



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

J. Lu, C. Aydin, N. D. Browning, B. C. Gates*
Imaging Gold Atom Catalytic Sites in Zeolite NaY

F. Liao, Z. Zeng, C. Eley, Q. Lu, X. Hong,* S. C. E. Tsang*
Electronic Modulation of a Cu-ZnO Catalyst by Heterojunction Establishment for Selective Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol

A. Elahi, T. Fowowe, D. J. Caruana*
Dynamic Electrochemistry in Flame Plasma Electrolyte

J. Graton,* Z. Wang, A.-M. Brossard, D. G. Monteiro, J.-Y. Questel, B. Linclau*
An Unexpected and Significantly Lower Hydrogen-Bond Donating Capacity of Fluorohydrins Relative to Nonfluorinated Alcohols

T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer, D. A. Plattner, A. Steffani, I. Krossing*
Endlich positiv: $[P_9]^+[Al(OR^F)_4]^-$, das erste Salz eines reinen Phosphor-Kations

J. Quinton, S. Kolodych, M. Chaumonet, V. Bevilacqua, M.-C. Nevers, H. Volland, S. Gabillet, P. Thuéry, C. Crémillon, F. Tarant*
Reaction Discovery using Sandwich Immunoassay

R. Liu, G. Yuan, C. L. Joe, T. E. Lightburn, K. L. Tan,* D. Wang*
Silicon Nanowires as Photoelectrodes for Carbon Dioxide Fixation

F. P. C. Binder, K. Lemme, R. C. Preston, B. Ernst*
Sialyl Lewis^x: A "Pre-organized Water Oligomer"?

L. M. H. Lai, I. Y. Goon, K. Chuah, M. Lim, F. Braet, R. Amal, J. J. Gooding*
Biochemical Resistor: An Ultrasensitive Biosensor for Small Organic Molecules

W. Chaladaj, M. Corbet, A. Fürstner*
Total Synthesis of Neurymenolide A Based on a Gold-Catalyzed Synthesis of 4-Hydroxy-2-pyrone

Autoren-Profile



„Ein guter Arbeitstag beginnt gelegentlich mit dem Gedanken ‚Die Zeit, die ist ein sonderbar Ding‘ (aus dem Rosenkavalier).
Meine geheime/nicht-ganz-so-geheime Leidenschaft ist leidenschaftliche Neugierde auf Menschen ...“
Dies und mehr von und über Helmut Schwarz finden Sie auf Seite 5626.

Helmut Schwarz ————— 5626 – 5628



E. W. Meijer



D. A. Tirrell



H. Ringsdorf

Nachrichten

Japanische Gesellschaft für Polymerwissenschaften:
Internationaler Preis: E. W. Meijer,
A. Persoons und D. A. Tirrell ————— 5629

Ehrenmitgliedschaft:
H. Ringsdorf ————— 5629

Bücher

Organic Synthesis: State of the Art
2007–2009

Douglass F. Taber

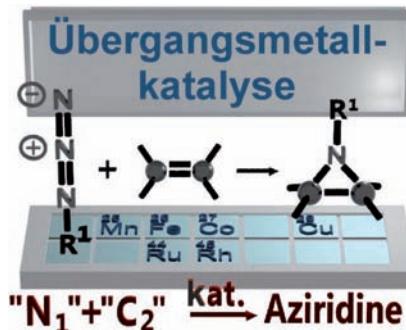
rezensiert von R. F. Cadou,
G. J. Florence ————— 5630

Highlights

Aziridin-Synthese

N. Jung, S. Bräse* — 5632–5634

Neue Katalysatoren für Übergangsmetall-katalysierte Aziridin-Synthesen

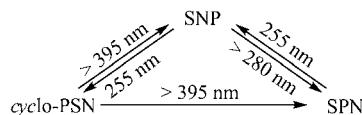


Von großer Bedeutung für die Synthese von Aziridinen ist die durch Übergangsmetalle katalysierte Umwandlung von Alkenen mit Aziden. Abgesehen von vielen in letzter Zeit veröffentlichten Ru-, Cu- und Mn-Katalysatoren erwies sich auch ein neuartiger, makrocyclischer Tetracarbeneisen(II)-Katalysator als geeignet für Aziridin-Synthesen in guten Ausbeuten und mit niedrigen Katalysatorbeladungen.

Reaktive Zwischenstufen

H.-J. Himmel,* G. Linti — 5635–5636

OPN und SPN: Moleküle mit großem Potenzial



Klein, aber oho! In dreiatomigen, hochreaktiven Molekülen wie OPN, SPN (siehe Schema) oder SiS_2 liegen spezielle elektronische Verhältnisse vor, weshalb sich diese Verbindungen mit großer Wahrscheinlichkeit durch eine reichhaltige und vielseitige Chemie auszeichnen. Matrix-isolationsexperimente legen nun zusammen mit theoretischen Arbeiten den Grundstein für zukünftige präparative Arbeiten.

Kurzaufsätze

Wasserstoffatomtransfer

N. Dietl, M. Schlangen,
H. Schwarz* — 5638–5650

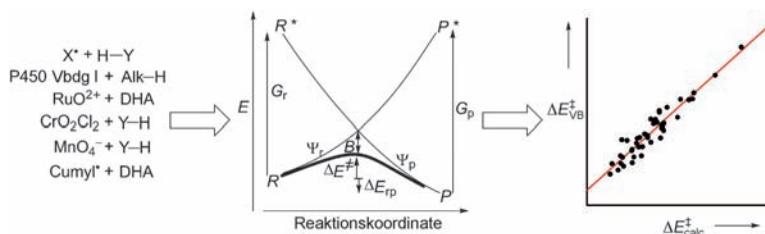
Thermische Wasserstoffabstraktion aus Methan – zur Rolle von Radikalen und Spinzuständen in der Chemie von Oxoclustern

The Nature of Hydrogen-Atom Transfer



Der Spin macht den Unterschied! Der Transfer eines Wasserstoffatoms (HAT) ist nicht zuletzt durch sein häufiges Auftreten in verschiedensten chemischen Prozessen in das Zentrum der Forschung gerückt. Dieser Kurzaufsatz behandelt die intrinsischen Eigenschaften von Oxiden in

der Gasphase, die maßgeblich sind, um einen Wasserstoffatomtransfer von gesättigten Kohlenwasserstoffen bei Raumtemperatur zu ermöglichen. Hierbei kommt der Spindichte am abstrahierenden Atom eine Schlüsselrolle zu.

Aufsätze

Können wir die Titelreaktion, einen grundlegenden Prozess der Natur, durch eine einzige, allgemeingültige Theorie beschreiben? Ja, nämlich durch den Einsatz von Valenzstrukturdiagrammen. Sie ermöglichen es, auf der Grundlage von Rohdaten (siehe Bild) Schätzwerte für Energiebarrieren abzuleiten. Sie schaffen

eine natürliche Verbindung zur Marcus-Gleichung, stellen eine Beziehung zwischen Wasserstoffatomabstraktion und protonengekoppeltem Elektronentransfer her und beleuchten die Abläufe bei H-Abstraktionen durch geschlossenschalige Moleküle.

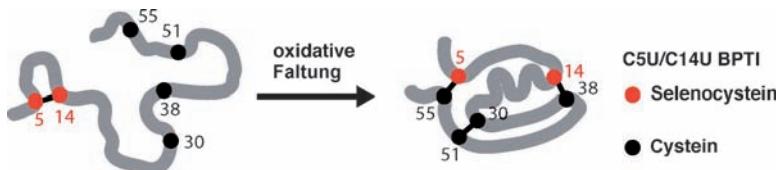
Valenzstrukturdiagramme

W. Lai, C. Li, H. Chen,
S. Shaik* — 5652–5676

Wasserstoffatomabstraktion von A bis Y:
Reaktionsmuster nach der Valenzstrukturtheorie



Brückenbau: In cysteinreichen Peptiden können Diselenide als Ersatz für Disulfidbrücken dienen, da die energetische Bevorzugung von Se-Se- gegenüber gemischten Se-S-Brücken die Faltung vereinfacht (siehe Bild). Eine intramolekulare Diselenidbrücke katalysiert die oxidative Faltung von Selenopeptidanalogen von Conotoxinen und bietet eine reagenslose Methode, um die Bildung verschiedener nativer Disulfidbrückenmuster zu beschleunigen.



Durch die gezielte Einführung einer nichtnativen Diselenidbrücke in ein cysteinreiches Protein lassen sich die frühen Stadien der oxidativen Faltung steuern, dass die Akkumulation nichtproduktiver Zwischenstufen, welche die Fal-

tungseffizienz limitieren, vermieden wird. Diese einfache Strategie könnte die Produktion vieler Peptide und Proteine erleichtern, die sich sonst nur schwer falten lassen.

Zuschriften**Proteinfaltung**

A. M. Steiner, K. J. Woycechowsky,
B. M. Olivera, G. Bulaj* — 5678–5682

Reagentless Oxidative Folding of Disulfide-Rich Peptides Catalyzed by an Intramolecular Diselenide

**Frontispiz****Proteinfaltung**

N. Metanis, D. Hilvert* — 5683–5686

Strategic Use of Non-native Diselenide Bridges to Steer Oxidative Protein Folding

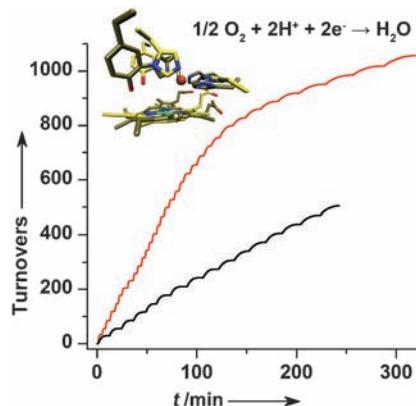


Enzym-Design

K. D. Miner, A. Mukherjee, Y.-G. Gao,
E. L. Null, I. D. Petrik, X. Zhao, N. Yeung,
H. Robinson, Y. Lu* ————— **5687 – 5690**

- (A Designed Functional Metalloenzyme that Reduces O₂ to H₂O with Over One Thousand Turnovers

Der gezielte Entwurf funktioneller Enzyme mit hohem Turnover, insbesondere solcher mit komplexem aktivem Zentrum wie respiratorischer Oxidasen, ist eine Herausforderung. Durch Einführung zweier His- und eines Tyr-Restes in Myoglobin wurden Enzyme erhalten, die O₂ in mehr als 1000 Turnovers und mit minimaler Freisetzung reaktiver Sauerstoffspezies zu H₂O reduzieren (rote Linie im Schema). Die Platzierung des Tyr-Restes ist entscheidend für die Aktivität.

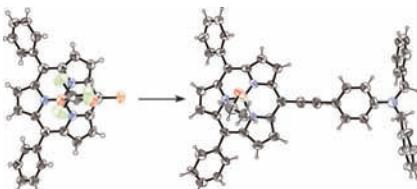


Porphyrinoide

M. Kitano, S. Hayashi, T. Tanaka,
H. Yorimitsu, N. Aratani,
A. Osuka* ————— **5691 – 5695**

- (Effective meso Fabrications of Subporphyrins

Ein Subporphyrin mit freier meso-Position wurde synthetisiert und in das mesobromierte Subporphyrin umgewandelt, an dessen meso-Position leicht Substituenten eingeführt werden können. meso-(4-Amino)phenylethynyl-Subporphyrine (siehe Bild; N blau, O rot, Br orange, F hellgrün, B dunkelgrün) und ein Butadiin-verbrücktes Dimer zeigen aufgespaltene Soret-Banden sowie eine rotverschobene und intensivere Fluoreszenz.



Genexpression

E. Kim, I. T. Song, S. Lee, J. S. Kim,
H. Lee,* J. H. Jang* ————— **5696 – 5699**

- (Drawing Sticky Adeno-Associated Viruses on Surfaces for Spatially Patterned Gene Expression



Klebriges Zeug: Eine vielseitige Strategie zur räumlichen Kontrolle der Genexpression von Säugerzellen wurde entwickelt. Ein Catecholamin-Polymer (PEI-C) wird für die Funktionalisierung der Oberflächen von Adeno-assoziierten Viren (AAV) verwendet. Durch die gute Hafteigen-

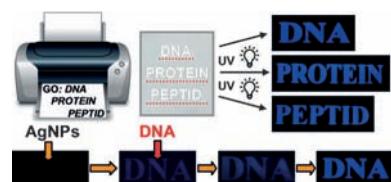
schaft des Catechols unter Wasser werden AAV/PEI-C-Hybridvektoren sehr klebrig und führen zu einer räumlich geordneten Anlagerung der Viren auf Substraten durch einfache „Genvektor-Zeichnung“ (siehe Bild).

Graphenoxid-Biosensoren

Q. Mei, Z. Zhang* ————— **5700 – 5704**

- (Photoluminescent Graphene Oxide Ink to Print Sensors onto Microporous Membranes for Versatile Visualization Bioassays

Deutlich lesbar: Mithilfe von Graphenoxid(GO)-Sensoren auf mikroporösen Membranen gelingt der visuelle Nachweis von Peptiden, Proteinen und DNA. Durch Liganden, Antikörper und Oligonukleotide modifizierte Silbernanopartikel (AgNPs) adsorbieren an der Oberfläche von GO-Nanoblättchen und löschen die Fluoreszenz. Nach Zugabe des Analyts dissoziieren die AgNPs von den Nanoblättchen, und die Fluoreszenz tritt sofort wieder auf.



Career in Blood gas Analytics

Who we are

At Roche, 80,000 people across 150 countries are pushing back the frontiers of healthcare. Working together, we've become one of the world's leading research-focused healthcare groups. Our success is built on innovation, curiosity and diversity, and on seeing each other's differences as an advantage. To innovate healthcare, Roche has ambitious plans to keep learning and growing – and is seeking people who have the same goals for themselves.

The Position

For our newly created Blood gas analytics organization within the Global Platform and Supports department, we are looking for highly motivated and communicative Senior Engineers.

Current open positions are/include:

- Unit Project Leader
- Senior Development Engineer Sensors
- Senior Engineer Polymer and Materials Chemistry

Who you are

You're open for new ideas and are able to break away from the usual thought patterns. You're someone who wants to influence your own development. You're looking for a company where you have the opportunity to pursue your interests across functions and geographies, and where a job title is not considered the final definition of who you are, but the starting point.

For this challenging job opportunities the following skills are required: Master's degree in Chemistry (Electrochemistry) or equivalent degree in natural science

Should you have any further questions please contact us.
Contact: R. Wallimann, Recruiting Specialist
+41 41 792 31 20

Job ID NR.: 00392707, 00374192, 00396184

The next step is yours. To receive more information about our exciting positions or to apply online, visit us under: **careers.roche.ch**

*“Make your mark.
Improve lives.”*


Roche, Switzerland



Analyse von Kunstwerken

P. Ricciardi, J. K. Delaney,* M. Facini,
J. G. Zeibel, M. Picollo, S. Lomax,
M. Loew _____ **5705–5708**

Near Infrared Reflectance Imaging
Spectroscopy to Map Paint Binders In Situ
on Illuminated Manuscripts

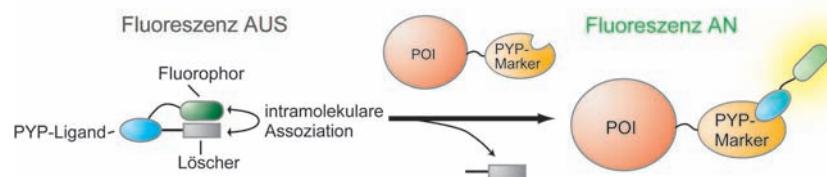


In-situ-Analyse: Nahinfrarot-Reflexionspektroskopie (1000–2500 nm) wurde eingesetzt, um erstmals die Verwendung von fetthaltigen Bindemitteln, wahrscheinlich Eigelb, in einem Kunstwerk in situ zu kartieren. Die Identifizierung von Eitempera auf einer illuminierten Manuskriptseite (*Betender Prophet* von Lorenzo Monaco) wirft Licht auf die Beziehung zwischen Malern und Illuminatoren und kann wertvolle Informationen für Konservierungsmaßnahmen liefern.

Fluoreszenzsonden

Y. Hori, K. Nakaki, M. Sato, S. Mizukami,
K. Kikuchi* _____ **5709–5712**

Development of Protein-Labeling Probes with a Redesigned Fluorogenic Switch Based on Intramolecular Association for No-Wash Live-Cell Imaging

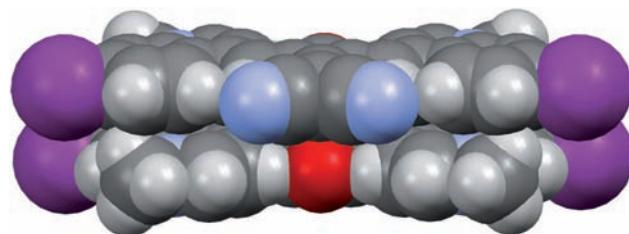


Schalter auf ein: Basierend auf dem PYP-Marker (PYP=photoaktives gelbes Protein) wurden fluorogene Sonden zur Proteinmarkierung entwickelt, deren Fluoreszenz durch intramolekulare Assoziation ausgeschaltet und nach Reaktion mit dem

PYP-Marker, der mit dem zu markierenden Protein (POI) fusioniert ist, wieder angeschaltet wird (siehe Schema). Die schnelle und spezifische Markierungsreaktion ermöglicht die Darstellung von Zelloberflächenproteinen ohne Waschen.

Supramolekulare Chemie

U. Mayerhöffer,
F. Würthner* _____ **5713–5717**



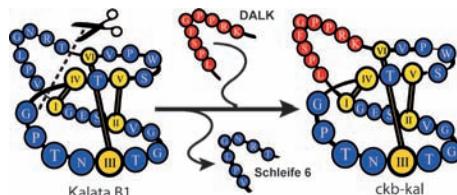
Die **isodesmische Selbstorganisation** von akzeptorsubstituierten Squarainfarbstoffen, die im nahen Infrarot absorbieren, in Toluol wird durch Halogen-Halogen- und Halogen-Aren-Wechselwirkungen unterstützt. Der Aggregationsprozess wurde

anhand der UV/Vis/NIR-Absorption und mithilfe von NMR-Experimenten verfolgt, um Einblicke in die Strukturen (siehe Bild; O rot, I violett, N blau) und die Bindungsstärke der Aggregate zu erhalten.

Peptid-Therapeutika

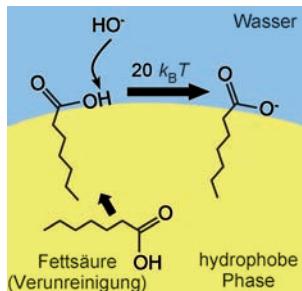
C. T. T. Wong, D. K. Rowlands,
C. H. Wong, T. W. C. Lo, G. K. T. Nguyen,
H. Y. Li, J. P. Tam* _____ **5718–5722**

Orally Active Peptidic Bradykinin B₁ Receptor Antagonists Engineered from a Cyclotide Scaffold for Inflammatory Pain Treatment



Essbar: Durch Aufpropfen von natürlichen Peptid-Antagonisten auf das Cyclotid Kalata B1 wurden Peptide hergestellt, die nützliche oral verabreichbare Schmerzmittel sein könnten. Zum Beispiel wurde

die gesamte Schleife 6 von Kalata B1 durch den peptidischen Bradykinin-B₁-Rezeptor-Antagonisten DALK (rot im Schema) ersetzt, um den cyclischen Bradykinin-Antagonisten ckb-kal zu erhalten.



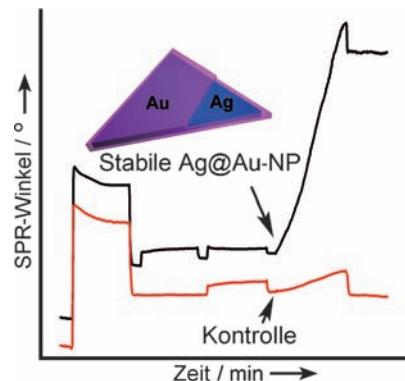
Ein wenig Säure: Eine pH-abhängige negative Ladung der Grenzfläche zwischen einer hydrophoben Phase und Wasser resultiert aus der Reaktion von Hydroxidionen mit Spuren von Fettsäuren in der hydrophoben Phase (siehe Schema). Diese Reaktion erklärt die Aufnahme von Hydroxidionen durch die Grenzfläche unter großer Änderung der Freien Energie.

Grenzflächenladungen

K. Roger,* B. Cabane ————— 5723–5726

Why Are Hydrophobic/Water Interfaces Negatively Charged?

Ein SPR-Biosensor wurde entwickelt, der hochstabile Gold-geschützte Silber-Nanoplättchen (NP) als Verstärker enthält (siehe Bild). Erhöhte Effizienz wird durch die Ablagerung eines dünnen und gleichmäßigen Goldfilms auf der Silberoberfläche erreicht, welcher störenden galvanischen Austausch minimiert und die starke Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) der Silber-NPs aufrechterhält.

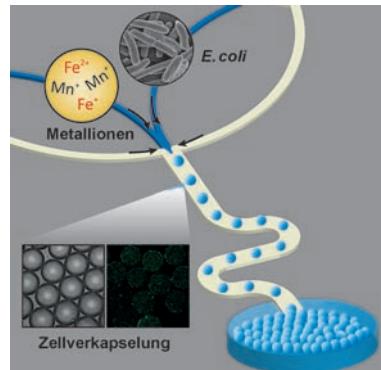


Plasmonische Nanosensoren

C. Gao, Z. Lu, Y. Liu, Q. Zhang, M. Chi, Q. Cheng, Y. Yin* ————— 5727–5731

Highly Stable Silver Nanoplates for Surface Plasmon Resonance Biosensing

Einheitliche Leistung: Ein mikrofluidischer Tröpfchengenerator verkapselt eine stets gleiche Zahl genmanipulierter *E. coli*-Zellen mit denselben Konzentrationen an Fe- und Mn-Ionen in Tröpfchen identischer Größe. In den Zellen werden daraufhin biogene paramagnetische FeMn-Nanopartikel synthetisiert.

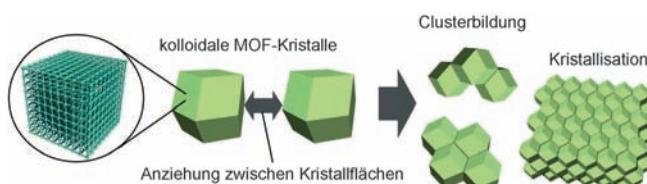


Biogene Nanopartikel

J. H. Jung, T. J. Park, S. Y. Lee,*
T. S. Seo* ————— 5732–5735

Homogeneous Biogenic Paramagnetic Nanoparticle Synthesis Based on a Microfluidic Droplet Generator

Rücktitelbild



Attraktive MOFs: Einfache Kapillar- und Van-der-Waals-Wechselwirkungen bewirken die Selbstorganisation kolloidaler Metall-organischer Gerüste (MOFs) zu Superpartikeln. Beim Verdunsten von

MOF-Suspensionen resultiert eine hexagonale Packung mit kontrollierter Kristallorientierung (siehe Schema). Die Selbstorganisation kann auf Einzelpartikelbasis untersucht werden.

Superpartikel

N. Yanai, S. Granick* ————— 5736–5739

Directional Self-Assembly of a Colloidal Metal-Organic Framework

Innen-Rücktitelbild

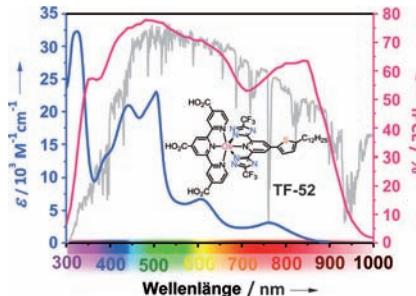


Solarzellen

K.-L. Wu, S.-T. Ho, C.-C. Chou, Y.-C. Chang,
H.-A. Pan, Y. Chi,*
P.-T. Chou* **5740–5744**

Engineering of Osmium(II)-Based Light Absorbers for Dye-Sensitized Solar Cells

Panchromatische Os^{II}-Sensibilisatoren für farbstoffsensibilisierte Solarzellen (DSCs) wurden hergestellt. Eine DSC aus dem Komplex **TF-52** (siehe Bild) hat vielversprechende Kenngrößen: eine Kurzschlussphotostromdichte J_{SC} von 23.3 mA cm^{-2} , eine Leerlaufspannung V_{OC} von 600 mV , einen Füllfaktor FF von 0.633 und einen Wirkungsgrad η von 8.85% im AM-1.5G-Spektrum.



Synthesemethoden

Y. Zou, C. Ding, L. Zhou, Z. Li, Q. Wang,*
F. Schoenebeck, A. Goeke* **5745–5749**

Tandem Cross-Dimerisation/Oxonia-Cope Reaction of Carbonyl Compounds to Homoallylic Esters and Lactones



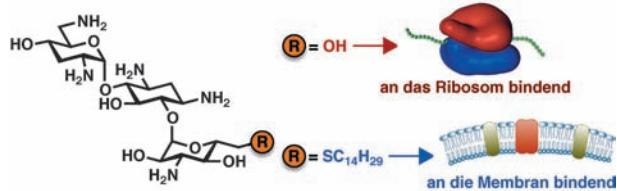
Konzeptionell anders: Diese Allylübertragung wird durch Lewis-Säuren (LA) katalysiert und verläuft über atomökonomische Disproportionierungen von Carbonylgruppen in organisierten Oxonia-

Cope-Übergangszuständen (siehe Schema). Eine stereoselektive $[n+4]$ -Ringerweiterung führt zu einer Vielzahl von Macroliden mit 9- bis 16-gliedrigen Ringen.

Antibiotika

I. M. Herzog, K. D. Green,
Y. Berkov-Zrihen, M. Feldman,
R. R. Vidavski, A. Eldar-Boock,
R. Satchi-Fainaro, A. Eldar,
S. Garneau-Tsodikova,*
M. Fridman* **5750–5754**

6''-Thioether Tobramycin Analogues: Towards Selective Targeting of Bacterial Membranes



Amphiphile Analoga von Tobramycin wurden synthetisiert, die gegen tobramycinresistente Bakterien wirken. Die meisten Derivate waren weniger anfällig für eine Desaktivierung durch Aminoglycoside modifizierende Enzyme als Tobra-

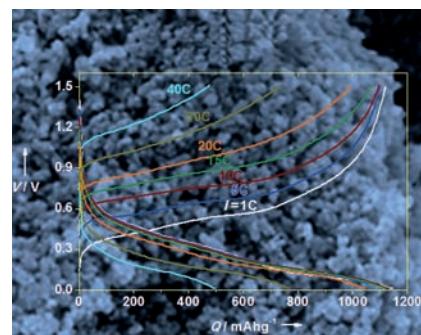
mycin. Diese Verbindungen zielen auf die Bakterienmembran ab und nicht auf das Ribosom (siehe Bild). Der lipophile Rest dieser Analoga ist entscheidend für ihre antibakterielle Wirksamkeit und ihre Selektivität für bakterielle Membranen.

Innentitelbild

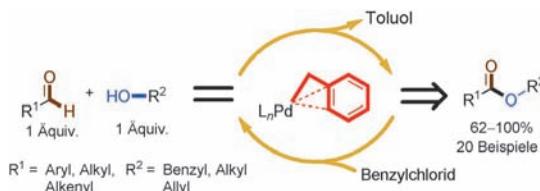
Elektrochemie

K. H. Seng, M. Park, Z. P. Guo,* H. K. Liu,
J. Cho* **5755–5759**

Self-Assembled Germanium/Carbon Nanostructures as High-Power Anode Material for the Lithium-Ion Battery



Einfach leistungsstark: Zwei Germanium-Kohlenstoff-Nanostrukturen wurden mittels einfacher Selbstorganisation erhalten. Über die Größe der Germanium-Nanopartikel-Vorstufe konnten kontrolliert Cluster- und Nicht-Cluster- Nanostrukturen hergestellt werden. Die Cluster-Ge/C-Verbindung zeigte ein verbessertes Speichervermögen und eine außergewöhnlich hohe Leistung (siehe Bild; Q =Ladungskapazität und V =Spannung).



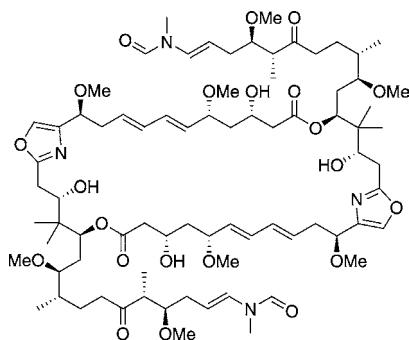
Selektivität durch Koordination: In der Titelreaktion, die mit Benzylchlorid als Oxidationsmittel abläuft, wirkt die Benzylgruppe als η^3 -Kohlenstoffligand für

Palladium (siehe Schema). Verschiedenste Aldehyde und Alkohole wurden in guten bis exzellenten Ausbeuten in die entsprechenden Ester überführt.

Synthesemethoden

C. Liu, S. Tang, L. Zheng, D. Liu, H. Zhang,
A. Lei* 5760–5764

Covalently Bound Benzyl Ligand Promotes Selective Palladium-Catalyzed Oxidative Esterification of Aldehydes with Alcohols

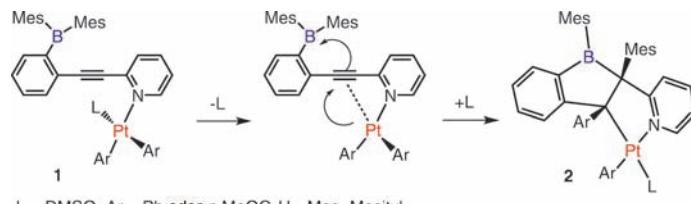


Symmetrie hilft: Eine Totalsynthese des potentiellen Aktin-angreifenden, C_2 -symmetrischen, myxobakteriellen Macrolids Rhizopodin (siehe Schema) umfasst die konvergente Kupplung dreier Bausteine ähnlicher Komplexität, eine kurze Makrocyclisierungsstrategie und die späte Einführung der labilen Seitenketten.

Naturstoffsynthese

M. Dieckmann, M. Kretschmer, P. Li,
S. Rudolph, D. Herkommer,
D. Menche* 5765–5768

Total Synthesis of Rhizopodin



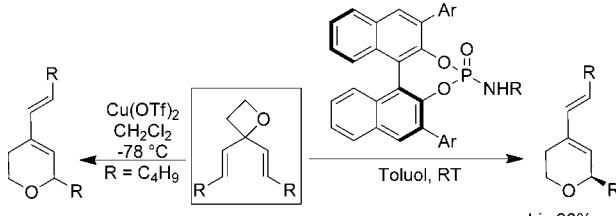
Die Synergie zwischen zwei Metallen ermöglicht die diastereoselektive Reaktion von Diarylacetylenen **1**, die eine Boryl- (BMes_2) und eine Diarylplatingruppe ent-

halten, zu den Tetracyclen **2** (siehe Schema). Dabei läuft eine doppelte Metallocyclisierung/Arylwanderung ab.

Kaskadencyclisierung

C. Sun, Z. M. Hudson, L. D. Chen,
S. Wang* 5769–5772

Double Cyclization/Aryl Migration Across an Alkyne Bond Enabled by Organoboryl and Diarylplatinum Groups



Säure gegen Symmetrie: In der katalytischen Ringerweiterung von Vinyloxetanen zu 3,6-Dihydro-2H-pyranen erwies sich Kupfer(II)-triflat als der beste Katalysator. Die Anwendungsbreite dieser neuen Umwandlung wurde anhand von acht-

zehn Beispielen demonstriert. Durch den Einsatz von chiralen Lewis- oder Brønsted-Säuren als Katalysatoren kann ein symmetrisches Vinyloxetan desymmetriert werden (siehe Schema).

Synthesemethoden

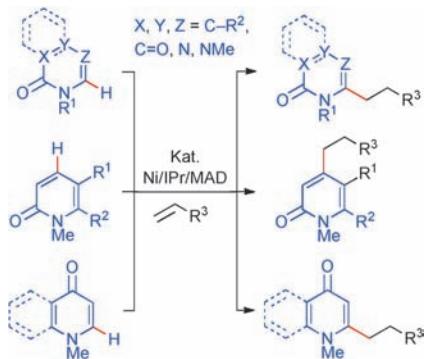
B. Guo, G. Schwarzwälder,
J. T. Njardarson* 5773–5776

Catalytic Ring Expansion of Vinyl Oxetanes: Asymmetric Synthesis of Dihydropyrans Using Chiral Counterion Catalysis



C-H-Aktivierung

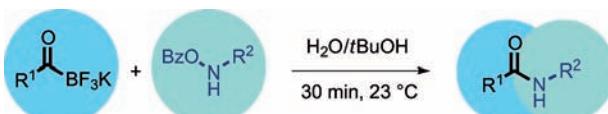
R. Tamura, Y. Yamada, Y. Nakao,*
T. Hiyama* **5777–5780**



Das Katalysesystem aus $[Ni(cod)_2]$, $(2,6-tBu_2-4-MeC_6H_2O)_2AlMe$ (MAD) und einem N-heterocyclischen Carben (NHC) ermöglicht eine hoch regioselektive Alkylierung von Pyridonderivaten (siehe Schema). Substituierte Pyridone und verwandte Heterocyclen reagieren selektiv mit endständigen wie inneren Alkenen und liefern eine Bandbreite von Stickstoff-Heterocyclen mit linearen Alkylsubstituenten.

Amidligation

A. M. Dumas, G. A. Molander,
J. W. Bode* **5781–5784**



Glatt verknüpft: Acyltrifluorborate und O-Benzoylhydroxylamine reagieren in Wasser zu Amiden (siehe Schema). Diese Ligationen dauern bei Raumtemperatur nur Minuten, erfordern keine weiteren

Reagenzien oder Katalysatoren und sind auf ein breites Substratspektrum anwendbar, das auch Verbindungen mit ungeschützten funktionellen Gruppen umfasst.

DOI: 10.1002/ange.201203369

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. der 125. Jahrgang steht vor der Tür! Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

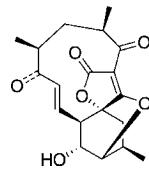
In dem Aufsatz „Organische Schwefelverbindungen in Gemüse- und Futterpflanzen“ behandelt A. I. Virtanen, der den Nobelpreis für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Agrikultur- und Nahrungsmittelchemie erhielt, unter anderem die schlecht riechende Substanz des Knoblauchs und die tränentreibende der Zwiebel. Die antioxidative Wirkung der in Zwiebeln und Knoblauch enthaltenen Sekundärmetabolite ist auch ein Thema aktueller Forschung. Kürzlich wurde die Fähigkeit von Knoblauch, Peroxylradikale abzufangen, von V. Vaidya et al. in der *Angewandten (Angew. Chem. 2009, 121, 163)* beschrieben.

Der „Weg von Phosphorpentachlorid zu den Phosphortrichloriden“ wird im Aufsatz von M. Becke-Goehring und E. Fluck dargestellt. Becke-Goehring wurde nach ihrer Zeit als Rektorin der Universität in Heidelberg Direktorin des Gmelin-Instituts für anorganische Chemie, das für die Herausgabe von „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“ verantwortlich war. Im Literaturteil bespricht E. Wiberg Teile der 8., völlig neu bearbeiteten Auflage dieses Handbuchs, und zwar die von 1958 bis 1961 erschienenen Bögen, die mehr als 10 000 Textseiten und mehr als 2000 Figuren enthielten, was nicht nur für den Rezensenten eine Herausforderung war.

In den Versammlungsberichten findet sich die Zusammenfassung eines Vortrages zur „Anwendung von paramagnetischer Resonanzspektroskopie auf das Studium oxydatischer Enzyme“ von H. Beinert, einem Pionier auf dem Gebiet der bioanorganischen Chemie. Unter anderem am Beispiel der Entdeckung von Oxidations-Reduktions-Katalysatoren, deren Signale „schon in Stücken von frisch gefrorenem Herzmuskel und von Leber sichtbar“ sind, erläutert er die Nützlichkeit der Elektronen-Resonanzspektroskopie für die Enzytologie.

Lesen Sie mehr in Heft 11/1962

Marine Ringsysteme: Eine enantioselektive Synthese des marinen Antibiotikums (–)-atrop-Abyssomicin C (siehe Schema) beruht auf der Bildung des Cyclohexanrings unter dualer Katalyse, dem goldkatalysierten Aufbau einer tricyclischen Spirotetronat-Einheit und der hoch effizienten Erzeugung des elfgliedrigen Rings durch eine Nozaki-Hiyama-Kishi-Reaktion.



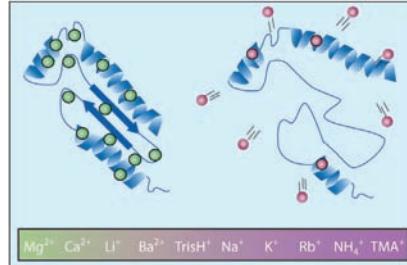
Naturstoffsynthese

F. Bihelovic,* R. N. Saicic* – 5785–5789

Total Synthesis of
(–)-atrop-Abyssomicin C



Kationische Helfer: Die massenspektrometrische Bestimmung von Proteinstrukturen kann durch Addition stabilisierender Kationen an das Gasphasenmolekül erleichtert werden. Dicht geladene Kationen (siehe Schema, grün) stabilisieren die Tertiärstruktur der Proteine und ermöglichen die genaue Massebestimmung homo- und heterogener Proteinkomplexe. Die Kationen bleiben während der Analyse fest am Protein gebunden und halten es so im gefalteten Zustand.



Proteinstrukturen

L. Han, S.-J. Hyung,
B. T. Ruotolo* – 5790–5793

Bound Cations Significantly Stabilize the Structure of Multiprotein Complexes in the Gas Phase



Drei in einem: Eine milde Pd^{II}-katalysierte Carboveresterung von Alkenen mit Alkin-carboxyderivaten verläuft über eine Dominosequenz aus Alkin-Alken-Kupplung und C-O-Bindungsknüpfung (siehe Schema). Die Stereoselektivität wird

durch die Wahl der Substrate und die Temperatur kontrolliert. Die Reaktion ist eine praktische Methode für den Aufbau biologisch aktiver Verbindungen mit α-Methylene-γ-lacton-Gerüst.

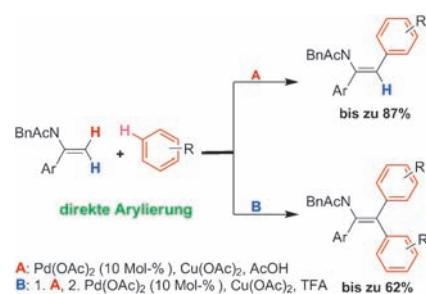
Synthesemethoden

L. B. Huang, Q. Wang, X. H. Liu,
H. F. Jiang* – 5794–5798

Switch of Selectivity in the Synthesis of α-Methylene-γ-Lactones: Palladium-Catalyzed Intermolecular Carboesterification of Alkenes with Alkynes



Nur Z: Eine atomökonomische Synthese von arylierten Z-Enamiden durch doppelte C-H-Funktionalisierung wird beschrieben. Die Z/E-Selektivität der palladiumkatalysierten Monoarylierung ist absolut (Schritt A im Schema), und komplexere Produkte können mithilfe einer anschließenden zweiten Arylierung erhalten werden, die den Einsatz von Trifluoressigsäure (TFA, Schritt B) erfordert.



C-H-Arylierung

S. Pankajakshan, Y. H. Xu, J. K. Cheng,
M. T. Low, T. P. Loh* – 5799–5803

Palladium-Catalyzed Direct C–H Arylation of Enamides with Simple Arenes



Asymmetrische Hydrierung

Z.-Y. Ding, F. Chen, J. Qin, Y.-M. He,
Q.-H. Fan* 5804–5808

Asymmetric Hydrogenation of 2,4-Substituted 1,5-Benzodiazepines Using Cationic Ruthenium Diamine Catalysts: An Unusual Achiral Counteranion Induced Reversal of Enantioselectivity



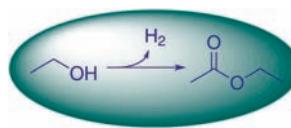
Die hoch enantioselektive Hydrierung von 2,4-disubstituierten 1,5-Benzodiazepinen mit den chiralen kationischen Ruthenium-Diamin-Katalysatoren (*R,R*)-**1** (siehe Schema; BArF = Tetrakis(3,5-bistrifluoromethylphenyl)borat) kann mit einem

Enantiomer des Liganden gezielt beide Enantiomere der 2,4-Diaryl-2,3,4,5-tetrahydro-1*H*-benzodiazepin-Produkte liefern. Entscheidend ist einzig das achirale Gegenion.

Homogene Katalyse

M. Nielsen, H. Junge, A. Kammer,
M. Beller* **5809–5811**

Towards a Green Process for Bulk-Scale Synthesis of Ethyl Acetate: Efficient Acceptorless Dehydrogenation of Ethanol

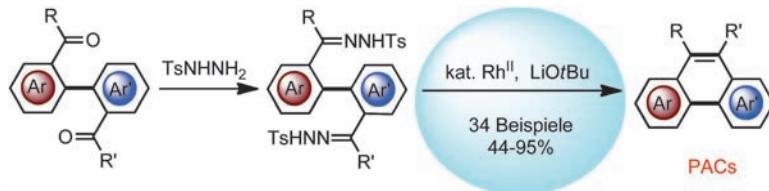


Grün und günstig: Eine effiziente akzeptorfreie dehydrierende Dimerisierung von Ethanol erzeugt neben Ethylacetat zusätzlich molekularen Wasserstoff als ein weiteres nützliches Produkt (siehe Schema). Unter milden Bedingungen und mit nur 50 ppm Rutheniumkatalysator werden hohe Ethylacetat-Ausbeuten und ausgezeichnete Umsatzzahlen erzielt.

Synthesemethoden

Y. Xia, Z. Liu, Q. Xiao, P. Qu, R. Ge,
Y. Zhang, J. Wang* 5812–5815

Rhodium(II)-Catalyzed Cyclization of Bis(*N*-tosylhydrazone)s: An Efficient Approach towards Polycyclic Aromatic Compounds



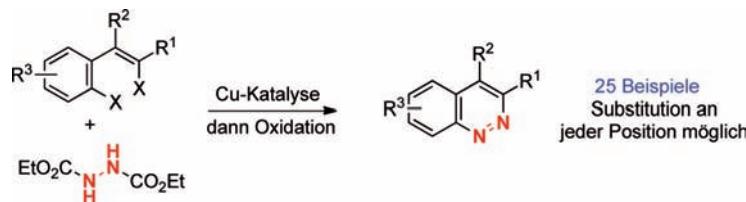
Polycyclische aromatische Verbindungen (PACs) sind leicht zugänglich, wenn man zwei Reaktionen kombiniert: eine Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung und eine durch

[Rh₂(OAc)₄] katalysierte Carbenreaktion der intermediären Bis(*N*-tosylhydrazone) (siehe Schema; Ts = 4-Toluolsulfonyl).

Heterocyclensynthese

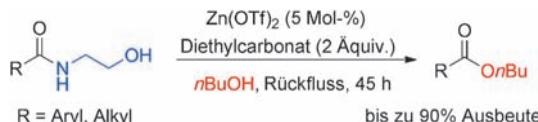
C. J. Ball, J. Gilmore,
M. C. Willis* **5816-5820**

Copper-Catalyzed Tandem C–N Bond Formation: An Efficient Annulative Synthesis of Functionalized Cinnolines



Eine zu wenig beachtete Klasse aromatischer Heterocyclen, die Cinnoline, wird durch die Kombination aus einem leicht verfügbaren Kupferkatalysator, einem ein-

fach aufgebauten Hydrazidnucleophil und bekannten difunktionalisierten Bausteinen in einem neuen und flexiblen Verfahren zugänglich (siehe Schema).



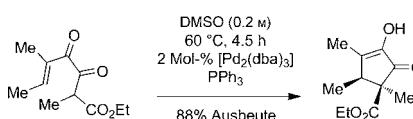
Schneidewerkzeug: $Zn(OTf)_2$ ist ein effizienter Katalysator für die selektive Spaltung von Amiden mit β -Hydroxyethylgruppe am Stickstoffatom. Der Mechanismus umfasst eine N,O-Acylumlagereung und eine Umesterung. Das neue

Katalysatorsystem kann auf die sequenzspezifische Spaltung von Peptidbindungen am Aminzentrum eines Serins angewendet werden. Tf = Trifluormethansulfonyl.

Amidspaltung

Y. Kita, Y. Nishii, T. Higuchi,
K. Mashima* — 5821–5824

Zinc-Catalyzed Amide Cleavage and Esterification of β -Hydroxyethylamides

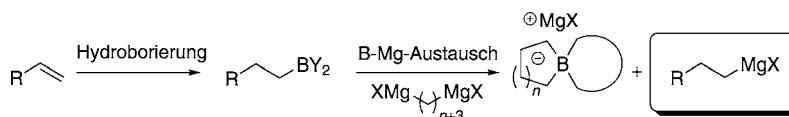


Auch so gelangt man zum Cyclus: Die erste Pd^0 -katalysierte Diketoestercyclisierung vom Nazarov-Typ (siehe Schema; dba = *trans,trans*-Dibenzylidenaceton) verläuft bei strikt neutralen pH-Bedingungen mit 70 bis 95 % Ausbeute. Dabei sind am Diketoester keine Arylsubstituenten erforderlich, was die Reaktion sehr nützlich macht, da sie somit auch mit aliphatischen Substraten möglich ist.

Palladiumkatalyse

N. Shimada, C. Stewart, W. F. Bow, A. Jolit, K. Wong, Z. Zhou,
M. A. Tijs* — 5825–5827

Neutral Nazarov-Type Cyclization Catalyzed by Palladium(0)



Tolerant: Ausgehend von Alkenen können Alkylmagnesium-Reagentien durch Hydroborierung und anschließenden Bor-Magnesium-Austausch synthetisiert werden (siehe Schema). Die verwendete Methode toleriert unterschiedliche funk-

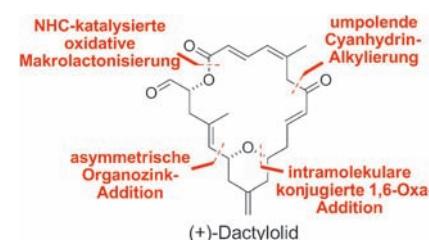
tionelle Gruppen. Die erhaltenen Alkylmagnesium-Reagentien können zur C-C-Bindungsbildung eingesetzt werden, z. B. in Alkylierungen oder übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungen.

Synthesemethoden

M. A. Reichle, B. Breit* — 5828–5832

Preparation of Alkylmagnesium Reagents from Alkenes through Hydroboration and Boron–Magnesium Exchange

Drei Schlüsselschritte umfasst die Totalsynthese von (+)-Dactylolid: eine konjugierte 1,6-Oxa-Addition eines 2,4-Dienals zum Aufbau der 2,6-*cis*-2-(4-Oxo-2-butenyl)tetrahydropyran-Untereinheit, eine Alkylierung mit einem umgepolten Cyanhydrin und eine NHC-katalysierte oxidative Makrolactonisierung zur Bildung des 20-gliedrigen Rings. NHC = N-heterocyclices Carben.



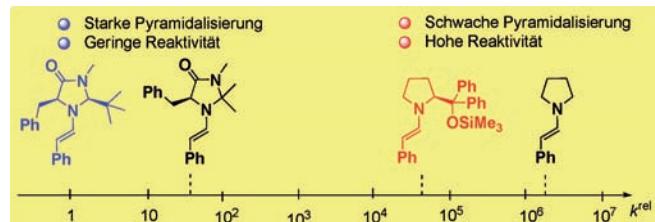
Naturstoffe

K. Lee, H. Kim,* J. Hong* — 5833–5836

N-Heterocyclic Carbene Catalyzed Oxidative Macrolactonization: Total Synthesis of (+)-Dactylolid

Organokatalyse

S. Lakhdar,* B. Maji,
H. Mayr* **5837–5840**



Enamine aus Imidazolidinonen:
Nucleophile mit geringer Reaktivität

Außergewöhnlich schwache Nucleophile:
Aus Imidazolidinonen abgeleitete Enamine sind 10^3 - bis 10^5 -mal weniger reaktiv als die vom Hayashi-Jørgensen-Katalysator

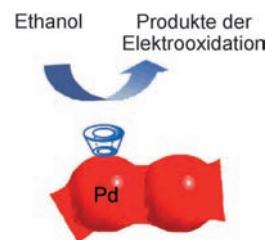
abgeleiteten Analoga. Dieser Befund erklärt die im Allgemeinen geringere Aktivität der MacMillan-Katalysatoren bei Enamin-aktivierten Reaktionen.

Metallische Aerogele

W. Liu, A.-K. Herrmann, D. Geiger,
L. Borchardt, F. Simon, S. Kaskel,
N. Gaponik, A. Eychmüller* **5841–5846**

Palladium-Aerogele für die hocheffiziente Elektrokatalyse

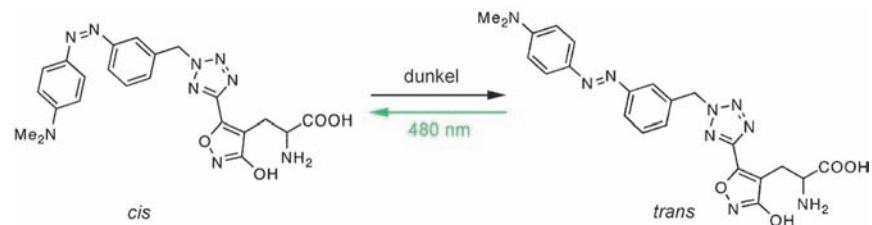
Hochaktive Leichtgewichte: Mit α -, β - oder γ -Cyclodextrin modifizierte Aerogele wurden durch Selbstorganisation von Pd-Nanopartikeln erhalten. Die Pd-Aerogele zeigen eine ausgezeichnete katalytische Aktivität in der Elektrooxidation von Ethanol, die auf die trügerfreie nanoskalige Struktur des Aerogelnetzwerks sowie auf die Wechselwirkungen des Ethanols mit den Kavitäten der Cyclodextrinmoleküle zurückgeführt werden kann.



Optochemische Genetik

P. Stawski, M. Sumser,
D. Trauner* **5847–5850**

Ein photochromer Agonist für AMPA-Rezeptoren



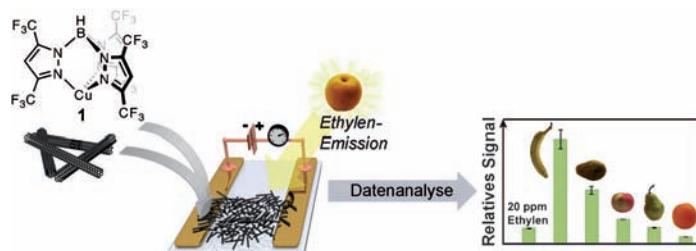
Lichtschranke: ATA-3 (siehe Schema), ein photochromer Agonist für AMPA-Rezeptoren, wohl die wichtigste Klasse der ionotropen Glutamatrezeptoren, ist Subtyp-selektiv, aktiviert den AMPA-Re-

zeptor GluA2 im Dunkeln und inaktiviert schnell bei Bestrahlung mit blau-grünem Licht. Die Substanz kann somit verwendet werden, um neuronale Aktivitäten im Säugerhirn zu steuern.

VIP Ethylen-Nachweis

B. Esser, J. M. Schnorr,
T. M. Swager* **5851–5855**

Selektiver Nachweis von Ethylen gas mit Kohlenstoffnanoröhren als Hilfsmittel in der Fruchtreifebestimmung

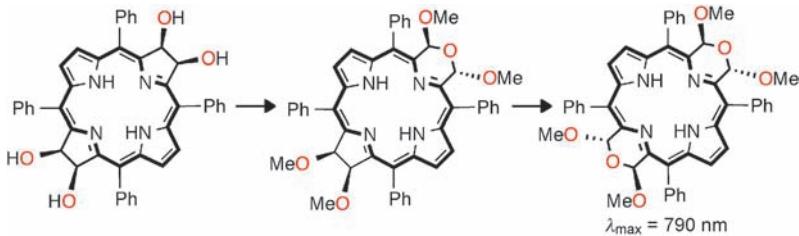


Äpfel mit Birnen verglichen: Ein chemoresistiver, selektiver Sensor für Ethylen wurde aus dem Kupfer-Komplex 1 und einwandigen Kohlenstoffnanoröhren her-

gestellt. Die Nützlichkeit der Sensoren wurde demonstriert, indem der Reifeprozess verschiedener Früchte verfolgt wurde.

Titelbild





Beide Pyrrolidineeinheiten in *meso*-Tetraaryl-7,8,17,18-tetrahydroxybakteriochlorinen können nacheinander zu Morphinringen expandiert werden, um die ersten Bakteriochlorin-artigen Derivate mit zwei von Pyrrol verschiedenen Heterocyclen zu erhalten. Röntgenstrukturanalysen zeigen

nichtplanare Konformationen, und die optischen Spektren sind signifikant rotverschoben. Konformationen und photo-physikalische Eigenschaften lassen sich durch die Einführung von Verknüpfungen zwischen β - und *o*-Phenyl-Positionen modulieren.



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



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



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



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 Schwesternzeitschriften der Angewandten — 5622 – 5624

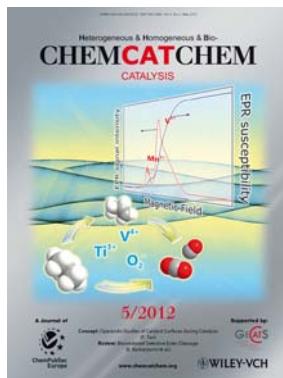
Stellenanzeigen — 5609, 5634

Vorschau — 5862

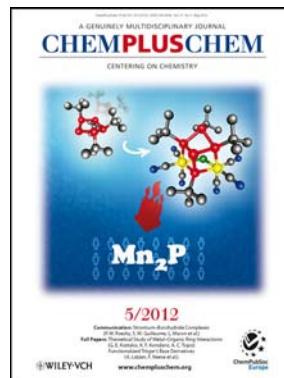
Weitere Informationen zu:



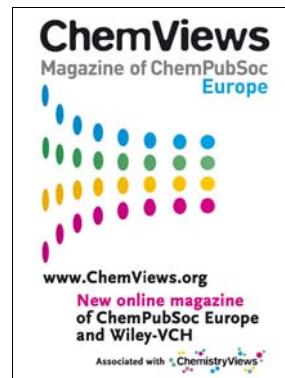
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.ChemViews.org

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte Fest-Symposium

GDCh

Dienstag, den 12. März 2013

Henry-Ford-Bau / FU Berlin*

Redner



Carolyn R.
Bertozzi



François
Diederich



Alois
Fürstner



Roald Hoffmann
(Nobelpreis 1981)



Susumu
Kitagawa



Jean-Marie Lehn
(Nobelpreis 1987)



E.W. „Bert“
Meijer



Frank
Schirrmacher
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert
Schlögl



George M.
Whitesides



Ahmed Zewail
(Nobelpreis 1999)

Weitere Informationen:



angewandte.org/symposium



* Die Chemiedozententagung 2013
findet am 11. und 13. März 2013 an
gleicher Stelle statt.



WILEY-VCH

GDCh
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER