



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

T. Lewis, M. Faubel, B. Winter, J. C. Hemminger*

CO₂ Capture in an Aqueous Solution of an Amine: Role of the Solution Interface

Y. H. Kim, S. Banta*

Complete Oxidation of Methanol in an Enzymatic Biofuel Cell by a Self-Assembling Hydrogel Created from Three Modified Dehydrogenases

L. Furst, J. M. R. Narayanan, C. R. J. Stephenson*

Total Synthesis of (+)-Gliocladin C Enabled by Visible-Light Photoredox Catalysis

Y. Kitagawa, H. Segawa, K. Ishii*

Magnetochiral Dichroism of Organic Compounds

P. Höhn,* F. Jach, B. Karabiyik, S. Agrestini, F. R. Wagner, M. Ruck, L. H. Tjeng, R. Kniep*

Highly Reduced Cobaltates Sr₃[Co(CN)₃] and Ba₃[Co(CN)₃]: Crystal Structure, Chemical Bonding, and Conceptual Considerations

C.-Y. Chang, C.-E. Wu, S.-Y. Chen, C. Cui, Y.-J. Cheng, C.-S. Hsu,* Y.-L. Wang,* Y. Li

Enhanced Performance and Stability of a Polymer Solar Cell by Incorporating Vertically Aligned, Cross-Linked Fullerene Nanorods

P. G. Bomben, T. J. Gordon, E. Schott, C. P. Berlinguette*

A Trisheteroleptic Cyclometalated Ru^{II} Sensitizer that Enables High-Power Output in a Dye-Sensitized Solar Cell

L. P. Hansen, Q. M. Ramasse, C. Kisielowski, M. Brorson, E. Johnson, H. Topsøe, S. Helveg*

Atomic-Scale Edge Structures on Industrial MoS₂ Nanocatalysts

J. Huber, B. Scheinhardt, T. Geldhauser, J. Boneberg, S. Mecking*
Laser-Interference Patterning of Polymerization Catalysts

S. Bernhardt, G. Manolikakes, T. Kunz, P. Knochel*

Darstellung von festen salzstabilisierten Organozinkreagentien — Anwendung in Kreuzkupplungen und Additionen an Carbonyle



„Mein Lieblingsort auf der Welt ist dort wo meine Freunde und meine Familie sind.“

Sollte ich im Lotto gewinnen, würde ich jährliche Chemiesymposien an der UT Austin abhalten und sie mit hervorragendem texanischem Barbecue catern lassen! ...“

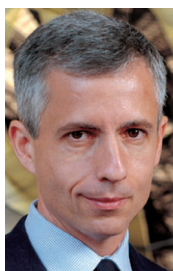
Dies und mehr von und über Michael J. Krische finden Sie auf Seite 8942.

Autoren-Profil

Michael J. Krische _____ 8942



P. Bäuerle



E. N. Jacobsen



K. Tanino



G. A. Somorjai

Nachrichten

Nozoe-Gedächtnisvorlesung:

P. Bäuerle _____ 8943

Nagoya-Goldmedaille:

E. N. Jacobsen _____ 8943

Nagoya-Silbermedaille:

K. Tanino _____ 8943

Eni-Preis: G. A. Somorjai _____ 8943

Bücher

The Art of Process Chemistry

Nobuyoshi Yasuda

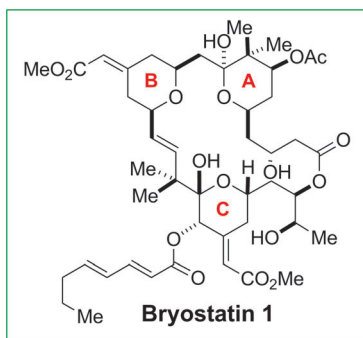
rezensiert von H.-J. Federsel _____ 8944

Highlights

Totalsynthese

S. Manaviazar, K. J. Hale* — 8948–8951

Totalsynthese von Bryostatin 1: eine kurze Route



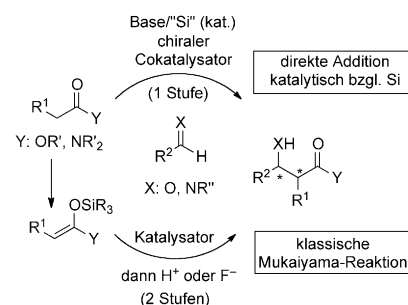
Ein chemisches Vermächtnis: Nach langer Entwicklungszeit gelang es Keck und Mitarbeitern kürzlich, eine kurze und effiziente Totalsynthese des komplexen Naturstoffs Bryostatin 1 (siehe Struktur) zu realisieren. Die Schlüsselschritte der Synthese werden vorgestellt, ebenso wie einige herausragende neue Reaktionen, die im Verlauf des Projekts eingeführt wurden.

Katalytische Prozesse

J. M. García, M. Oiarbide, C. Palomo* — 8952–8954

Direkte Mukaiyama-Reaktionen mit Silicium-Katalysatoren

Ohne Umwege: Die direkte Erzeugung von Enolatkatalysatoren aus nichtaktivierten Carbonsäurederivaten ebnet neue Wege zu Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen (siehe Schema). Jüngste Arbeiten zeigen das Potenzial von Siliciumkatalysatoren oder -promotoren in diesem Zusammenhang. Dies wird am besten anhand einer Mannich-Reaktion einfacher Amide veranschaulicht.



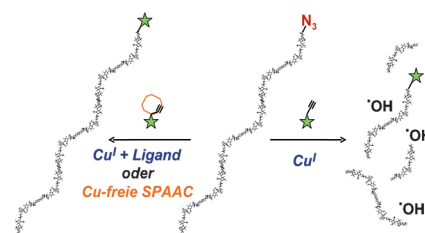
Kurzaufsätze

Klick-Reaktionen an Biomakromolekülen

E. Lallana, R. Riguera, E. Fernandez-Megja* — 8956–8966

Zuverlässige und effiziente Konjugation von Biomolekülen über Huisgen-Azid-Alkin-Cycloadditionen

Schonend und effizient: Die Cu^I-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition ist ein zuverlässiges und leicht ausführbares Kupplungsverfahren, der Cu-Katalysator ist aber nicht uneingeschränkt mit Proteinen, Nucleinsäuren und Polysacchariden verträglich. Varianten mit Cu^I stabilisierenden Liganden und die Cu-freie ringspannungsvermittelte SPAAC führen aber effizient zu den gewünschten Bio-konjugaten und vermeiden Abbau-prozesse.



Aufsätze

Staudinger-Ligation

S. S. van Berkel, M. B. van Eldijk, J. C. M. van Hest* — 8968–8989

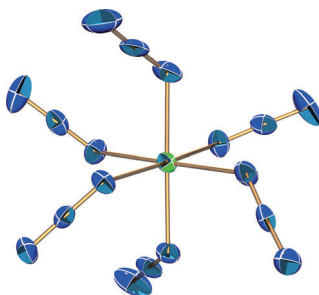
Staudinger-Ligation als Methode zur Biokonjugation



Phosphor und Azid zeigen eine große Affinität zueinander. Diese Entdeckung führte zur Entwicklung verschiedener phosphorhaltiger Biokonjugations-Sonden. Gegenwärtig werden die spurlosen, nichtspurlosen und Phosphit-Staudinger-Ligationssonden am häufigsten eingesetzt. In diesem Aufsatz wird der aktuelle Stand ihrer Verwendung in den Lebens- und Materialwissenschaften zusammengefasst.

Zuschriften

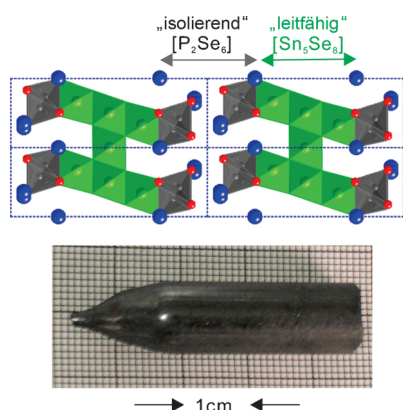
Hochexplosiv: Ausgehend von entsprechenden Fluoriden und SO_2 als Lösungsmittel erhält man reine Triazide $\text{M}(\text{N}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$), womit die Existenz von Thalliumtriazid klar belegt ist. In CH_3CN werden die neuen Donor-Akzeptor-Addukte $\text{M}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ erhalten. Die Reaktion der Triazide mit Tetraphenylphosphoniumazid in CH_3CN ergibt ausschließlich die neuartigen Anionen $[\text{Ga}(\text{N}_3)_5]^{2-}$, $[\text{In}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ und $[\text{Tl}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ (siehe Bild; M grün, N blau).



Polyazide

R. Haiges,* J. A. Boatz, J. M. Williams, K. O. Christe* — 8990 – 8995

Preparation and Characterization of the Binary Group 13 Azides $\text{M}(\text{N}_3)_3$ and $\text{M}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$), $[\text{Ga}(\text{N}_3)_5]^{2-}$, and $[\text{M}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ ($\text{M} = \text{In}, \text{Tl}$)



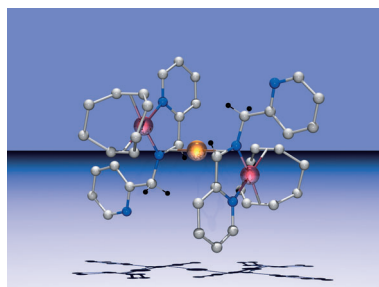
Zwei Selenide wohnen, ach! in diesem Stoff: Die valenzpräzise Verbindung $\text{Rb}_4\text{Sn}_5\text{P}_4\text{Se}_{20}$ (siehe Bild; Rb blau, Sn grün, P schwarz, Se rot), das erste metallische Selenophosphat, stellt eine neue Hybridstruktur aus „leitfähigen“ $[\text{Sn}_5\text{Se}_8]$ -Schichten und „isolierenden“ $[\text{P}_2\text{Se}_6]$ -Liganden dar. Es hat die höchste elektrische Leitfähigkeit aller Chalkophosphate bei einer extrem niedrigen Wärmeleitfähigkeit von $0.44 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei Raumtemperatur.

Leitfähige Schichtverbindungen

I. Chung, K. Biswas, J.-H. Song, J. Androulakis, K. Chondroudis, K. M. Paraskevopoulos, A. J. Freeman, M. G. Kanatzidis* — 8996 – 9000

$\text{Rb}_4\text{Sn}_5\text{P}_4\text{Se}_{20}$: A Semimetallic Selenophosphate

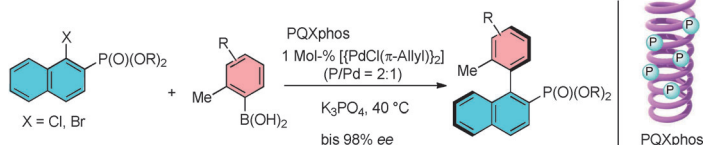
Schuldig der Anklage, so lautet das Urteil für den anionischen Iridium-Komplex $[\text{Ir}(\text{bpa}-2\text{H})(\text{cod})]^-$ in Reaktionen mit Palladium(II)-Verbindungen. Der Transfer von zwei Elektronen vom Ir-Komplex zu Pd ermöglicht die einfache Herstellung von zwei- und dreikernigen π -Imin-kordinierten Pd^0 -Verbindungen wie $[\{\text{Ir}(\text{PyCH}_2\text{NCHPy})(\text{cod})\}_2\text{Pd}]$ (siehe Bild; C weiß, Ir rot, N blau, Pd gelb). bpa-2H: doppelt deprotoniertes *N,N*-Bis(2-picolyl)amin (bpa); cod: 1,5-Cyclooctadien.



„Nichtunschuldige“ Liganden

C. Tejel,* L. Asensio, M. P. del Río, B. de Bruin, J. A. López, M. A. Ciriano — 9001 – 9005

Developing Synthetic Approaches with Non-Innocent Metalloligands: Easy Access to Ir^I/Pd^0 and $\text{Ir}^I/\text{Pd}^0/\text{Ir}^I$ Cores



Katalytische Spirale: In Gegenwart helical-chiraler Polychinoxalin-basierter Phosphane (PQQphos) mit hohem Molekulargewicht gelingen hoch enantioselektive

Suzuki-Miyaura-Kupplungen von 1-Brom-2-naphthalinphosphonsäureestern mit *o*-Methylphenylboronsäuren.

Asymmetrische Synthese

T. Yamamoto, Y. Akai, Y. Nagata, M. Sugimoto* — 9006 – 9009

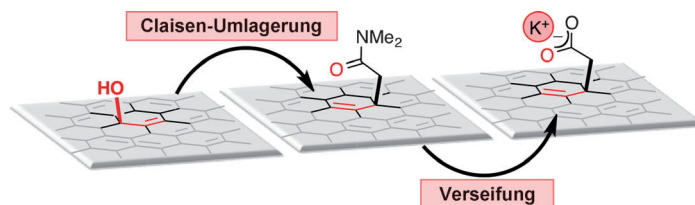
Highly Enantioselective Synthesis of Axially Chiral Biarylphosphonates: Asymmetric Suzuki-Miyaura Coupling Using High-Molecular-Weight, Helically Chiral Polyquinoxaline-Based Phosphines

Graphen

W. R. Collins, W. Lewandowski,
E. Schmois, J. Walsh,
T. M. Swager* — 9010–9014



Claisen Rearrangement of Graphite
Oxide: A Route to Covalently
Functionalized Graphenes



Die Allylkoholfunktion in der Basalebene von Graphitoxid (GO) lässt sich durch eine sigmatrope Eschenmoser-Claisen-Umlagerung unter Verwendung von *N,N*-Dimethylacetamid in *N,N*-Dimethylamidgruppen umwandeln. Eine

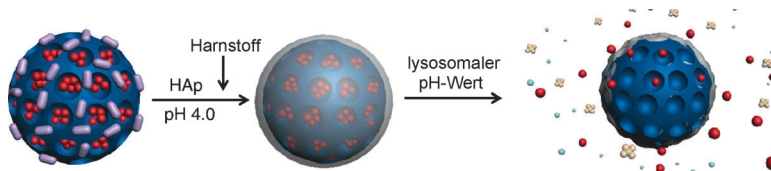
anschließende Verseifung dieser Gruppen ergibt die Carbonsäuren (siehe Bild), die bei Deprotonierung die Graphenblätter in einer wässrigen Umgebung elektrostatisch stabilisieren.

Wirkstoff-Transport

H. P. Rim, K. H. Min, H. J. Lee,
S. Y. Jeong,* S. C. Lee* — 9015–9019



pH-Tunable Calcium Phosphate Covered
Mesoporous Silica Nanocontainers for
Intracellular Controlled Release of Guest
Drugs



Die Hüllen fallen gelassen: Ein pH-responsives, mesoporöses Siliciumoxid-Nanopartikel mit einer Hülle aus porenblockierendem Calciumphosphat (CaP) wurde durch enzymvermittelte Oberflächenmineralisation unter milden Bedin-

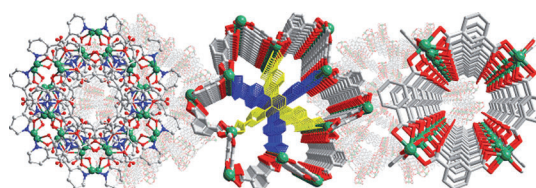
gungen hergestellt. Wird das Partikel zellulären lysosomalen pH-Werten ausgesetzt, löst sich der CaP-Porenblocker auf, und ein in den Poren eingelagerter Antitumorwirkstoff kann freigesetzt werden (siehe Bild; HAp = Hydroxyapatit).

Metall-organische Gerüste

S.-T. Zheng, J. J. Bu, T. Wu, C. Chou,
P. Feng,* X. Bu* — 9020–9024

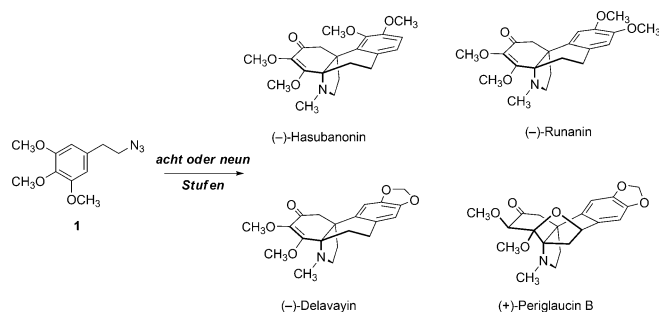


Porous Indium–Organic Frameworks and
Systematization of Structural Building
Blocks



Indium-Bausteine: Die Entdeckung eines dimeren und eines supertrimeren Indiumclusters in fünf porösen Indium-organischen Gerüsten offenbart ein System hinter Indium-Bausteinen und ihrer Kooperation und Konkurrenz bei der

Kristallisation chiraler und achiraler poröser Strukturen. Eines dieser Materialien enthält das kleinstmögliche organische Kation zum Ladungsausgleich und verfügt über eine sehr große Langmuir-Oberfläche.



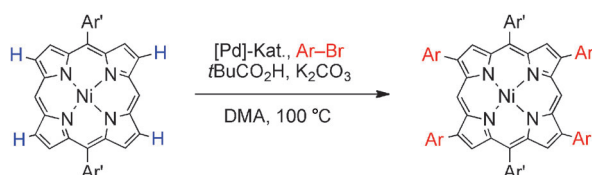
Maximierte Divergenz: Die im Schema gezeigten Hasubanan-Alkaloide wurden in acht oder neun Stufen aus dem Arylazid **1** synthetisiert. Dabei wurde die Nütz-

lichkeit von 5-Trimethylsilylcyclopentadien als einfach zu entfernendes, stabilisierendes Stereokontrollelement demonstriert.

Naturstoffsynthese

S. B. Herzon,* N. A. Calandra,
S. M. King 9025 – 9028

Efficient Entry to the Hasubanan Alkaloids: First Enantioselective Total Syntheses of (–)-Hasubanonine, (–)-Runanine, (–)-Delavayine, and (+)-Periglaucin B



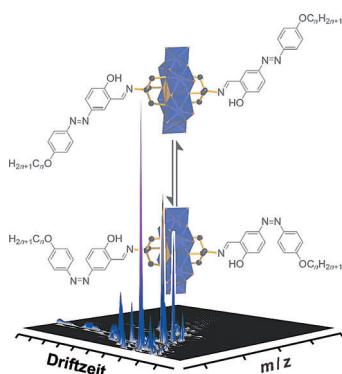
Vier auf einen Streich: Mit einem System aus Kaliumcarbonat, Pivalinsäure und einem Palladiumkatalysator können Porphyrine direkt mit Arylbromiden aryliert werden, und das mit ausgezeichneter β -Selektivität und ohne Porphyrin-Präfunk-

tionalisierung (siehe Schema; $\text{Ar}' = 3,5\text{-tBu}_2\text{C}_6\text{H}_3$). Damit handelt es sich um eine äußerst effiziente Methode, schnell eine Reihe neuer β -arylierter Porphyrine zu erhalten.

Porphyrinoide

Y. Kawamata, S. Tokuji, H. Yorimitsu,*
A. Osuka* 9029 – 9032

Palladium-Catalyzed β -Selective Direct Arylation of Porphyrins

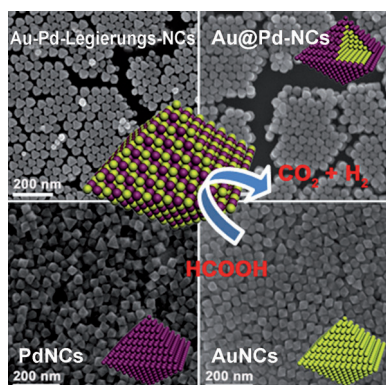


Ionenmobilitäts-Massenspektrometrie wird als neue Analysetechnik für Polyoxometallate erprobt und zur Unterscheidung photoschaltbarer Isomere von organisch-anorganischen Hybridverbindungen eingesetzt.

Massenspektrometrie

J. Thiel, D. Yang, M. H. Rosnes, X. Liu,
C. Yvon, S. E. Kelly, Y.-F. Song,* D.-L. Long,
L. Cronin* 9033 – 9037

Observing the Hierarchical Self-Assembly and Architectural Bistability of Hybrid Molecular Metal Oxides Using Ion-Mobility Mass Spectrometry



Die Mischung macht's: Au-Pd-Legierungs-, Au@Pd-Kern-Schale-, Pd- und Au-Nanokristalle (NCs) mit identischer Oktaederform und ähnlicher Größe wurden hergestellt, um speziell die Auswirkung der Atomverteilung auf die Leistungsfähigkeit von NC-Katalysatoren zu studieren. Für die Oxidation von Ameisensäure wurde eine starke Abhängigkeit der Aktivitäten und Stabilitäten dieser NCs gefunden: Au-Pd (Legierung) > Au@Pd (Kern-Schale) > Pd > Au.

Nanokristallkatalysatoren

J. W. Hong, D. Kim, Y. W. Lee, M. Kim,
S. W. Kang, S. W. Han* 9038 – 9042

Atomic-Distribution-Dependent Electrocatalytic Activity of Au-Pd Bimetallic Nanocrystals

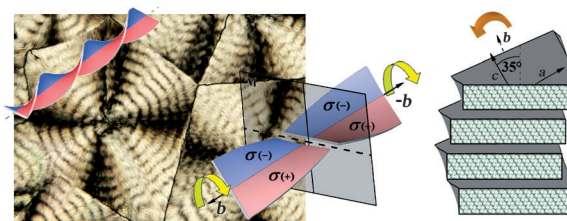


Kristallisation

M. Rosenthal, G. Bar, M. Burghammer,
D. A. Ivanov* 9043–9047



On the Nature of Chirality Imparted to Achiral Polymers by the Crystallization Process



Verdrehte Kristalle: Achirale Polymere können beim Kristallisieren chirale kristalline Lamellen wie rechts- und linksgängige Helicoide bilden. Der Chiralitätsparameter, der durch die Kristallisation vermittelt wird, ist die Verkippung bezüg-

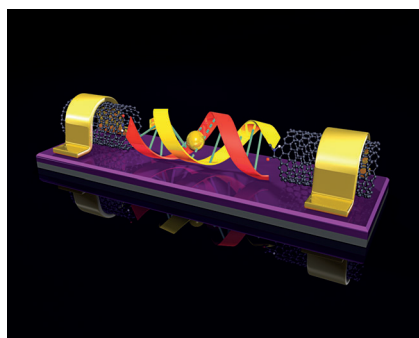
lich der Lamellen-Normalen. Lamellen, deren kristalline Hauptzweige von der Normalen zur Basalebene nach rechts kippen, bilden demnach rechtsgängige Helicoide und umgekehrt.

Elektrische Leitfähigkeit

S. Liu, G. H. Clever, Y. Takezawa,
M. Kaneko, K. Tanaka, X. Guo,*
M. Shionoya* 9048–9052



Direct Conductance Measurement of Individual Metallo-DNA Duplexes within Single-Molecule Break Junctions



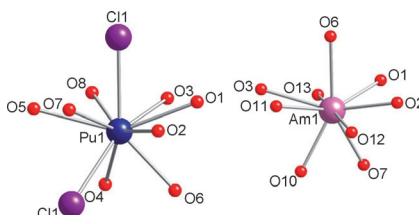
Brücken schlagen: Die elektrische Leitfähigkeit einzelner die Lücke zwischen zwei Kohlenstoffnanoröhren überbrückender Metallo-DNA-Duplexe kann gemessen und durch den Einbau von Cu^{2+} -Ionen (gelbe Kugel im Bild) geschaltet werden. Diese Ergebnisse bilden die Grundlage für Studien an der Schnittstelle zwischen molekularen Nanobauteilen und biologischen Systemen.

Actinoide

M. J. Polinski, S. Wang, E. V. Alekseev,
W. Depmeier,
T. E. Albrecht-Schmitt* 9053–9056



Bonding Changes in Plutonium(III) and Americium(III) Borates



Eine Frage der Größe: Drastische Unterschiede in der Reaktivität von Pu^{III} - und Am^{III} -Zentren treten in geschmolzener Borsäure auf. Die resultierenden Komplexe haben unterschiedliche Liganden in der inneren Koordinationssphäre und sind durch unterschiedliche Koordinationsumgebungen gekennzeichnet (siehe $\text{Pu}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2\text{Cl}]$ und $\text{Am}[\text{B}_9\text{O}_{13}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Bild).

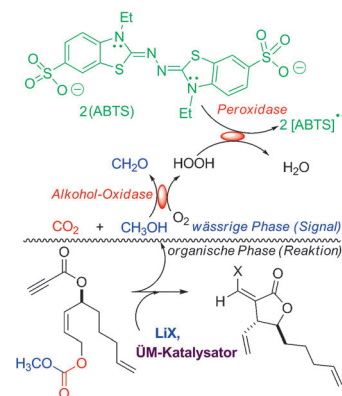
Synthesemethoden

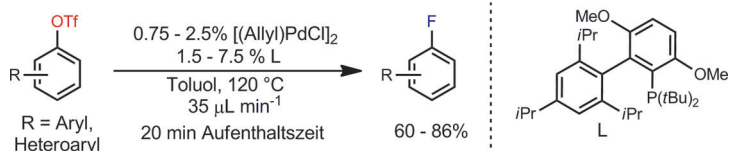
J. A. Friest, S. Broussy, W. J. Chung,
D. B. Berkowitz* 9057–9061



Combinatorial Catalysis Employing a Visible Enzymatic Beacon in Real Time: Synthetically Versatile (Pseudo)Halometalation/Carbocyclizations

Großangelegte Suchaktion: Ein kombinatorisches Katalyse-Screening auf der Basis von Alkohol-Oxidase und Peroxidase liefert Signale im sichtbaren Bereich und in Echtzeit. Ein gezieltes Hochdurchsatz-Screening offenbarte eine Brommetallierungs-Carbocyclisierungs-Route zu bicyclischen Terpenoid-Gerüsten und eine Thiocyanpalladierung-Carbocyclisierung zur einfachen Einführung von Vinylthiocyanaten.





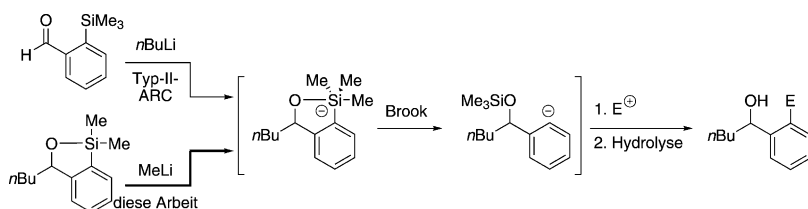
Ein Strömungsprozess für Pd-katalysierte C-F-Bindungen wird beschrieben. Ein Festbettmikroreaktor ermöglicht es, große Mengen an unlöslichem CsF zu handhaben – bei präziser Kontrolle der Reaktionszeiten, effizientem Mischver-

halten und der Möglichkeit zur sicheren Anwendung hoher Temperaturen und Drücke. Eine Vielzahl von Aryltriflaten, einschließlich Heteroarylen, wurde in kurzen Reaktionszeiten in Arylfluoride überführt (siehe Schema).

Fluorierung im Strömungsreaktor

T. Noël, T. J. Maimone,
S. L. Buchwald* 9062 – 9065

Accelerating Palladium-Catalyzed C–F Bond Formation: Use of a Microflow Packed-Bed Reactor



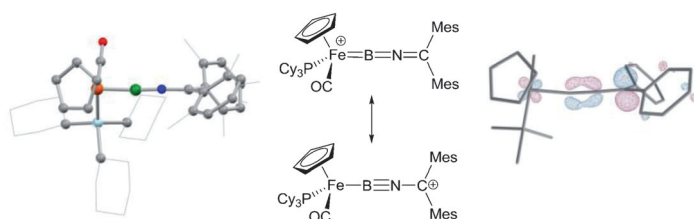
Ausgesprochen verschieden: Zwei 1-Oxa-2-silacyclopentene und ein gesättigtes Analogon bieten einen grundlegend neuartigen Zugang zur Typ-II-Anionen-Relais-Chemie (ARC). Ähnlich wie in früheren

Studien, aber entgegen der anfänglichen Hypothese, sind Additive für die Brook-Umlagerung (Hexamethylphosphoramid und CuI) erforderlich, um Si-Wanderung und Anioneneinfang zu vermitteln.

Synthesemethoden

A. B. Smith, III,* R. Tong, W.-S. Kim,
W. A. Maio 9066 – 9069

Anion Relay Chemistry: Access to the Type II ARC Reaction Manifold through a Fundamentally Different Reaction Pathway Exploiting 1-Oxa-2-silacyclopentanes and Related Congeners



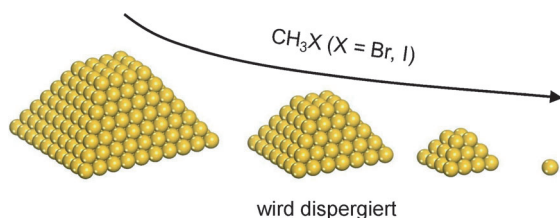
α kontra γ: Der Komplex [CpFe(CO)-(PCy₃)₃(BNCMe₂)]⁺, der durch Halogenid-Abstraktion synthetisiert wurde, ist das erste Beispiel eines BN-Allenylidenanalogons und weist ein ungesättigtes MBNC-π-System auf. Obwohl DFT-Rech-

nungen eine deutliche LUMO-Amplitude an der γ-Position (Kohlenstoff) zeigen (siehe Bild), greifen Nucleophile bevorzugt am sterisch weniger gehinderten α-Zentrum (Bor) an.

Borliganden

J. Niemeyer, D. A. Addy, I. Riddlestone,
M. Kelly, A. L. Thompson, D. Vidovic,
S. Aldridge* 9070 – 9073

Extending the Chain: Synthetic, Structural, and Reaction Chemistry of a BN Allenylidene Analogue



Klein, aber fein: Methylhalogenide wurden verwendet, um bei niedrigen Temperaturen und unter Atmosphärendruck ungefähr 20 nm große Goldnanopartikel auf Kohlenstoff-Trägermaterialien in Goldatome und -dimere zu dispergieren

(siehe Bild). Der Vorgang erfolgt durch schrittweises Entfernen der Gold-Halogen-Einheiten von den Metallnanopartikeln und bewirkt eine graduelle Abnahme der Goldnanopartikelgröße auf der Minutenskala.

Heterogene Katalyse

J. Sá, A. Goguet, S. F. R. Taylor,
R. Tiruvalam, C. J. Kiely, M. Nachttegaal,
G. J. Hutchings,
C. Hardacre* 9074 – 9078

Influence of Methyl Halide Treatment on Gold Nanoparticles Supported on Activated Carbon

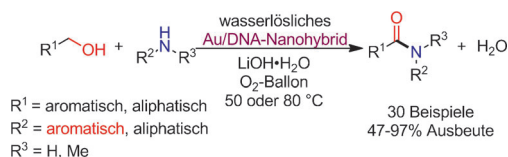


Heterogene Katalyse

Y. Wang, D. Zhu, L. Tang, S. Wang,*
Z. Wang* 9079–9083



Highly Efficient Amide Synthesis from Alcohols and Amines by Virtue of a Water-Soluble Gold/DNA Catalyst



Gold geht baden: Die direkte Amid-Synthese aus Alkoholen und Aminen (auch schwach basischen aromatischen Aminen) gelingt mithilfe eines wasserlöslichen Au/DNA-Nanohybrids. Wechsel-

wirkungen zwischen den Goldnanopartikeln, der DNA und Wasser bewirken die hohe Effizienz dieses wiederverwendbaren Katalysators unter milden Reaktionsbedingungen.

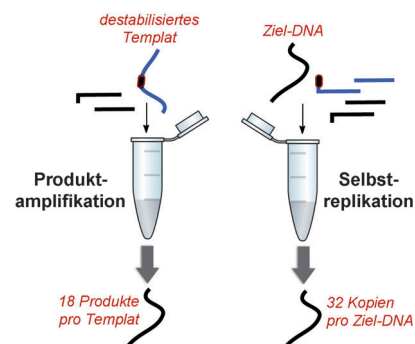
Steuerung des DNA-Turnover

A. Kausar, R. D. McKay, J. Lam,
R. S. Bhogal, A. Y. Tang,
J. M. Gibbs-Davis* 9084–9088



Tuning DNA Stability To Achieve Turnover in Template for an Enzymatic Ligation Reaction

Lernen loszulassen: Der Einbau destabilisierender Modifikationen in ein DNA-Templat führt zu Turnover in DNA-vermittelten Ligationsreaktionen. Durch Anwendung eines Kreuzkatalysezyklus konnte außerdem eine Selbstreplikation erreicht werden, in der eine einzige Ziel-DNA in der Lage war, 32 Kopien zu produzieren (siehe Bild). Dieser Destabilisierungsansatz bietet eine allgemeine Methode für die Einführung von Amplifikationsschritten in DNA-Ligationsprozesse mit T4-DNA-Ligase.

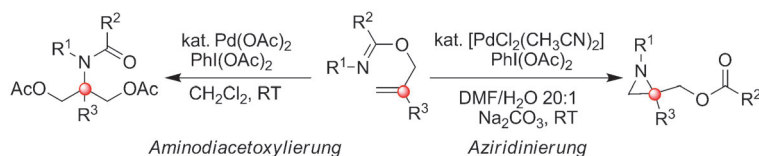


Palladiumkatalyse

S. Cui, L. Wojtas,
J. C. Antilla* 9089–9092



Palladium-Catalyzed Tunable Functionalization of Allylic Imidates: Regioselective Aminodiacetoxylation and Aziridination



Unter Kontrolle: Die Titelreaktion ist effizient und allgemein anwendbar und verfügt damit über ein großes Potenzial für die Synthese (siehe Schema; DMF = N,N-

Dimethylformamid). Isotopenmarkierungsexperimente sprechen für einen Pd^{II}/Pd^{IV}-Katalysezyklus mit divergenten C-N- oder C-O-Bindungen.

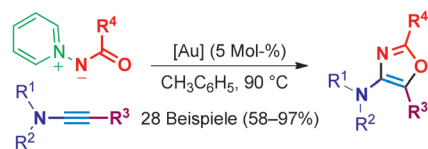
Synthesemethoden

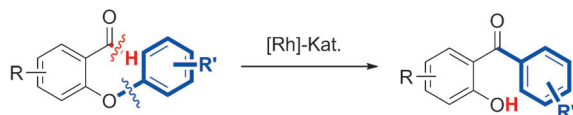
P. W. Davies,* A. Cremonesi,
L. Dumitrescu 9093–9097



Intermolecular and Selective Synthesis of 2,4,5-Trisubstituted Oxazoles by a Gold-Catalyzed Formal [3 + 2] Cycloaddition

Oxazols neue Welt: Gold-katalysierte intermolekulare Reaktionen von Pyridin-N-aminiden mit Inamiden führen zu trisubstituierten 1,3-Oxazolen mit einer Vielzahl von funktionellen Gruppen. Diese formale [3 + 2]-Cycloaddition nutzt konjugierte N-Ylide als N-nucleophile N-Acylnitren-Äquivalente für die chemo- und regioselective Addition an elektronenreiche C-C-Dreifachbindungen.





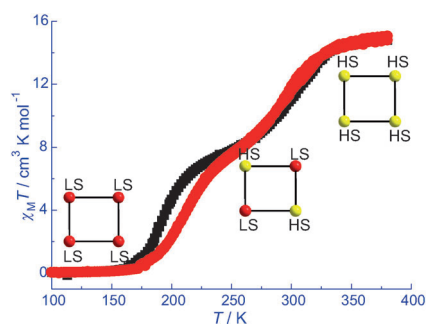
Ketobrücke statt Etherbrücke: Eine beispiellose Umlagerung der Titelverbindungen verläuft unter rhodiumkatalysierter Spaltung von Aryloxy-C-O- und Alde-

hyd-C-H-Bindungen (siehe Schema). Dabei können reaktive Funktionen wie Arylhalogenid-, Nitril- und Estergruppen vorhanden sein.

Homogene Katalyse

H. Rao, C.-J. Li* 9098–9101

Rearrangement of 2-Aryloxybenzaldehydes to 2-Hydroxybenzophenones by Rhodium-Catalyzed Cleavage of Aryloxy C–O Bonds

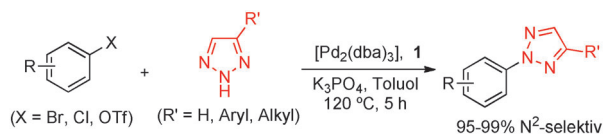


Ein molekulares Fe^{II}₄-Quadrat geht nach thermischer und optischer Aktivierung in zwei Stufen einen vollständigen Übergang von vier Low-spin (LS)- zu vier High-spin (HS)-Zentren ein (siehe die Kurve der magnetischen Suszeptibilität). Die reversible Desorption und Resorption von Wassermolekülen verläuft als Einkristall-Einkristall-Umwandlung.

Spin-Crossover

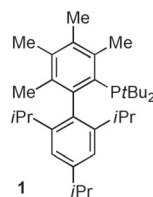
R.-J. Wei, Q. Huo, J. Tao,* R.-B. Huang, L.-S. Zheng 9102–9105

Spin-Crossover Fe^{II}₄ Squares: Two-Step Complete Spin Transition and Reversible Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation



Am mittleren N: Die N²-selektive katalytische Arylierung 4,5-nichtsubstituierter und 4-substituierter 1,2,3-Triazole gelingt mit Arylbromiden, -chloriden und -triflaten in Gegenwart des Liganden **1** und

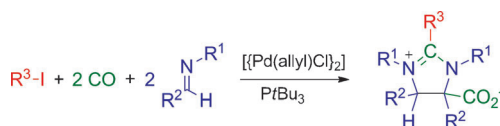
einer Palladiumquelle. DFT-Rechnungen zufolge ist die Bildung der N²-arylierten 1,2,3-Triazole kinetisch begünstigt. dba = Dibenzylidenacetone, Tf = Trifluormethansulfonyl.



Synthesemethoden

S. Ueda, M. Su, S. L. Buchwald* 9106–9109

Highly N²-Selective Palladium-Catalyzed Arylation of 1,2,3-Triazoles



Zu fünf: Ein neuer direkter Weg zu Heterocyclen durch die Carbonylierung eines Arylhalogenids (siehe Schema) beruht auf einer einzigen palladiumkatalysierten Reaktion mit zwei aufeinander

folgenden Carbonylierungsschritten. Der Imidazolinring des Produkts wird aus fünf Komponenten aufgebaut (dem Aryliodid und jeweils zwei Imin- und CO-Einheiten).

Mehrkomponentenreaktionen

S. Bontemps, J. S. Quesnel, K. Worrall, B. A. Arndtsen* 9110–9113

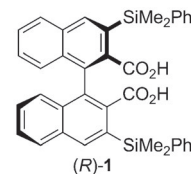
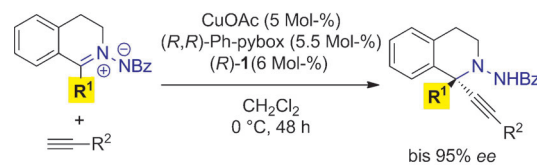
Palladium-Catalyzed Aryl Iodide Carbonylation as a Route to Imidazoline Synthesis: Design of a Five-Component Coupling Reaction

Asymmetrische Katalyse

T. Hashimoto, M. Omote,
K. Maruoka* — 9114–9117



Catalytic Asymmetric Alkynylation of
C1-Substituted C,N-Cyclic Azomethine
Imines by Cu^I/Chiral Brønsted Acid
Co-Catalyst



Man hilft sich: Die Titelreaktion zur
Synthese chiraler Tetrahydroisochinolin-
Derivate mit quartären Kohlenstoffzen-
tren in C1-Stellung (siehe Schema;
Bz = Benzoyl, pybox = 2,6-Bis(2-oxazoli-

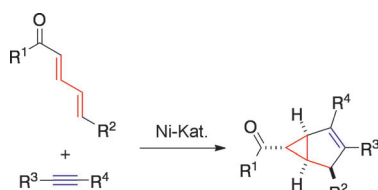
nyl)pyridin) wird effizient durch ein Katalysatorsystem vermittelt, das aus Kupfer(I)/Ph-pybox und einer axial-chiralen Dicarbonsäure besteht.

Cycloadditionen

H. Horie, T. Kurahashi,*
S. Matsubara* — 9118–9121



Nickel-Catalyzed Cycloaddition of $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -
Unsaturated Ketones with Alkynes



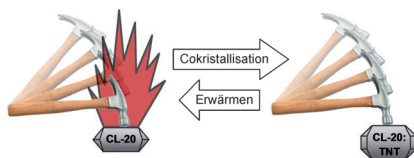
Überraschend führt die Titelreaktion hoch
stereoselektiv zu Bicyclo[3.1.0]hexenen
(siehe Schema). Die hohe Stereoselekti-
vität wird mit einem Mechanismus erklärt,
der eine oxidative Cyclisierung von
Nickel(0) mit $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Ketonen und Alkinen mit anschließender
intramolekularer Carbonickelierung vor-
sieht.

Cokristalliner Sprengstoff

O. Bolton, A. J. Matzger* — 9122–9125



Improved Stability and Smart-Material
Functionality Realized in an Energetic
Cocrystal



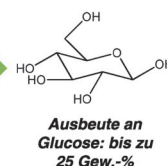
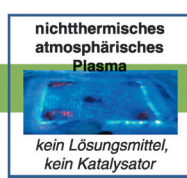
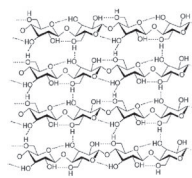
Mit Vorsicht zu handhaben: Der hoch-
empfindliche Sprengstoff CL-20 bildet
durch Cokristallisation mit TNT einen
neuartigen, wenig empfindlichen Hoch-
leistungssprengstoff. Das cokristalline
Material kann direkt als Sprengstoff ver-
wendet oder in dieser unempfindlichen
Form gelagert und durch Erwärmen
wieder in seine hochempfindliche Form
überführt werden.

Nachhaltige Chemie

M. Benoit, A. Rodrigues, Q. Zhang,
E. Fourré, K. De Oliveira Vigier,
J.-M. Tatibouët, F. Jérôme* — 9126–9129

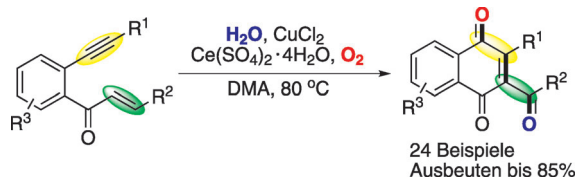


Depolymerization of Cellulose Assisted by
a Nonthermal Atmospheric Plasma



Aufschluss von Biomasse: Die Hydro-
lyseaktivität von Cellulose wird durch
Vorbehandlung mit einem nichtthermi-
schen atmosphärischen Plasma erhöht.
Glucose wurde in bis zu 25 Gew.-% Aus-

beute aus mikrokristalliner Cellulose und
 α -Cellulose erzeugt (siehe Bild). Die
Methode ist auch auf die Zerlegung von
Stärke und Inulin anwendbar.



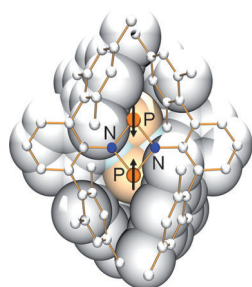
Substituierte Naphthochinone sind die Produkte der CuCl_2 -katalysierten Titelreaktion (siehe Schema; DMA = Dimethylacetamid). Bei dieser kupferkatalysierten oxidativen Enincyclisierung werden erst-

malig 1,4-Naphthochinone unter Einführung zweier Sauerstoffatome aus molekularem Sauerstoff und Wasser in ein organisches Molekülgerüst aufgebaut.

Synthesemethoden

Z.-Q. Wang, W.-W. Zhang, L.-B. Gong, R.-Y. Tang, X.-H. Yang, Y. Liu, J.-H. Li* _____ **9130–9135**

Copper-Catalyzed Intramolecular Oxidative 6-*exo*-trig Cyclization of 1,6-Enynes with H_2O and O_2



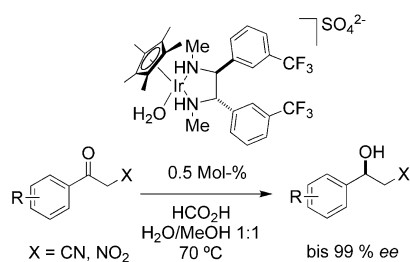
Radikaler Schutz erzeugt ein Diradikal:

Die Diradikaloide $[\text{P}(\mu\text{-NR})_2]_2$ ($\text{R} = \text{Ter}$, Hyp) konnten ausgehend vom $[\text{ClP}(\mu\text{-NR})_2]_2$ mit milden Reduktionsmitteln erhalten werden, weil die sperrigen Reste ihre Dimerisierung verhindern. $\text{Ter} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (mit $\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) und $\text{Hyp} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$.

PN-Diradikaloide

T. Beweries, R. Kuzora, U. Rosenthal, A. Schulz,* A. Villingner _____ **9136–9140**

$[\text{P}(\mu\text{-NTER})_2]_2$: ein hochtemperaturstabilisiertes Diradikaloid

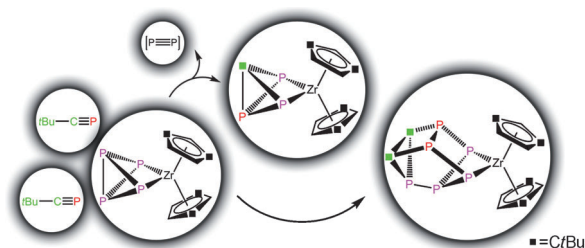


Ein einfacher und sehr effizienter chiraler Aquaridium(III)-Diamin-Komplex für die asymmetrische Transferhydrierung liefert exzellente Enantioselektivitäten für verschiedene α -Cyan- und α -Nitroketone. Der Katalysator führt mit besonders hohen *ee*-Werten zu den *ortho*-substituierten aromatischen Alkoholen. Die Diaminliganden können direkt als chirale Liganden verwendet werden, ohne Umwandlung in das entsprechende Sulfonamid.

Asymmetrische Transferhydrierung

H. Vázquez-Villa, S. Reber, M. A. Ariger, E. M. Carreira* _____ **9141–9143**

Iridium-Diamin-Katalysator für die asymmetrische Transferhydrierung von Ketonen



Das vermisste Mitglied $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_3\text{CtBu})]$ ($\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3\text{tBu}_2$) der P-enthaltenen Bicyclobutan-zirkoniumkomplexe wurde aus dem Zirconocen-Derivat $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_4)]$ und einem Phosphaalkin unter formaler Eliminierung einer P_2 -Ein-

heit erhalten. Weiterhin konnten präparative Anhaltspunkte für das bisher unbekannte Isomer $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_2(\text{CtBu})_2)]$ erhalten werden, nach DFT-Rechnungen das stabile Isomer, wenn ein $\text{Cp}''_2\text{Zr}$ -Fragment verwendet wird.

Phosphorliganden

U. Vogel, M. Eberl, M. Eckhardt, A. Seitz, E.-M. Rummel, A. Y. Timoshkin, E. V. Peresypkina, M. Scheer* _____ **9144–9148**

Der Zugang zu Phosphor-reichen Zirkoniumkomplexen



Polymere zur Transfektion

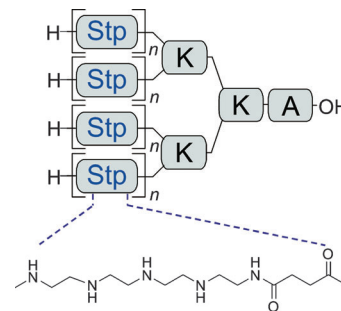
D. Schaffert, C. Troiber, E. E. Salcher, T. Fröhlich, I. Martin, N. Badgujar, C. Dohmen, D. Edinger, R. Kläger, G. Maiwald, K. Farkasova, S. Seeber, K. Jahn-Hofmann, P. Hadwiger, E. Wagner* **9149–9152**



Festphasen-basierte Synthese sequenzdefinierter T-, i- und U-Form-Polymere für den pDNA- und siRNA-Transfer

Künstliche Oligoethylenaminosäuren

wurden zusammen mit natürlichen Aminosäuren und optional Fettsäuren zur Festphasen-basierten Synthese von Polymeren mit präziser Sequenz, Topologie und Modifikation eingesetzt. Erste Konzeptstudien demonstrieren das große Potenzial solcher Polymere in der Transfektion von pDNA und siRNA.



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)

DOI: 10.1002/ange.201105724

Vor 100 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 ab jetzt an dieser Stelle wöchentlich Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker berichtet Dr. Goslich jr. über die Entwicklung der Zementindustrie. Den Veranstaltungsort Stettin, wo er selbst eine Portlandzementfabrik führt, bezeichnet er als Wiege dieser Industrie. Er konnte kaum ahnen, dass sich 50 Jahre später ein neues Einsatzgebiet für Zement und Beton auf tun würde.

W. Vaubel sieht seine Theorie der Konfiguration des Benzols in einem Aufsatz von J. Lifschitz nicht ausreichend gewürdigt, letzterer verteidigt sein Urteil jedoch vehement. Das Format der Auseinandersetzung einer solchen Korre-

spondenz findet man auch heute noch gelegentlich in der *Angewandten Chemie*.

Lesen Sie mehr in Heft 37/1911

Bereits ein Jahr vorab wird auf den VIII. Internationalen Kongress für Angewandte Chemie 1912 in Washington und Neu-York (sic!) mit einer Geschichte der Kongresse und einer Liste der „Verhandlungsgegenstände“ hingewiesen: angewandte Chemie im ursprünglichen Wortsinn von Bau- und Explosivstoffen, Farben, Pharmazeutika,

Fetten und Seifen, Nahrungsmitteln, Brenn- und Leuchtstoffen, Patenten, Analytik usw.

Schon damals machte man sich Gedanken über die Echtheit von Farben, allerdings weniger in Folge von Reinigungen („Für bunte Wäsche wäre etwa 12maliges Waschen im Jahr zugrunde zu legen“), sondern vielmehr durch Lichteinwirkung. Auch dieses Thema bot Anlass zu einer Korrespondenz.

Lesen Sie mehr in Heft 38/1911

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 _____ 8938 – 8940

Stellenanzeigen _____ 8937

Vorschau _____ 9153

Berichtigung

In dieser Zuschrift wurde für die Hydrierung von *N*-(3,4-Dihydronaphthalin-2-yl)acetamid ein falscher Enantiomerenüberschuss angegeben. Eine nicht erkannte Verunreinigung in der racemischen Probe führte dazu, dass die optische Reinheit nicht angemessenen HPLC-Methode bestimmt wurde. Eine erneute Analyse der Probe mit einer geeigneten HPLC-Methode (Chiralcel OD-H, Hexan/Isopropylalkohol 95:5, 1.0 mL min⁻¹, 210 nm, *t*(-) = 23.5 min, *t*(+) = 27.5 min)^[1] belegt, dass das Reduktionsprodukt mit nur 9% *ee* erhalten wurde. Die Autoren entschuldigen sich für diesen Fehler.

J. L. Renaud, P. Dupau, A.-E. Hay, M. Guingouain, P. H. Dixneuf, C. Bruneau, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 230–238.

Primary and Secondary
Aminophosphines as Novel
P-Stereogenic Building Blocks for
Ligand Synthesis

M. Revés, C. Ferrer, T. León, S. Doran,
P. Etayo, A. Vidal-Ferran, A. Riera,*
X. Verdaguer* _____ 9642–9645

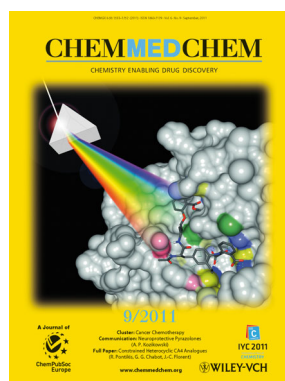
Angew. Chem. **2010**, 122

DOI 10.1002/ange.201004041

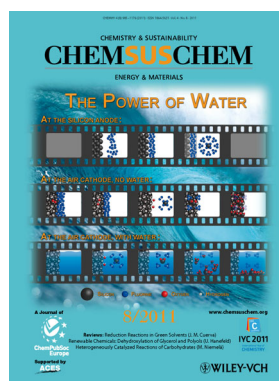
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemmedchem.org



www.chemsuschem.org



www.chemcatchem.org