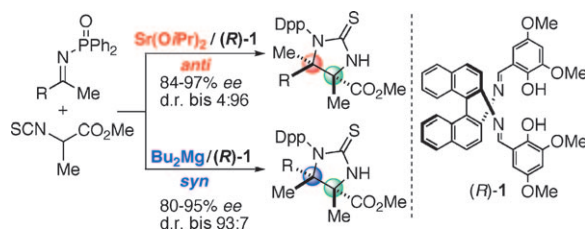
Die Plättchenstruktur macht den Unterschied: Eine bequeme Methode für die Synthese von qualitativ hochwertigen CeO_2 -Nanoplättchen mit (100)-Flächen beruht auf der Verwendung eines Mineralsaltors. Die 2D-Strukturen zeigen bessere Sauerstoffspeicherkapazitäten als dreidimensionale CeO_2 -Nanomaterialien, die durch Verbrennungs- und Hydrothermalsynthese hergestellt werden (siehe Diagramm).



CeO_2 -Nanoplättchen

D. Y. Wang, Y. J. Kang, V. Doan-Nguyen, J. Chen, R. Küngas, N. L. Wieder, K. Bakhmutsky, R. J. Gorte, C. B. Murray* 4470–4473

Synthesis and Oxygen Storage Capacity of Two-Dimensional Ceria Nanocrystals



Variabel: Sterisch gehinderte Produkte mit benachbarten tetrasubstituierten Kohlenstoffstereozentren, die nicht durch asymmetrische Hydrierung aufgebaut werden können, sind durch eine katalytische asymmetrische C-C-Verknüpfung zugänglich

(siehe Schema; Dpp = Diphenylphosphinoyl). Der Wechsel des Gruppe-2-Metallzentrums ebnet einen stereodivergenten Weg zu α,β -tetrasubstituierten α,β -Diaminoestern.

Asymmetrische Synthesen

G. Lu, T. Yoshino, H. Morimoto, S. Matsunaga,* M. Shibasaki* 4474–4477

Stereodivergent Direct Catalytic Asymmetric Mannich-Type Reactions of α -Isothiocyanato Ester with Ketimines



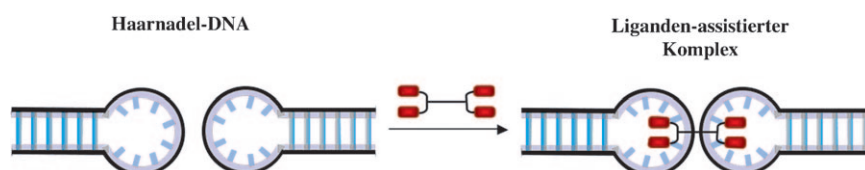
Auf Goldnanopartikeln beruht ein einfaches und allgemeines Screeningverfahren für palladiumkatalysierte Kupplungen von Aryliodiden. Die Methode wurde erfolgreich auf einige Aminierungen, α -Arylie-

lungen von Ketonen und decarboxylierende Kupplungen angewendet. Binnen weniger Minuten wurden Informationen über 96 Proben erhalten.

Kolorimetrischer Assay

E. Jung, S. Kim, Y. Kim, S. H. Seo, S. S. Lee, M. S. Han,* S. Lee* 4478–4481

A Colorimetric High-Throughput Screening Method for Palladium-Catalyzed Coupling Reactions of Aryl Iodides Using a Gold Nanoparticle-Based Iodide-Selective Probe



Voller Schleifen: Die Wechselwirkung einer Reihe von fehlpaarenden Molekülen mit Haarnadelschleifen-DNA, die eine $d(\text{CGG})_3$ -Sequenz in der Schleife enthält, wird beschrieben (siehe Bild). Native Polyacrylamid-Gelelektrophorese von Haarnadelschleifen-DNA zeigt, dass das

neu synthetisierte fehlpaarende Molekül, eine tetramere Form von *N*-Methoxycarbonyl-1,8-naphthyridin, an der Bildung eines Schleifen-Schleifen-Komplexes zwischen zwei DNA-Haarnadelschleifen beteiligt ist.

DNA-Wechselwirkungen

C. Hong, M. Hagihara, K. Nakatani* 4482–4485

Ligand-Assisted Complex Formation of Two DNA Hairpin Loops

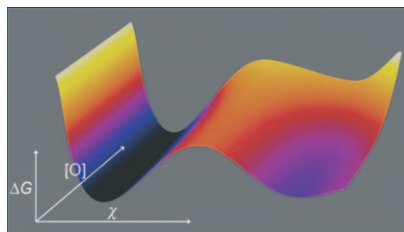


Proteinfaltung

D. Aioanei, S. Lv, I. Tessari, A. Rampioni,
L. Bubacco, H. Li, B. Samori,
M. Brucalé* _____ **4486 – 4489**



Single-Molecule-Level Evidence for the
Osmophobic Effect



Schützende Osmolyte spielen eine wesentliche Rolle dabei, die Denaturierung von Proteinen lebender Organismen unter harschen Umweltbedingungen zu verhindern. Experimentelle Hinweise sprechen für einen Mechanismus der Proteinfaltungs-Stabilisierung durch diese Moleküle, der in Einklang mit der Hypothese eines Rückgrat-basierten osmophoben Effekts ist (ΔG = freie Enthalpie, $[O]$ = Osmolytkonzentration, χ = Koordinate der Entfaltungsreaktion).

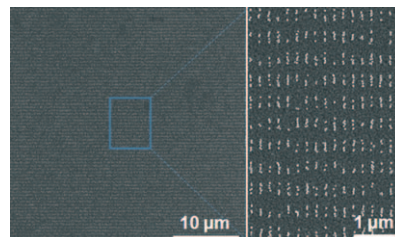
Herstellen von Nanostrukturen

Y. H. Zheng, C. H. Lalander, T. Thai,
S. Dhuey, S. Cabrini,
U. Bach* _____ **4490 – 4494**



Gutenberg-Style Printing of Self-Assembled Nanoparticle Arrays:
Electrostatic Nanoparticle Immobilization and DNA-Mediated Transfer

Druckfrisch: In Anlehnung an das Druckprinzip von Gutenberg wurde eine Technik entwickelt, die elektrostatisches Ordnen von Nanopartikeln und Kopieren von lithographisch definierten Nanostrukturen durch DNA-Moleküle nutzt (siehe Bild). Eine dichte Beladung mit Nanopartikeln sowie eine hohe Übertragungsrate für drei nacheinander folgende Druckzyklen wurden beobachtet und beweisen, dass kostengünstige Druckelemente auf Basis von Nanopartikeln hergestellt werden können.

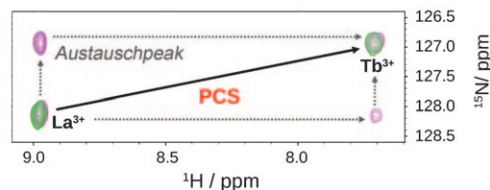
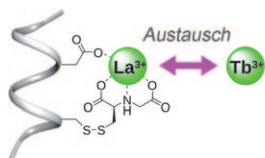


Lanthanoid-Marker

J. D. Swarbrick,* P. Ung, S. Chhabra,
B. Graham* _____ **4495 – 4498**



An Iminodiacetic Acid Based Lanthanide Binding Tag for Paramagnetic Exchange NMR Spectroscopy



Mit IDA klappt's: Die Konjugation von Iminodiessigsäure (IDA) an eine Proteinhelix erzeugt eine starre Bindungsstelle für Lanthanoide, die für die paramagnetische NMR-Spektroskopie genutzt werden kann (siehe Bild). Mit dem Marker werden Pseudokontaktverschiebungen

(PCSs) größer als 8 ppm erreicht, und der Metallaustausch ist genügend schnell für eine Signalzuordnung mittels $^{15}\text{N}_z$ -Austauschspektroskopie, sodass die vorherige Aufstellung eines Proteinmodells überflüssig wird.

Zellbildunggebung

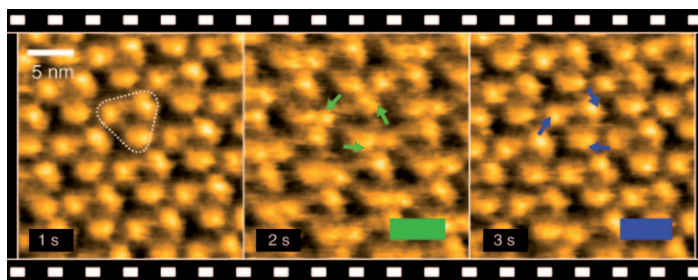
L. Yao, S. Xu* _____ **4499 – 4501**

Force-Induced Remnant Magnetization Spectroscopy for Specific Magnetic Imaging of Molecules



Molekülspezifisch ist die Bildung mithilfe des neuen im Titel genannten FIRMS-Verfahrens, bei dem die Magnetisierung von magnetischen Partikeln in Abhängigkeit einer externen Kraft gemessen wird. Weil magnetische Partikel, die

durch die Krafteinwirkung abgespalten werden, nicht zum Signal beitragen, kann die Bindungsstärke als ein spektroskopischer Parameter für die spezifische Identifizierung von Molekülen und Zellen dienen.



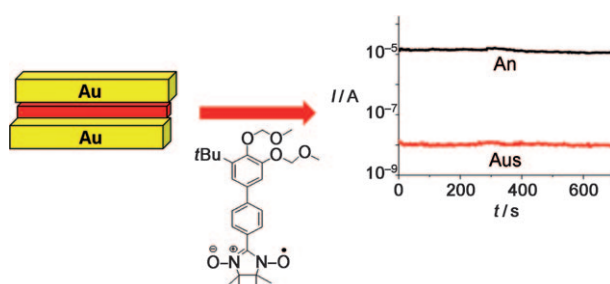
Grün und Blau: Schnelle Rasterkraftmikroskopie visualisiert lichtinduzierte Strukturänderungen einer D96N-Bacteriorhodopsin(bR)-Mutante bei abwechselnder Bestrahlung mit zwei Farben. Unter grünem Licht wird jedes bR-

Molekül vom Trimerzentrum nach außen hin verschoben. Diese aktivierte Struktur geht bei der anschließenden Bestrahlung mit blauem Licht wieder in den Grundzustand über (siehe Bild).

Echtzeit-Kraftmikroskopie

M. Shibata, T. Uchihashi, H. Yamashita, H. Kandori, T. Ando* — 4502 – 4505

Structural Changes in Bacteriorhodopsin in Response to Alternate Illumination Observed by High-Speed Atomic Force Microscopy



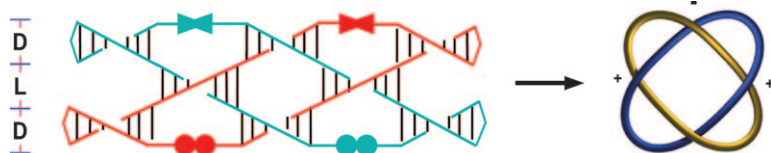
SEEP – simultane elektrochemische und Elektronenspinresonanz – belegt die Redoxaktivität einer molekularen Verbindung mit radikalischer Nitronylnitroxid-(NN)-Struktur (siehe Formel und rote

Schicht) sowie die Schaltfähigkeit zwischen deren oxidiertem und reduziertem Zustand. Ein Speicherelement nutzt diese p- und n-Eigenschaften organischer NN-Radikale.

Molekulare Elektronik

J. Lee, E. Lee, S. Kim, G. S. Bang, D. A. Shultz,* R. D. Schmidt, M. D. E. Forbes, H. Lee* — 4506 – 4510

Nitronyl Nitroxide Radicals as Organic Memory Elements with Both n- and p-Type Properties



Webmuster aus DNA: Zwei DNA-Einzelstränge mit gemischten D- und L-Nukleotiden hybridisieren zu einem verflochtenen toroidalen Knoten. 5',5'-Verknüpfungen (gefüllte Kreise) und 3',3'-Verknüpfungen

(fliegenförmige Symbole) werden benötigt, um die Strangpolarität aufrechtzuerhalten. Richtig platzierte L-Nukleotide werden benötigt, um das Webmuster zu erzielen.

DNA-Nanotechnologie

T. Ciengshin, R. Sha, N. C. Seeman* — 4511 – 4514

Automatic Molecular Weaving Prototyped by Using Single-Stranded DNA



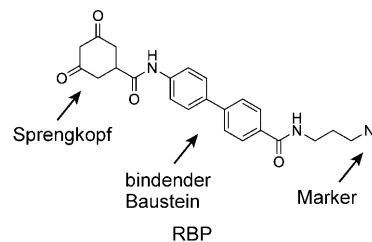
Chemoselektive Redoxsonden

S. E. Leonard, F. J. Garcia, D. S. Goodsell, K. S. Carroll* — 4515–4519



Redox-Based Probes for Protein Tyrosine Phosphatases

Drei in eins: Für den Aufbau von Redox-sondenmolekülen (RBPs), mit denen die reversible Oxidation der Protein-Tyrosinphosphatasen nachgewiesen werden kann, benötigt man einen molekularen „Sprengkopf“, der ein kovalentes Addukt mit dem oxidierten aktiven Cystein-Zentrum der PTPs bildet, einen Synthesebaustein, der den Sprengkopf zum aktiven Zentrum der PTPs führt, und einen Marker, mit dem die gekennzeichneten Proteine identifiziert, gereinigt oder direkt visualisiert werden können (siehe Bild).

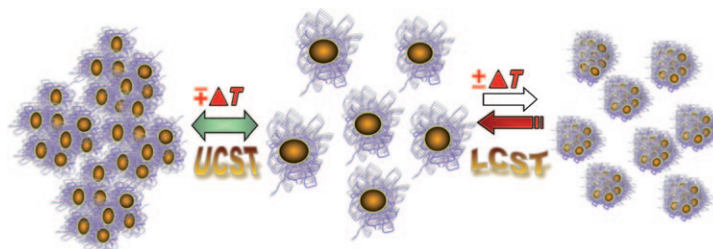


Protein-Engineering

N. K. Dutta,* M. Y. Truong, S. Mayavan, N. Roy Choudhury,* C. M. Elvin, M. Kim, R. Knott, K. M. Nairn, A. J. Hill — 4520–4523



A Genetically Engineered Protein Responsive to Multiple Stimuli



Sorgfältiges Design kann neuartige biologisch inspirierte Materialien ergeben, die ein verbessertes Ansprechverhalten zeigen. Ein gentechnisch hergestelltes, elastisches Protein hat sowohl eine untere

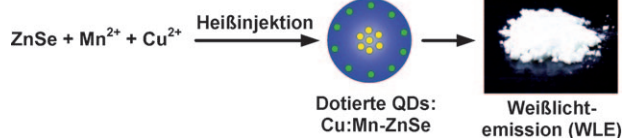
als auch eine obere kritische Entmischungstemperatur (LCST bzw. UCST, siehe Bild); sein photophysikalisches Verhalten hängt vom pH-Wert der Lösung ab.

Doppelt dotierte Nanokristalle

S. K. Panda, S. G. Hickey,* H. V. Demir, A. Eychmüller — 4524–4528



Bright White-Light Emitting Manganese and Copper Co-Doped ZnSe Quantum Dots



Doppelt dotierte Quantenpunkte (QDs) mit hoch effizienter Weißlichtemission (17%) wurden durch eine einfache Heißeinjektionsmethode synthetisiert (siehe Bild). Die Erzeugung der Weißlichtemis-

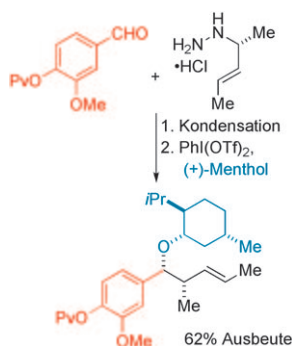
sion erforderte eine sorgfältige Anpassung der Synthesestrategie für die Codotierung des Wirtmaterials – ZnSe-QDs – mit Mn und Cu.

Synthesemethoden

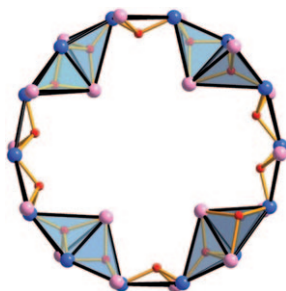
K. E. Lutz, R. J. Thomson* — 4529–4532



A Hypervalent Iodide-Initiated Fragment Coupling Cascade of *N*-Allylhydrazones



Highway zum Hydrazon: Eine durch hypervalentes Iodid ausgelöste Reaktionskaskade ermöglicht die rasche Kuppelung eines Aldehyds mit einem allylischen Hydrazid und einem Alkohol (siehe Schema). Die Reaktion liefert ein breites Spektrum funktionalisierter Ether und richtet zudem eine stereodefinierte Alkengruppe und zwei neue vicinale Stereozentren ein. Die Verwendung chiraler nichracemischer Hydrazine und Alkohole bietet einen raschen Zugang zu komplexen „naturstoffartigen“ Strukturen.



Das Doppelrad erfunden: Ein gemischt-valenter $[Mn_{32}]$ -Cluster mit einer seltenen „Doppeldecker“-Radtopologie (siehe seinen Metall-Sauerstoff-Kern: Mn^{III} blau, Mn^{II} pink, O rot) wurde entwickelt. Der Cluster ist bei weitem das kernreichste Beispiel seiner Art und zeigt einzel-molekülmagnetisches Verhalten mit der höchsten effektiven Barriere für die Magnetisierungsrelaxation ($U_{eff} \approx 44.5$ K) aller bekannten molekularen Räder.

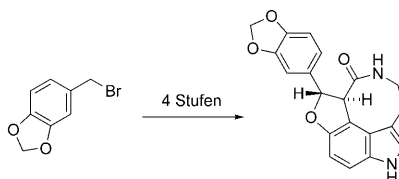
Einzelmolekülmagneten

M. Manoli, R. Inglis, M. J. Manos, V. Nastopoulos, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin,*
A. J. Tasiopoulos* _____ 4533–4536

A $[Mn_{32}]$ Double-Decker Wheel



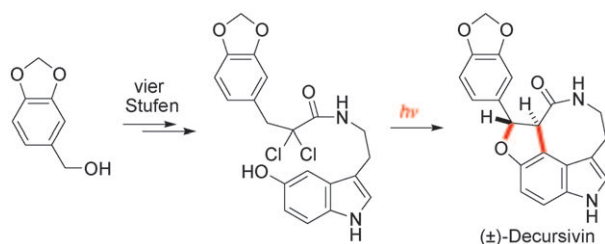
Eine vierstufige Synthese des Antimalaria-Naturstoffs Decursivin geht von kommerziell erhältlichem Piperonylbromid und Serotonin aus (siehe Schema). Eine photochemische Reaktionskaskade bestehend aus der Bildung, Umlagerung und Radikalkombination eines indolischen Radikalkations, Rearomatisierung, Eliminierung und säurekatalysiertem diastereoselektivem Ringschluss zum Dihydrofuran schließt die bemerkenswert effiziente Synthese in einem einzigen Schritt ab.



Decursivin

M. Mascal,* K. V. Modes, A. Durmus _____ 4537–4538

Concise Photochemical Synthesis of the Antimalarial Indole Alkaloid Decursivine



Decursivin

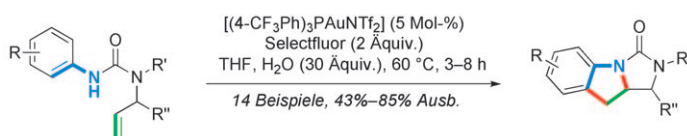
H. Qin, Z. Xu, Y. Cui, Y. Jia* 4539–4541

Total Synthesis of (±)-Decursivine and (±)-Serotobenine: A Witkop Photocyclization/Elimination/O-Michael Addition Cascade Approach



Photochemischer Schlüsselschritt: Kurze Totalsynthesen von (±)-Decursivin und (±)-Serotobenin nutzen die im Titel bezeichnete, biomimetische Reaktions-

kaskade. Die Synthese des Antimalaria-wirkstoffs (±)-Decursivin gelang in fünf Stufen ohne Einsatz von Schutzgruppen.



Stickstoffheterocyclen

G. Zhang, Y. Luo, Y. Wang, L. Zhang* _____ 4542–4546

Combining Gold(I)/Gold(III) Catalysis and C–H Functionalization: A Formal Intramolecular [3+2] Annulation towards Tricyclic Indolines and Mechanistic Studies



Goldrausch: Eine Kombination aus oxidativer Au^I/Au^{III} -Katalyse und C–H-Funktionalisierung führte zur ersten oxidativen Kupplung zwischen in situ generierten Alkylgoldreagentien und C_{sp^2} -H-Bindun-

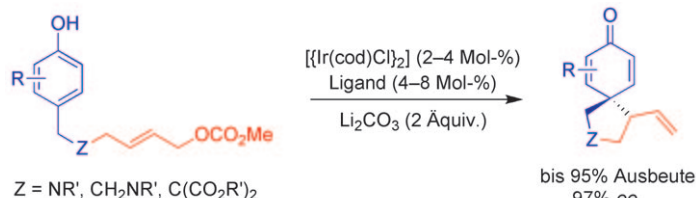
gen unter Bildung tricyclischer Indoline über eine formale [3+2]-Anellierung zwischen einer Vinylgruppe und einer Anileneinheit (siehe Schema; Tf = Trifluor-methansulfonyl).

Asymmetrische Desaromatisierung

Q.-F. Wu, W.-B. Liu, C.-X. Zhuo,
Z.-Q. Rong, K.-Y. Ye,
S.-L. You* — 4547–4550



Iridium-Catalyzed Intramolecular
Asymmetric Allylic Dearomatization of
Phenols



Ein Phosphoramidit-Ligand mit Binol-Gerüst vermittelt in Kombination mit $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ die intramolekulare asymmetrische desaromatisierende Allylierung

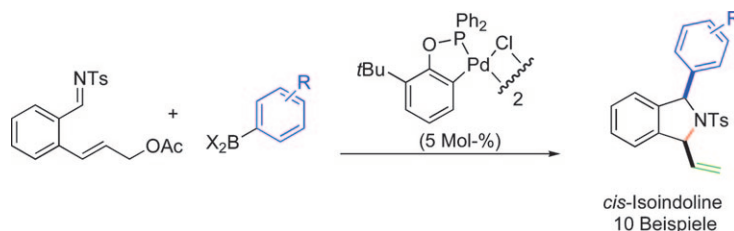
von Phenolen unter Bildung von Spirocyclohexadienon-Derivaten mit bis zu 97% ee (siehe Schema; cod = Cycloocta-1,5-dien).

Reaktionskaskaden

F. J. Williams, E. R. Jarvo* — 4551–4554



Palladium-Catalyzed Cascade Reaction for
the Synthesis of Substituted Isoindolines



Arylierung, dann Ringschluss: Eine Palladium(II)-katalysierte Reaktionsfolge führt zu diastereomerenangereicherten *cis*-1-Aryl-3-vinylisoindolinen (siehe Schema). Bei der Methode werden kommerziell

erhältliche Arenboronsäuren und Boroxine mit elektronenreichen und -armen sowie elektronisch neutralen aromatischen Gruppen eingesetzt. Ts = 4-Toluolsulfonyl.

DOI: 10.1002/ange.201102183

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, und in diesem 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.

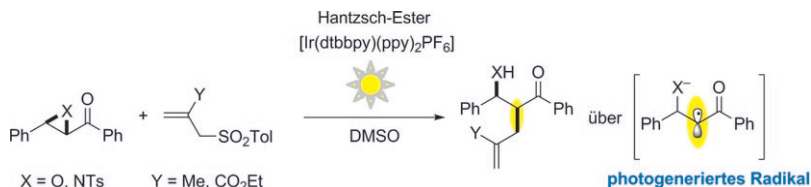
In Heft 9 des Jahres 1961 finden wir Teil III der Reihe von Übersichtartikeln über die Konstitution und Eigenschaften grenzflächenaktiver Stoffe von H. Kölbels et al. In diesem Teil geht es um die Oberflächenfilmbildung, das Netz-, Schaum- und Waschvermögen sowie die Micellbildung verschiedener organischer Sulfate und Sulfonate; durch Strukturvariation erschließen sich Zusammenhänge zwischen der Konstitution und den Eigenschaften der Tenside. In einem weiteren Übersichtsartikel fasst K. J. Vetter die Kinetik der elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff zusammen und gibt dabei einen

detaillierten Überblick über mögliche Mechanismen und Einflussgrößen der kathodischen Wasserstoffüberspannung sowie der anodischen Sauerstoffüberspannung.

In der Rubrik „Versamlungsberichte“ beschäftigt sich C. D. Nenitzescu (der Vater der wohlbekannten Nenitzescu-Indolsynthese) bei einem Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft zu Heidelberg mit den möglichen Gründen für die geringe Stabilität des Cyclobutadiens: „Meist wird angenommen, daß die Unbeständigkeit des Cyclobutadiens durch die starke Ringspannung verur-

sacht sei.“ Er schildert einige – gescheiterte – Versuche zur Herstellung dieses Vierrings und spekuliert über dessen mögliche Bildung als kurzlebiges Zwischenprodukt sowie über seinen potenziellen Diradikalcharakter. Die Synthese von Cyclobutadien sollte erst 1965 R. Pettit durch Zersetzung von Cyclobutadieneisencarbonyl gelingen, und das Konzept der Antiaromatizität – des Hauptgrundes für die Instabilität von Cyclobutadien – wurde noch später, im Jahr 1973, von R. Breslow eingeführt.

Lesen Sie mehr in Heft 9/1961



Gefangen! Epoxide und Aziridine mit Arylketonsubstituent können effizient mit Photoredoxkatalysatoren reduziert werden, die mit sichtbarem Licht arbeiten. Die erzeugten Radikale wurden mit Allylsulfonen abgefangen, wobei unter hoher

Diastereokontrolle α -verzweigte β -Hydroxy- oder β -Aminoderivate gebildet wurden (siehe Schema; dtbbpy = 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-dipyridin, ppy = 2-Phenylpyridin, Tol = Tollyl, Ts = 4-Toluolsulfonyl).

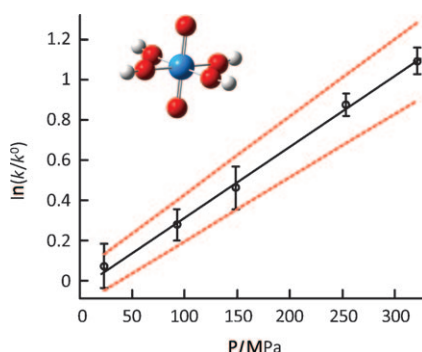
Photoredoxkatalyse

M.-H. Larraufie, R. Pellet, L. Fensterbank,*
J.-P. Goddard, E. Lacôte, M. Malacria,
C. Ollivier* 4555 – 4558

Visible-Light-Induced Photoreductive
Generation of Radicals from Epoxides and
Aziridines



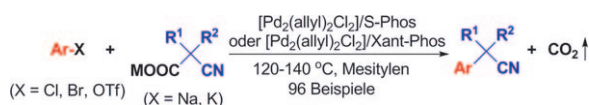
Mit Hochdruck: Für die apikalen Sauerstoffatome im $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ (aq)-Ion wurde die Druckabhängigkeit der Isotopenaustauschgeschwindigkeit bestimmt (siehe Bild). Die Ergebnisse sprechen für einen assoziativen Charakter der Reaktion.



Reaktionskinetik

S. J. Harley, C. A. Ohlin, R. L. Johnson,
A. F. Panasci, W. H. Casey* 4559 – 4561

The Pressure Dependence of Oxygen
Isotope Exchange Rates Between Solution
and Apical Oxygen Atoms on the
 $[\text{UO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ Ion



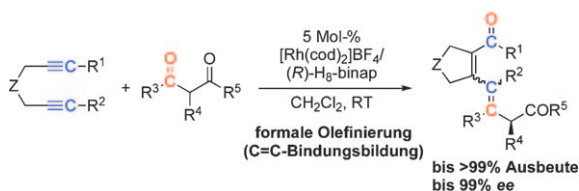
Nimm das Salz: Die palladiumkatalysierte decarboxylierende Kupplung von Cyanacetatsalzen und deren mono- und disubstituierten Derivaten mit Arylchloriden, -bromiden und -triflate (siehe Schema; S-Phos = 2-(2,6-Dimethoxybi-

phenyl)dicyclohexylphosphan), Xant-Phos = 4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-9,9-dimethylxanthen) ist ein potenziell nützlich Verfahren zur Herstellung vielfältiger α -Arylnitrile. Die Reaktion ist gut verträglich mit funktionellen Gruppen.

Kreuzkupplungen

R. Shang, D.-S. Ji, L. Chu, Y. Fu,
L. Liu* 4562 – 4566

Synthesis of α -Aryl Nitriles through
Palladium-Catalyzed Decarboxylative
Coupling of Cyanoacetate Salts with Aryl
Halides and Triflates



Ein kationischer Rhodium(I)-Komplex katalysiert die Titelreaktion von 1,6-Diinen als [2+2+2]-Cycloaddition und anschließende elektrocyclische Ringöffnung (siehe Schema; cod = 1,5-Cyclooctadien, H₈-binap = 2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-

5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-binaphthyl). Die asymmetrische intramolekulare [2+2+2]-Cycloaddition zwischen 1,3-Dicarbonylverbindungen und 1,6-Eninen gelang ebenfalls.

Asymmetrische Katalyse

T. Suda, K. Noguchi,
K. Tanaka* 4567 – 4571

Rhodium-Catalyzed Asymmetric Formal
Olefination or Cycloaddition: 1,3-
Dicarbonyl Compounds Reacting with
1,6-Diynes or 1,6-Enynes



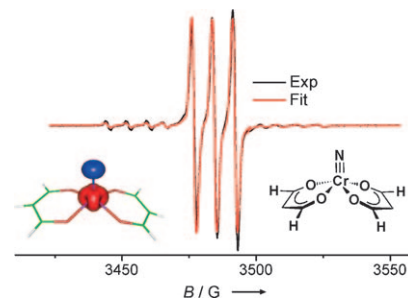
EPR-Spektroskopie

J. Bendix,* C. Anthon,
M. Schau-Magnussen,
T. Brock-Nannestad, J. Vibenholt,
M. Rehman, S. P. A. Sauer – **4572–4575**



Heterobimetallic Nitride Complexes
from Terminal Chromium(V) Nitride
Complexes: Hyperfine Coupling
Increases with Distance

Länger und trotzdem stärker: Terminale Chrom(V)-Nitridkomplexe (siehe Bild) bilden mit niedervalenten Komplexen der Platin-Metalle sowie mit Hauptgruppen-Lewis-Säuren nitridverbrückte Systeme. Die Simulation von experimentellen EPR-Datensätzen zeigt, dass die Superhyperfineinstruktur des Chrom(V)-Zentrums mit dem ^{14}N -Kernspin sich ungefähr verdoppelt, wenn sich eine Cr-N-Brücke bildet. Dieser Effekt existiert auch in Berechnungen, in denen die Cr-N-Bindung hypothetisch verlängert wird.



Ligandenbasierte Reaktivität

M. R. Crimmin, R. G. Bergman,*
F. D. Toste* – **4576–4579**



Synthesis of $[\text{RuCl}_2(\text{NO})_2(\text{THF})]$ and its
Double C–N Bond-Forming Reactions
with Alkenes



Alkene gezähmt: Die Synthese des Nitrosylkomplexes $[\text{RuCl}_2(\text{NO})_2(\text{THF})]$ wurde durch die Reaktion von $[(\text{Cymol})\text{RuCl}_2]_2$ mit NO in THF erreicht. In Gegenwart

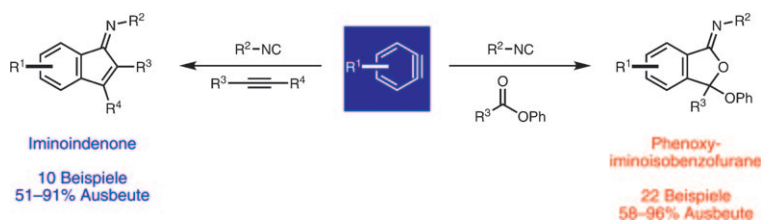
eines chelatisierenden L_2 -Liganden bindet $[\text{RuCl}_2(\text{NO})_2(\text{THF})]$ Alkene an die Nitrosyl-Stickstoffatome (siehe Schema).

Mehrkomponentenreaktionen

K. M. Allan, C. D. Gilmore,
B. M. Stoltz* – **4580–4583**



Benzannulated Bicycles by Three-
Component Aryne Reactions



Dreier-Krone: Zwei Arten von Dreikomponentenkupplungen zwischen Arinen, Isocyaniden und entweder aktivierten Alkinen oder Phenylestern liefern ungewöhnliche Iminoindenone oder Phenoxy-iminoisobenzofurane (siehe Schema),

wobei letztere durch direkte Hydrolyse in Ketobenzamide überführt werden können. Der Nutzen dieser Verbindungen wird anhand einer schnellen Synthese von substituierten Dibenzozetocaprolactamen demonstriert.

Hydroformylierung

M. Jakuttis, A. Schönweiz, S. Werner,
R. Franke, K.-D. Wiese, M. Haumann,*
P. Wasserscheid* – **4584–4588**

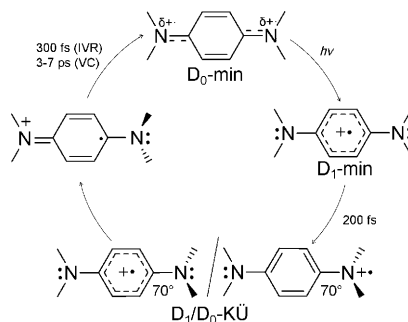


Rhodium-Phosphit-SILP-Katalysatoren für
die hochselektive Hydroformylierung von
gemischten C_4 -Strömen



Ein besonders aktiver, hochselektiver Diphosphitligand ermöglicht die Titelreaktion unter Bildung linearen n -Pentanal durch eine Kombination von Isomerisierung und Hydroformylierung. Wird der Wassergehalt des C_4 -Substrats verringert, um die Bildung von sauren Abbauprodukten zu unterbinden, lässt sich die Standzeit des SILP-Katalysators auf > 800 h ausdehnen. Ex-situ-NMR-Analysen bestätigen die Langzeitstabilität des Katalysators. Die Gefäße 1–4 enthalten typische SILP-Katalysatoren.

Die Fluoreszenzlebensdauer des Radikal-kations von Wursters Blau verringert sich von 260 ps bei 82 K auf 200 fs bei Raumtemperatur. Rechnungen weisen auf die Existenz einer kleinen Barriere zwischen dem Minimum des angeregten Zustandes (D_1 -min) und einer konischen Überschneidung (KÜ) hin, die ihn mit dem Grundzustand verbindet. Diese Überschneidung wird binnen 200 fs durch eine Torsion der C-N-Bindung erreicht.



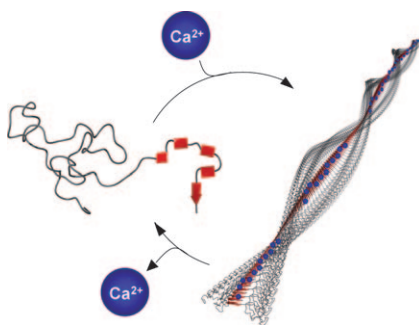
Ultraschnelle Prozesse

J. Grilj, E. N. Laricheva, M. Olivucci,*
E. Vauthey* — 4589 – 4591

Fluoreszenz von Radikationen in flüssiger Phase: der Fall Wursters Blau



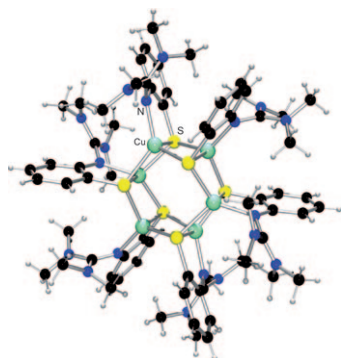
Durch einen biomimetischen Ansatz, die inter- und intramolekularen Coulomb-Wechselwirkungen von Peptiden zu modulieren, lässt sich die Selbstorganisation von Peptid-Polymer-Konjugaten steuern. Bei Zusatz von Calciumionen werden Ladungen des Peptids abgeschirmt und hierarchische Strukturen gebildet. Weil diese Sekundärstrukturen durch die Senkung der Ca^{2+} -Konzentration mithilfe kompetitiver Ca^{2+} -Binder wieder abgebaut werden können, resultiert ein reversibler Schaltmechanismus für die Selbstorganisation von Biokonjugaten.



Selbstorganisation von Biokonjugaten

R. I. Kühnle, H. G. Börner* — 4592 – 4595

Calciumionen als Schalter zur reversiblen Steuerung der Sekundär- und Quartärstrukturen in Biokonjugaten

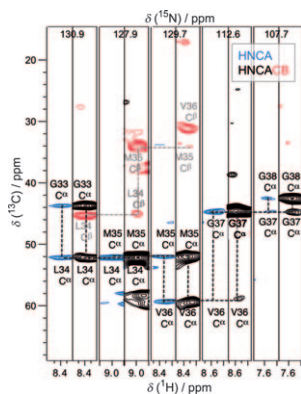


Ein redoxaktiver gemischvalenter Kupfer-Thiolat-Komplex entsteht bei der Reaktion von $[Cu(MeCN)_4]PF_6$ mit einem CPh_3 -Thioether durch ein Zusammenwirken von homo- und heterolytischer Spaltung der S- CPh_3 -Bindung. Die Metallatome in dem sechskernigen Kupfer-Schwefel-Cluster (siehe Bild) haben im oxidierten Zustand dieselbe mittlere Oxidationsstufe wie im zweikernigen Kupfer-Thiolat-Zentrum (Cu_A) von Cytochrom-c-Oxidase und N_2O -Reduktase.

Kupfer-Schwefel-Cluster

A. Neuba, U. Flörke, W. Meyer-Klaucke, M. Salomone-Stagni, E. Bill, E. Bothe, P. Höfer, G. Henkel* — 4596 – 4600

Die dreikernigen Kupfer(I)-Thiolat-Komplexe $[Cu_3(NGuaS)_3]^{0/1+}$ und ihre dimeren Varianten $[Cu_6(NGuaS)_6]^{1+/2+/3+}$ mit biomimetischen Redox Eigenschaften



Die strukturelle Charakterisierung von unlöslichen Proteinen stützt sich auf Festkörper-NMR-Spektroskopie. Versuche mit Perdeuterierung und partiellem Rückaustausch, wie sie schon für kristalline Modellproteine vorgeschlagen wurden, erwiesen sich nun auch als vorteilhaft zur Detektion von Protonen in heterogenen Systemen wie Fibrillen, die aus dem Alzheimer'schen β -Amyloidpeptid A β 40 gebildet werden, das β -Fass-Membranprotein OmpG und das α -helicale Membranprotein Bakteriorhodopsin.

Proteinanalytik

R. Linser, M. Dasari, M. Hiller, V. Higman, U. Fink, J.-M. Lopez del Amo, S. Markovic, L. Handel, B. Kessler, P. Schmieder, D. Oesterhelt, H. Oschkinat,*
B. Reif* — 4601 – 4605

Festkörper-NMR-Spektroskopie mit Protonendetektion an fibrillären Proteinen und Membranproteinen



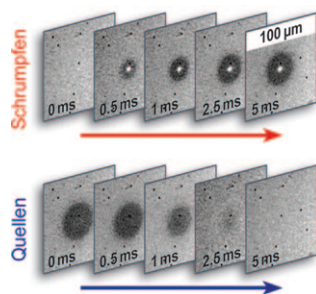


Stroboskopische Lasertechnik

C. Amiri Naini, S. Franzka, S. Frost,
M. Ulbricht, N. Hartmann* **4606–4609**



Untersuchungen zur intrinsischen
Schaltkinetik ultradünner
thermoresponsiver Polymerbürsten



Laserstimulierte Polymerbürsten: Die temperaturabhängige Schaltkinetik von oberflächengebundenen thermoresponsiven Polymerbürsten wurde durch ein stroboskopisches Mikromanipulations-/ Mikrocharakterisierungsverfahren zur Echtzeitmessung untersucht (siehe Bild). Intrinsische Schaltzeiten liegen im Mikro- und Millisekundenbereich; diese Ergebnisse könnten zur Herstellung nanodimensionierter Aktuatoren und Sensoren mit bisher unerreichtem Ansprechverhalten führen.



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



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



Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access)

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 **4344–4346**

Vorschau **4611**

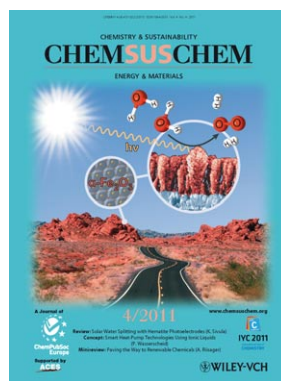
Weitere Informationen zu:



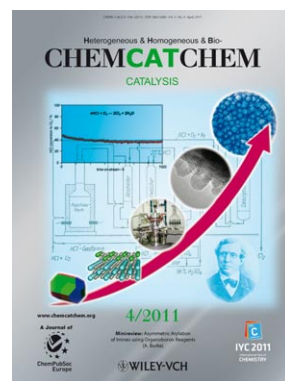
www.chemasianj.org



www.chemmedchem.org



www.chemsuschem.org



www.chemcatchem.org