

Autoren-Profile

„Nach was ich in einer Publikation als erstes schaue, ist etwas Neues für mich.

Das Wichtigste, was ich von meinen Eltern gelernt habe, ist Selbstständigkeit. ...“

Dies und mehr von und über Barry M. Trost finden Sie auf Seite 7182.

Barry M. Trost 7182–7184

Nachrufe

Herbert D. Kaesz (1933–2012)

Zi-Ling Xue 7185–7186

Kinetics of Chemical Reactions

Guy Marin, Gregory S. Yablonsky

Molecular Cluster Magnets

Richard Winpenny

Bücher

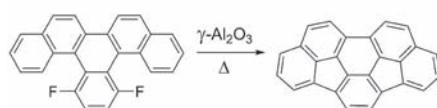
rezensiert von F. J. Keil 7187

rezensiert von R. Clérac 7188

Highlights**Geodätische mehrkernige Arenen**

C. Thilgen* 7190–7192

Synthese von geodätischen mehrkernigen Arenen und Fullerenen durch intramolekulare Aryl-Aryl-Kupplung



Den Bogen raus! Während der letzten beiden Dekaden war die Blitz-Vakuum-pyrolyse von Chlor- und Bromarenen die Methode der Wahl zur Synthese von gekrümmten mehrkernigen Arenen oder C_{60} durch intramolekulare Aryl-Aryl-Kupplung. Jüngst konnten sogar Fluorarene unter

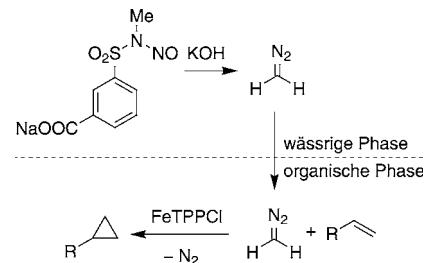
recht milden Bedingungen entsprechenden Kupplungen unterworfen werden, indem der C_{Ar} -F-Bindungsbruch mit der Knüpfung sehr starker Si-F- oder Al-F-Bindungen gekoppelt wurde (siehe Bild; grün C, weiß H).

Cyclopropane

J. Kaschel, T. F. Schneider,
D. B. Werz* 7193–7195

Ein Topf – zwei Phasen: Eisen-katalysierte Cyclopropanierung mit *in situ* erzeugtem Diazomethan

Gebändigt! Der sichere Umgang mit Diazomethan wird durch eine Zweiphasenreaktion ermöglicht. Die in wässriger Umgebung gebildete, hochreaktive Spezies wird direkt nach Übergang in die organische Phase mit einem Olefin zur Reaktion gebracht. Als Katalysator für die Cyclopropanierung dient ein luftstabilen Eisen(III)-Porphyrin-Komplex.



Essays

Wissenschaftsphilosophie

G. Franck* 7196–7200

Moderne Naturwissenschaft: ein Fall kollektiver Intelligenz? Über die Rolle der Denökonomie und belohnenden Beachtung in der Wissensproduktion

Bitte um Beachtung: Bewusstsein ist etwas anderes als die Fähigkeit, Information zu verarbeiten, denn es enthält eine subjektive Qualität, die für einen außenstehenden Beobachter nicht existiert. Da die Naturwissenschaften auf Beobachtung basieren, sind sie sich dieser Subjektivität nicht bewusst und werden darum

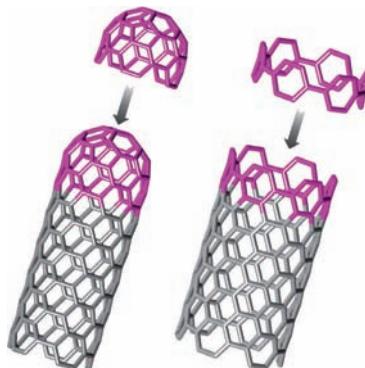
nicht oft als kollektive Intelligenz definiert. In diesem Essay werden die Rollen von Intelligenz und Beachtung diskutiert sowie eine Analyse der wissenschaftlichen Kommunikation und Zitierung versucht, um zu ermitteln, ob die Naturwissenschaften ein Fall kollektiver Intelligenz sind.

Kurzaufsätze

Kohlenstoffnanoröhren

U. H. F. Bunz,* S. Menning,
N. Martín* 7202–7209

para-Verknüpfte Cyclophenylene und halbkugelförmige Polyarene: Bausteine für einwandige Kohlenstoffnanoröhren?



Kohlenstoffnanoröhren durch Design?

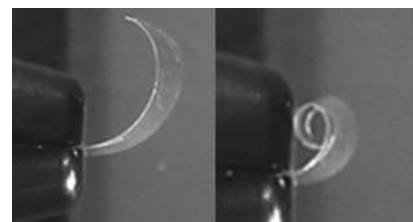
Cyclo-*para*-phenylene sind Monomere für die Synthese von Lehnseßel-Kohlenstoffnanoröhren (rechts im Bild) und zudem vielversprechende Fluorophore mit größenabhängigen Emissionseigenschaften. Geodäische Polyarene bieten eine interessante Alternative für den rationalen Aufbau von Kohlenstoffnanoröhren durch chemische Verlängerung der gekrümmten Kohlenwasserstofftemplate (links).

Intelligente Materialien

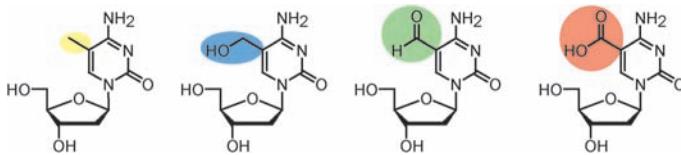
D. J. Broer, C. M. W. Bastiaansen,
M. G. Debije,
A. P. H. J. Schenning* 7210–7218

Funktionelle organische Materialien auf der Basis polymerisierter flüssigkristalliner Monomere: supramolekulare wasserstoffverbrückte Systeme

Die Selbstorganisation von Flüssigkristallen kann genutzt werden, um wohldefinierte nanostrukturierte funktionelle Materialien herzustellen. Das Bild zeigt einen Polymerfilm, erzeugt aus wasserstoffverbrückten Dimeren und einem Netzbildner, der sich auf Änderung der relativen Feuchtigkeit hin aufrollt und wieder gerade richtet.



Aufsätze



DNA und RNA enthalten neben den vier kanonischen Nukleobasen eine Vielzahl modifizierter Nukleoside, die ihren chemischen Informationsgehalt vergrößern, darunter die vier epigenetischen Basen mC, hmC, fC und caC (siehe Schema). Aufgabe dieser modifizierten Basen ist es,

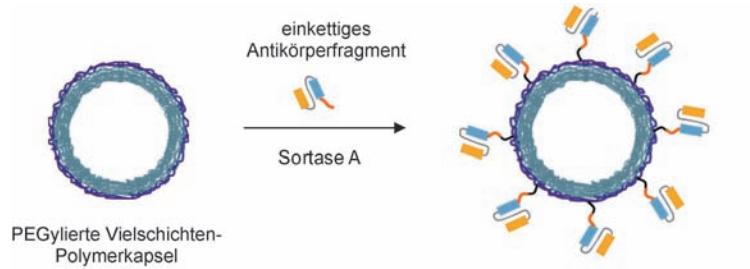
zusätzlich zur ersten Informationsebene der DNA und RNA, die durch die Abfolge der kanonischen Watson-Crick-Basen bereitgestellt wird, eine zweite Ebene auf der Basis chemischer Komplexität aufzubauen.

Biochemie

T. Carell,* C. Brandmayr, A. Hienzsch, M. Müller, D. Pearson, V. Reiter, I. Thoma, P. Thumbs, M. Wagner — 7220–7242

Struktur und Funktion nicht-kanonischer Nukleobasen

Zuschriften



Das Enzym Sortase A zur Funktionalisierung PEGylierter Kapseln mit einem aktivationspezifischen einkettigen Antikörper (scFv) gegen Plättchen ermöglicht die schnelle, kovalente und ortsspezifische Funktionalisierung von Transport-

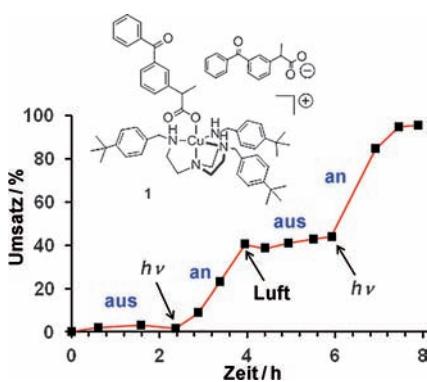
vehikeln unter milden Bedingungen. Mit scFv bedeckte PEGylierte Kapseln binden hoch selektiv an Thrombi, was auf einen möglichen Einsatz in der Thrombosetherapie hindeutet.

Enzymkatalyse

M. K. M. Leung, C. E. Hagermeyer,* A. P. R. Johnston, C. Gonzales, M. M. J. Kamphuis, K. Ardipradja, G. K. Such, K. Peter, F. Caruso* — 7244–7248

Bio-Click Chemistry: Enzymatic Functionalization of PEGylated Capsules for Targeting Applications

Frontispiz



Bei Raumtemperatur inaktiv in Methanol ist der Kupfer(II)-tren-ketoprofenat-Präkatalysator **1** (siehe Bild). Er wird aber rasch und quantitativ durch Bestrahlung mit Licht zu Cu¹ reduziert und ist dann ein sehr reaktiver Klickkatalysator. Wird Luft in das Reaktionsmedium eingebracht, wird die Katalyse ausgeschaltet, Spülen mit Argon und anschließendes Bestrahen schaltet sie wieder an.

Schaltbarer Katalysator

L. Harmand, S. Cadet, B. Kauffmann, L. Scarpantonio, P. Batat, G. Jonusauskas, N. D. McClenaghan, D. Lastécouères, J.-M. Vincent* — 7249–7253

Copper Catalyst Activation Driven by Photoinduced Electron Transfer: A Prototype Photolabile Click Catalyst

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte *Fest-Symposium*

GDCh

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

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
Schlegl



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



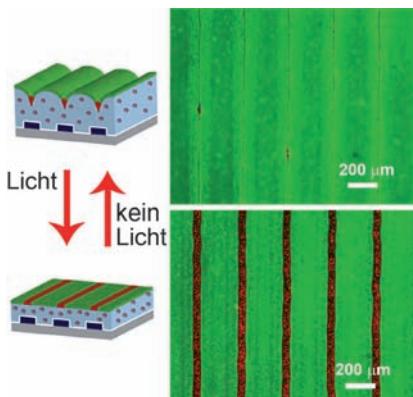
Grundlegende Erkenntnisse darüber, welche Faktoren die Eigenschaften und die Struktur von Goldnanopartikel-(AuNP)-basierten Aggregaten bestimmen, ermöglichen die gezielte Konstruktion neuer Materialien. Größe und Form

sowie die optischen Eigenschaften der AuNP-Aggregate werden von den elektronischen Eigenschaften des organischen Vernetzers und von der Art der AuNPs vorgegeben.

Nanostrukturen

M. Orbach, M. Lahav, P. Milko, S. G. Wolf, M. E. van der Boom* ————— 7254–7257

Setting the Environmental Conditions for Controlling Gold Nanoparticle Assemblies

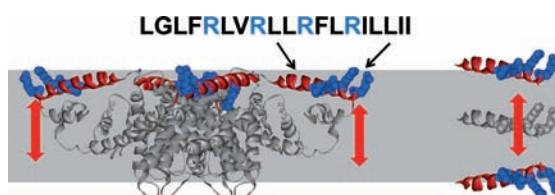


Mit sichtbarem Licht können chemische Oberflächenmuster auf der Basis von Hybrideugen thermisch responsiver, Eisenoxid-Nanopartikel enthaltender Poly(*N*-Isopropylacrylamid)-Copolymeren-Netzwerke geschaltet werden. Die Schwellung dieser Hybridegele wird bei Bestrahlung mit Licht reduziert, was die kontrollierte Entfaltung der durch elastische Oberflächeninstabilitäten gebildeten Merkmale ermöglicht.

Responsive Gele

J. Yoon, P. Bian, J. Kim, T. J. McCarthy, R. C. Hayward* ————— 7258–7261

Local Switching of Chemical Patterns through Light-Triggered Unfolding of Creased Hydrogel Surfaces



Frei beweglich: Nach einem kürzlich vorgestellten Modell für die Spannungskontrolle in Kaliumkanälen stehen die vier Argininreste der S4-Helix (links), eines Spannungssensors, in direktem Kontakt mit den Membranlipiden und bewegen

sich während des Gating-Prozesses in den Kohlenwasserstoffkern der Membran. Hier wird gezeigt, dass die physikalischen Eigenschaften der isolierten S4-Sequenz (rechts) zur freien Bewegung durch synthetische Membranen ausreichen.

Membranproteine

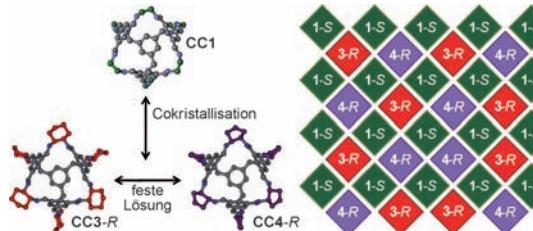
J. He, K. Hristova, W. C. Wimley* ————— 7262–7265

A Highly Charged Voltage-Sensor Helix Spontaneously Translocates across Membranes

Organische Käfige

T. Hasell, S. Y. Chong, M. Schmidtmann,
D. J. Adams, A. I. Cooper* — **7266–7269**

Porous Organic Alloys



Poröse ternäre Cokristalle wurden durch chirale Erkennung zwischen organischen Käfigmolekülen erhalten. Ein Molekül, **CC1**, besetzt 50% der Gitterpositionen, und zwei andere Moleküle, **CC3** und **CC4**,

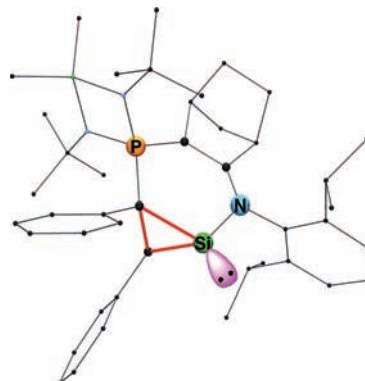
besetzen fehlgeordnet die übrigen Positionen (siehe Bild). Es besteht ein lineares Verhältnis zwischen der Zusammensetzung und den Gitterparametern der Cokristalle.

Siliciumchemie

R. Rodriguez, T. Troadec, T. Kato,*
N. Saffon-Merceron, J.-M. Sotiropoulos,
A. Baceiredo* — **7270–7273**

Synthesis and Characterization of an Isolable Base-Stabilized Silacycloprop-1-ylidene

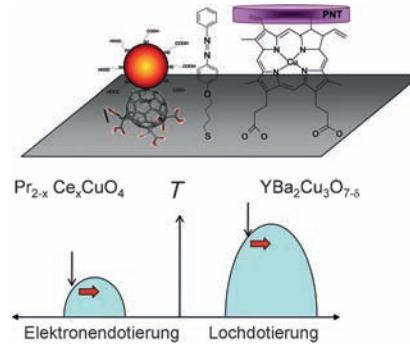
Stabil trotz Spannung: Ein isolierbares Silacycloprop-1-yliden, das durch intramolekulare Komplexierung an ein Iminophosphorylid-Fragment stabilisiert ist, konnte isoliert und vollständig charakterisiert werden. Der hoch gespannte kleine Silylenring entsteht über eine beispiellose $\text{Si}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Si}^{\text{II}}$ -Umlagerung unter sehr milden Bedingungen.



Hochtemperatursupraleiter

I. Carmeli,* A. Lewin, E. Flekser,
I. Diamant, Q. Zhang, J. Shen, M. Gozin,
S. Richter,* Y. Dagan* — **7274–7277**

Tuning the Critical Temperature of Cuprate Superconductor Films with Self-Assembled Organic Layers

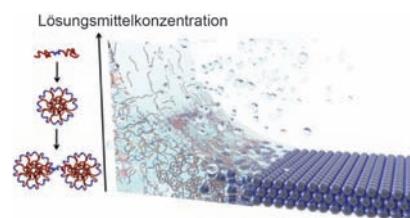


Mithilfe selbstorganisierter Monoschichten gelingt die Steuerung des T_c -Wertes von Hochtemperatursupraleitern. Dazu werden polare Moleküle an die Oberfläche des Supraleiters adsorbiert (siehe Schema) und so dessen Ladungsträgerkonzentration durch Ladungstransport oder lichtinduzierte Polarisation verändert.

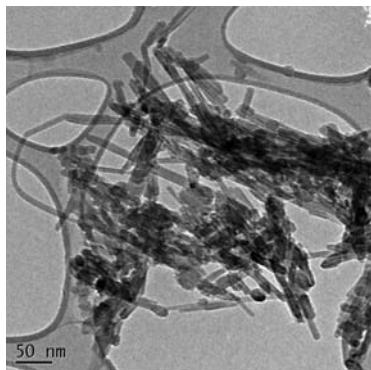
Dynamische Membranen

P. Tyagi, A. Deratani, D. Bouyer, D. Cot,
V. Gence, M. Barboiu,* T. N. T. Phan,
D. Bertin, D. Gigmes,
D. Quemener* — **7278–7282**

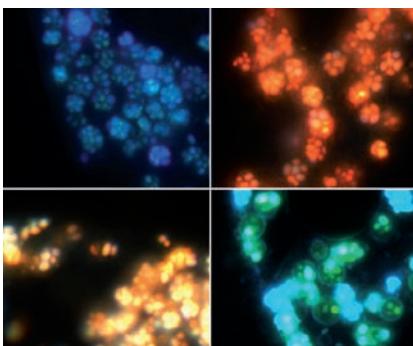
Dynamic Interactive Membranes with Pressure-Driven Tunable Porosity and Self-Healing Ability



Mithilfe von Druck kann die Morphologie dynamischer interaktiver Membranen, die aus Micellen auf der Basis eines Triblockcopolymers bestehen, justiert werden. Damit sind Membranen mit unterschiedlichen Porositäten zugänglich, die die Filterleistung regulieren und steuern können und zudem eine effektive Selbstheilung zeigen.

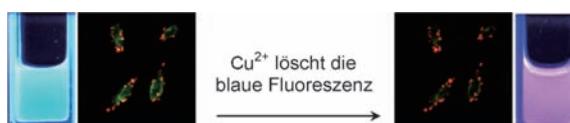
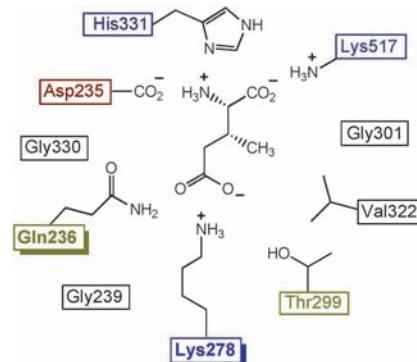


CNN News: N-dotierte Kohlenstoffnanonadeln (CNNs) entstehen bei der Selbstorganisation von Kern-Schale-Nanostrukturen und -Nanoreaktoren um Cellulosenanowadeln mit anschließender Graphitisierung. Die Nanowadeln (siehe Bild) sind durch gut organisierte graphische Multischichten und große Anteile N-dotierter Kantenebenen charakterisiert. Die Materialien sind effiziente metallfreie Elektrokatalysatoren der Hydrazinoxidation.



DNA-basierte Farbpalette: Spektrale Beschränkungen gängiger organischer Farbstoffe erschweren oder verhindern die Visualisierung und Verfolgung biologischer Komponenten in rasch beweglichen Systemen. Ein multispektraler Satz von DNA-konjugierten Fluorophoren wurde entwickelt, der zur zellulären Bildgebung (siehe Schema) und Verfolgung biologischer Bewegungen auf der Subsekunden-Zeitskala verwendet werden kann.

Calcium-abhängige Antibiotika (CDA) sind cyclische Lipopeptide, die durch nichtribosomale Peptidsynthetasen (NRPS) aufgebaut werden. Durch Modifizieren des aktiven Zentrums der 3-Methylglutamat-aktivierenden Adenylierungsdomäne (A-Domäne) der CDA-NRPS gelang der Einbau von synthetischem 3-Methylglutamin in CDA. Dies ist das erste Beispiel für die gezielte Veränderung von A-Domänen mit dem Ziel, synthetische „nichtnatürliche“ Aminosäuren in nichtribosomale Peptide einzuführen.



Ein empfindlicher Sensor: Eine Methode zur Bildgebung von Kupfer(II)-Ionen wurde entwickelt. Diese Methode beruht auf der molekularen Erkennung der Kupfer(II)-Ionen durch N-(2-Aminoethyl)-

N,N,N',N'-tris(pyridin-2-ylmethyl)ethan-1,2-diamin (AE-TPEA), das in ein Hybrid-System aus Kohlenstoff und CdSe/ZnS-Quantenpunkten integriert wurde.

Graphitnanonadeln

R. Silva, J. Al-Sharab,
T. Asefa* **7283 – 7287**

Edge-Plane-Rich Nitrogen-Doped Carbon Nanowires and Efficient Metal-Free Electrocatalysts



Fluoreszenzbildgebung

S. Wang, J. Guo, T. Ono,
E. T. Kool* **7288 – 7292**

DNA Polyfluorophores for Real-Time Multicolor Tracking of Dynamic Biological Systems



Biosynthese-Engineering

J. Thirlway, R. Lewis, L. Nunns,
M. Al Nakeeb, M. Styles, A.-W. Struck,
C. P. Smith, J. Micklefield* **7293 – 7296**

Introduction of a Non-Natural Amino Acid into a Nonribosomal Peptide Antibiotic by Modification of Adenylation Domain Specificity



Bildgebungsverfahren

A. Zhu, Q. Qu, X. Shao, B. Kong,
Y. Tian* **7297 – 7301**

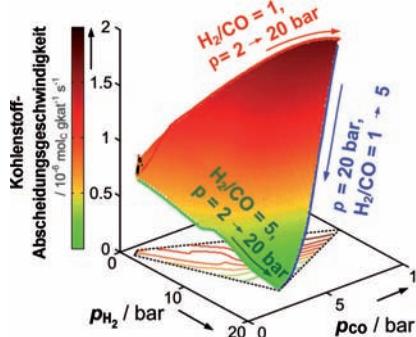
Carbon-Dot-Based Dual-Emission Nanohybrid Produces a Ratiometric Fluorescent Sensor for In Vivo Imaging of Cellular Copper Ions



Fischer-Tropsch-Synthese

A. C. J. Koeken,* H. M. Torres Galvis,
T. Davidian, M. Ruitenbeek,
K. P. de Jong* 7302–7305

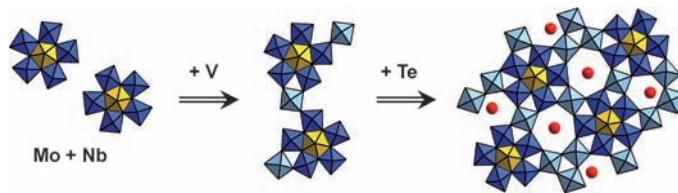
Suppression of Carbon Deposition in the Iron-Catalyzed Production of Lower Olefins from Synthesis Gas



Druck-Sache: Mithilfe einer schwingenden Mikrowaage wurde die Kohlenstoffabscheidung auf einem Eisen-Katalysator für die hoch selektive und aktive Produktion kurzkettiger Olefine verfolgt. Bei zunehmendem Druck beeinflusst das H₂/CO-Verhältnis die Kohlenstoffabscheidungsgeschwindigkeit in solch einer Weise, dass Bedingungen gefunden werden konnten, die zu minimaler Kohlenstoffabscheidung, geringer Selektivität für Methan und hoher Olefinselektivität führen.

Polyoxometallate

M. Sanchez Sanchez, F. Girsdis, M. Jastak, P. Kube, R. Schlögl, A. Trunschke* 7306–7309



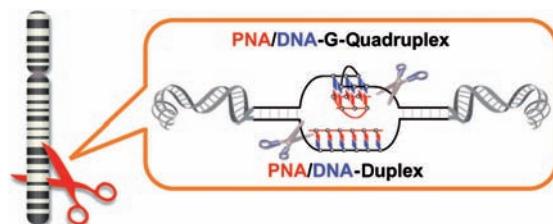
Aiding the Self-Assembly of Supramolecular Polyoxometalates under Hydrothermal Conditions To Give Precursors of Complex Functional Oxides

In-situ-Raman-Spektroskopie eröffnet Einblicke in molekulare Prozesse während der Synthese komplexer nanostrukturierter MoVTeNb-Oxide unter Hydrothermalbedingungen (siehe Bild: Nb gelb,

Mo blau, V/Mo hellblau, Te rot). Dieses Wissen hilft, die Synthese effizienter auf das gewünschte Produkt mit verbesserter Funktionalität auszurichten.

DNA-Erkennung und -Spaltung

T. Ishizuka, J. Yang, M. Komiyama,* Y. Xu* 7310–7314



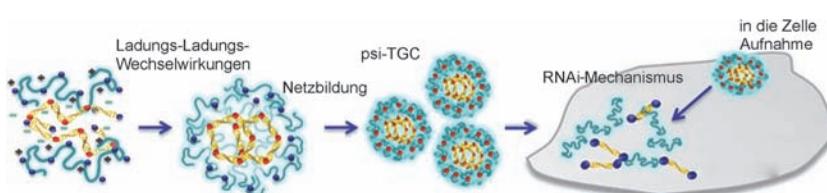
G-Rich Sequence-Specific Recognition and Scission of Human Genome by PNA/DNA Hybrid G-Quadruplex Formation

Ein Ass: Eine einzige Peptidnucleinsäure (PNA) adressiert effektiv die G-reiche Region in doppelsträngiger DNA durch Bildung eines PNA/DNA-Hybrid-G-Quadruplex. Nur eine Zielposition im gesamten menschlichen Genom wurde selektiv

durch den Hybrid-G-Quadruplex gespalten. Eine solche positionsselektive DNA-Spaltung ist entscheidend für Genmanipulationen in der Molekularbiologie, Biotechnologie und Therapie.

siRNA-Transport

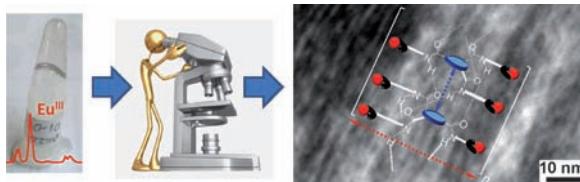
S. J. Lee, M. S. Huh, S. Y. Lee, S. Min, S. Lee, H. Koo, J.-U. Chu, K. E. Lee, H. Jeon, Y. Choi, K. Choi, Y. Byun, S. Y. Jeong, K. Park, K. Kim,* I. C. Kwon* 7315–7319



Tumor-Homing Poly-siRNA/Glycol Chitosan Self-Cross-Linked Nanoparticles for Systemic siRNA Delivery in Cancer Treatment

Die kondensierte Fassung: Thioliertes Glycolchitosan bildet durch Ladungs-Ladungs-Wechselwirkungen und Netzbildung mit polymerisierten siRNAs stabile Nanopartikel (siehe Schema). Die Poly-siRNA/Glycolchitosan-Nanopartikel (psi-

TGC) sind in vivo genügend stabil für den systemischen Transport von siRNAs. Das Abschalten von Tumorproteinen durch psi-TGC resultierte in reduzierten Tumorgrößen und verminderter Tumorvaskularisation.



Eu^{III} – das letzte Puzzlestück: Die europiuminduzierte Selbstorganisation von Liganden mit einem C_3 -symmetrischen Benzol-1,3,5-tricarboxamid-Kern führt zu lumineszierenden Gelen. Durch Wasserstoffbrücken zwischen den Liganden ent-

stehen supramolekulare Polymere. Sie werden durch die Koordination von Terpyridin-Endgruppen mit Eu^{III}-Ionen in die Gelform überführt (blauer unterbrochener Pfeil: Abstand zwischen zwei Liganden in Strangrichtung).

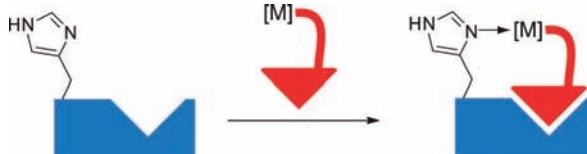
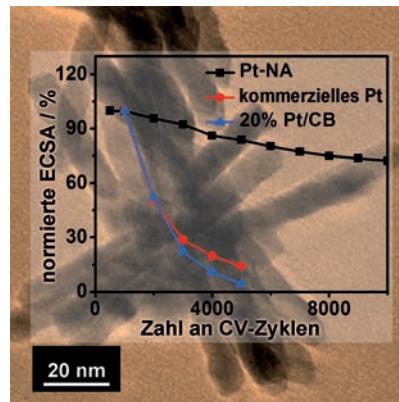
Supramolekulare Chemie

O. Kotova, R. Daly, C. M. G. dos Santos, M. Boese, P. E. Kruger, J. J. Boland,* T. Gunnlaugsson* **7320–7324**

Europium-Directed Self-Assembly of a Luminescent Supramolecular Gel from a Tripodal Terpyridine-Based Ligand



Sieger im Langzeittest: Cluster von Pt-Nanodrähten (3D-Pt-Nanoaggregate, Pt-NAs) sind geeignete Elektrokatalysatoren für Niedertemperatur-Brennstoffzellen. Beim Vergleich mit einem kommerziellen Pt-Katalysator und mit 20 Gew.-% Pt auf Aktivkohle (20% Pt/CB) erwiesen sich die Pt-NAs über tausende von Spannungszyklen hinweg als erstaunlich stabil und katalytisch aktiv (siehe Diagramm).



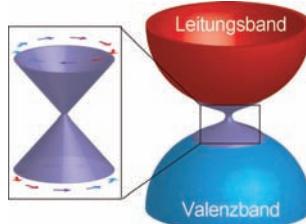
Gemeinsam stark: Die kooperative Bindung organischer (rot im Bild) und anorganischer Fragmente ist eine Strategie zur wirksamen Inhibition von Protein-Protein-Wechselwirkungen. Die Affinität andernfalls schwächer Liganden wird

durch die gezielte Koordination eines Rhodium(II)-Zentrums an definierte Lewis-basische Seitenketten in der Umgebung der Proteinbindungsstelle verbessert.

Platin-Elektrokatalysatoren

B. Y. Xia, W. T. Ng, H. B. Wu, X. Wang,* X. W. Lou* **7325–7328**

Self-Supported Interconnected Pt Nanoassemblies as Highly Stable Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells



Topologische Isolatoren bestehen aus schweren Atomen und besitzen spezielle Oberflächen- oder Kantenzustände. Ihre elektronische Struktur wird durch einen Dirac-Kegel in der Volumenphasen-Bandlücke charakterisiert, der durch eine starke Spin-Bahn-Kopplung entsteht (siehe Bild). Aus der Sicht eines Chemikers werden einfache Regeln unter Verwendung von Bindungen, Bändern, Symmetrie und Kernladungen vorgeschlagen.

Topologische Isolatoren

L. Müchler, H. J. Zhang, S. Chadov, B. H. Yan, F. Casper, J. Kübler, S. C. Zhang, C. Felser* **7333–7337**

Topological Insulators from a Chemist's Perspective



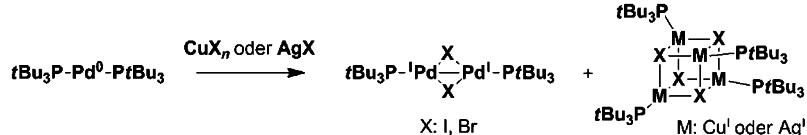


Homogene Katalyse

M. Aufiero, F. Proutiere,
F. Schoenebeck* **7338–7342**



Redox Reactions in Palladium Catalysis:
On the Accelerating and/or Inhibiting
Effects of Copper and Silver Salt Additives
in Cross-Coupling Chemistry Involving
Electron-rich Phosphine Ligands



Ein Katalysezyklus wird in Frage gestellt: Pd⁰-Katalysatoren werden durch Cu- und Ag-Salze leicht oxidiert und ergeben zweikernige Pd^I-Komplexe und Cu^I- oder Ag^I-Cubane (siehe Schema). Die Reaktivitäten der erhaltenen Pd^I-Dimere sind im Einklang mit Beobachtungen additiver

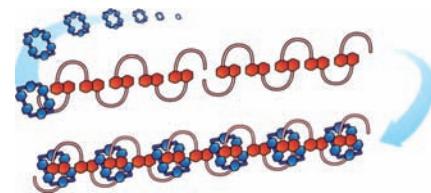
Effekte in der Kreuzkupplungschemie. Die Ergebnisse deuten auf die mögliche Existenz alternativer Katalysezyklen über zweikernige Pd^I-Komplexe anstelle der derzeit akzeptierten synergistischen Zyklen mit Pd⁰/Pd^{II}-Komplexen und Cu oder Ag hin.

Supramolekulares Kristall-Engineering

Z. Zhu, H. Li, Z. Liu, J. Lei, H. Zhang,
Y. Y. Botros, C. L. Stern, A. A. Sarjeant,*
J. F. Stoddart,*
H. M. Colquhoun* **7343–7347**



Oligomeric Pseudorotaxanes Adopting
Infinite-Chain Lattice Superstructures



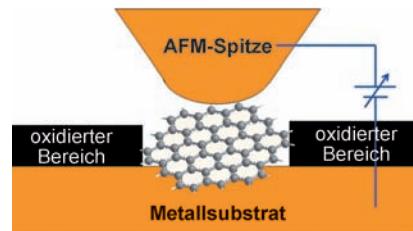
Nur eine Illusion: Oberhalb einer kritischen Kettenlänge, bei Oligomeren mit fünf oder mehr Erkennungseinheiten, werden im Festkörper scheinbar endlose Donor-Akzeptor-Polymerpseudorotaxane gebildet (siehe Bild). Röntgenstrukturanalysen dreier Kristalle zeigen, dass die oligomeren Ketten zwar eindeutig diskret und monodispers sind, im Kristall aber trotzdem endlos ausgedehnt erscheinen.

Elektronische Struktur

S. Fujii,* T. Enoki* **7348–7353**



Clar's Aromatic Sextet and π -Electron
Distribution in Nanographene



Kantiges Graphen: Die Elektronenverteilung in Nanographenfragmenten, die zwischen oxidierten Graphenbereichen isoliert sind, wurde rastersondenmikroskopisch untersucht (siehe Bild). Die von der Kantenform abhängige Lokalisierung und Migration des Clar-Sextetts erklärt die beobachtete Verteilung der π -Zustände und ermöglicht die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften.

Funktionalisierbare steuernde Gruppen

C. Wang, H. Chen, Z. Wang, J. Chen,
Y. Huang* **7354–7357**



Rhodium(III)-Catalyzed C–H Activation of
Arenes Using a Versatile and Removable
Triazene Directing Group

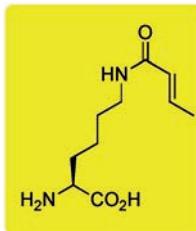


Jede Menge Möglichkeiten: Eine Rhodium(III)-katalysierte *ortho*-selektive Olefinierung von Arenen mit einem neuartigen Triazene als steuernder Gruppe zeichnet sich durch eine beachtliche Breite der nachträglichen Funktionalisie-

rungsmöglichkeiten aus, was eine wesentliche Einschränkung bei den Produkten von sp^2 -C–H-Aktivierungen/Funktionalisierungen – die eingeschränkte strukturelle Vielfalt – obsolet macht.

Rücktitelbild

Eine neue posttranslational modifizierte Aminosäure, Crotonyllysin (Kcr), wurde mithilfe eines evolvierten Pyrrolysyl-tRNA/Synthetase-tRNA-Paars gentechnisch in Proteine in Bakterien- und Säugerzellen eingebaut. Die Fähigkeit, Histone mit homogenen ortsspezifischen KCr-Modifikationen herzustellen, wird helfen, die biologische Rolle dieser kürzlich identifizierten posttranslationalen Modifikation aufzuklären.



Posttranskriptionale Modifikationen

C. H. Kim, M. Kang, H. J. Kim,
A. Chatterjee, P. G. Schultz* **7358–7361**

Site-Specific Incorporation of ϵ -N-Crotonyllysine into Histones



In Gegenwart von amorphem MnO_2 können verschiedene Methylarene (auch solche mit zwei oder mehr Methylgruppen) selektiv und in mäßigen bis hohen Ausbeuten in die entsprechenden primä-

ren Monoamide umgewandelt werden. Zurückgewonnenes amorphes MnO_2 konnte ohne größere Leistungseinbuße wiederverwendet werden.

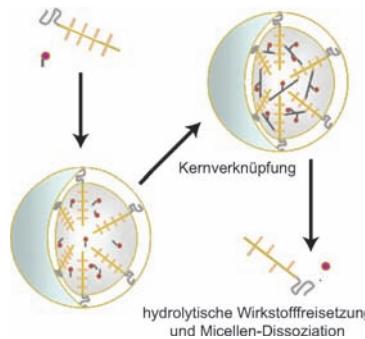
Oxidative Amidierung

Y. Wang, K. Yamaguchi,
N. Mizuno* **7362–7365**

Manganese Oxide Promoted Liquid-Phase Aerobic Oxidative Amidation of Methylarenes to Monoamides Using Ammonia Surrogates



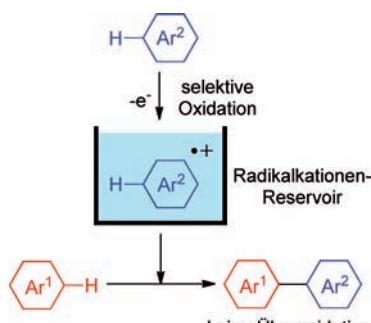
Polymerisierbare und hydrolytisch spaltbare Derivate von Dexamethason (DEX, roter Punkt) wurden kovalent in kernverknüpften Polymer-Micellen bestehend aus einem temperaturempfindlichen Blockcopolymer (gelber und grauer Baustein) eingeschlossen. Die Freisetzungsraten konnte über den Oxidationsgrad des Thioethers im Linker des Wirkstoffderivats gesteuert werden. Mit den DEX-Micellen wurde entzündliche rheumatische Arthritis in zwei Tiermodellen effizient behandelt.



Wirkstofftransport

B. J. Crielaard, C. J. F. Rijcken, L. D. Quan,
S. van der Wal, I. Altintas, M. van der Pot,
J. A. W. Kruijtzer, R. M. J. Liskamp,
R. M. Schiffelers, C. F. van Nostrum,
W. E. Hennink, D. Wang, T. Lammers,*
G. Storm* **7366–7370**

Glucocorticoid-Loaded Core-Cross-Linked Polymeric Micelles with Tailorable Release Kinetics for Targeted Therapy of Rheumatoid Arthritis



Eins nach dem anderen: Bei einer Methode für oxidative C-H/C-H-Kreuzkupplungen werden aromatische Verbindungen mit Aryl-Radikalkationen umgesetzt, die zuvor durch Tief temperaturelektrolyse in Form eines „Radikalkationen-Reservoirs“ erzeugt wurden (siehe Schema). Das Verfahren umgeht sowohl die unselektive Oxidation der Substrate als auch die Oxidation der Produkte. Die C-H/C-H-Kreuzkupplungen gelingen ohne Einsatz von Metallkomplexen oder chemischen Oxidationsmitteln.

Radikalreaktionen

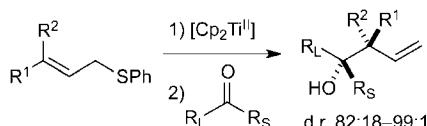
T. Morofuji, A. Shimizu,
J. Yoshida* **7371–7374**

Metal- and Chemical-Oxidant-Free C-H/C-H Cross-Coupling of Aromatic Compounds: The Use of Radical-Cation Pools



Synthesemethoden

T. Takeda,* M. Yamamoto, S. Yoshida,
A. Tsubouchi 7375–7378



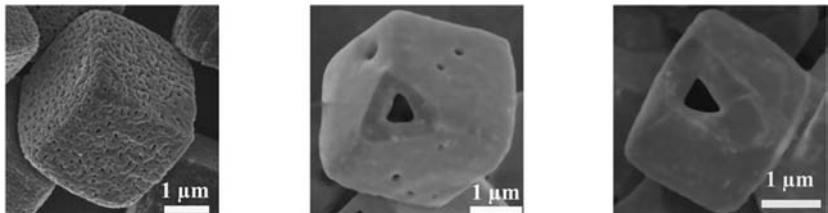
Unsymmetrische Ketone und Allyltitanocene, die durch desulfurierende Titanierung von γ,γ -disubstituierten Allylphenylsulfiden erzeugt werden, reagieren unter diastereoselektiver Erzeugung benachbarter quartärer Stereozentren (siehe Schema; R_L = großer Substituent, R_S = kleiner Substituent). Die Titelreaktion überführt *E*- und *Z*-Allylsulfide stereospezifisch in *anti*- bzw. *syn*-Homoallylalkohole.

Hohle Strukturen

L. Zhang, L. Zhou, H. B. Wu, R. Xu,
X. W. (David) Lou* 7379–7382



Unusual Formation of Single-Crystal Manganese Sulfide Microboxes Co-mediated by the Cubic Crystal Structure and Shape



Es bleibt beim Würfel: MnS-Mikrokästchen, die als Anodenmaterial für Lithium-Ionenbatterien fungieren können, wurden durch ein einfaches Sulfidierungsverfahren mit H_2S -Gas synthetisiert. Die intrinsisch kubische Kristallstruktur und die

nahezu kubische Form der Vorstufe $MnCO_3$ unterstützen die Bildung der Ein-Kristalle. Die transmissionselektronenmikroskopischen Bilder zeigen poröse und hohle Mikrowürfel sowie ein Mikrokästchen.

DOI: 10.1002/ange.201204030

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.

Mit seinem Aufsatz „Kleine Ringe mit Kohlenstoff-Dreifachbindung“ ist G. Wittig in Heft 14 des Jahres 1962 dem damals noch weitgehend unerforschten Dehydrobenzol – oder genauer 1,2-Didehydrobenzol – auf der Spur. Er legt eine Reihe von Ansätzen dar, um dieses extrem instabile Arin letztlich charakterisieren zu können. Am weitesten scheinen damals Berry et al. gekommen zu sein, denen es 1960 gelang, Benzoldiazoniumcarboxylat durch UV-Bestrahlung zu zersetzen und das UV-Spektrum des resultierenden Dehydrobenzols aufzunehmen. 1964 ermittelten R. W. Hoffmann und H. Ebel eine Lebensdauer von Dehydrobenzol in der Gasphase von bis zu 0.02 s, und schließlich beschrieb Ralf Warmuth 1997 – rechtzeitig zum 100. Geburtstag

Wittigs – in der *Angewandten Chemie* die NMR-spektroskopische Charakterisierung von Dehydrobenzol in Lösung, eingeschlossen in einem Hemicarceranden als molekularem Container.

Ein schwerer Laborunfall mit Tropiliumperchlorat mit zwei Schwerverletzten ist P. G. Ferrini und A. Marxer von CIBA Anlass genug, in einer Zuschrift explizit vor der Gefährlichkeit der laut den Autoren damals oft als Ausgangsmaterial verwendeten Verbindung (wofür, wird nicht gesagt) zu warnen. Bei der bloßen Berührung des in einem Trichter befindlichen Pulvers mit einem Glasstab kam es zur Explosion, die die Tischplatte zertrümmerte und einen Brand verursachte – angesichts der generellen Neigung von Perchloraten

zur Explosion wohl nicht allzu überraschend.

Mit dem Problem der unvermeidlichen, raschen Dimerisierung von Cyclopentadienon befassen sich gleich zwei Gruppen – die von E. Vogel und die von C. H. DePuy. Beide versuchen, als Alternative das Cyclopentadienon-Ethylenketal in monomerer Form zu erhalten. Das Ketal konnte in der Tat von beiden Gruppen hergestellt werden – und erwies sich leider „als wesentlich reaktionsfähiger als vermutet und konnte ähnlich dem Cyclopentadienon nur in Form seines Dimeren [...] gefaßt werden“.

[Lesen Sie mehr in Heft 14/1962](#)

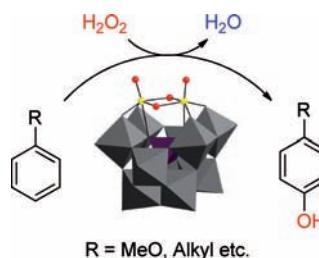


Höchst effektiv: Eine hoch konvergente und schutzgruppenfreie Totalsynthese von (-)-Myxalamid A nutzt eine stereoselektive vinylog Mukaiyama-Aldolreaktion eines Vinylketenyl-N,O-acetals zusammen mit einer Stille-Suzuki-

Miyaura-Kreuzkupplung als Eintopfreaktion unter Verwendung von Burkes *N*-Methyliminodiessigsäureboronats, um die beiden Fragmente des Moleküls zu verknüpfen (siehe Schema).

Peroxid hinein, Phenol heraus:

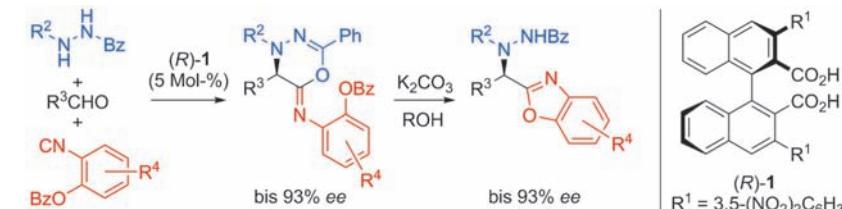
$[\gamma\text{-PW}_{10}\text{O}_{38}\text{V}_2(\mu\text{-OH})_2]^{3-}$ katalysiert die Hydroxylierung einer Vielzahl aromatischer Verbindungen mit wässrigem H_2O_2 mit hoher Aktivität. Das System ist regioselektiv: Monosubstituierte Benzol-derivate ergeben *para*-Phenole, während Alkylarene mit reaktiven $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ -Bindungen in der Seitenkette chemoselektiv, ohne nennenswerte Bildung von Seitenketten-oxygierten Produkten hydroxyliert werden.



Naturstoffsynthese

K. Fujita, R. Matsui, T. Suzuki,
S. Kobayashi* **7383–7386**

Concise Total Synthesis of
(-)-Myxalamide A



Eine katalytische asymmetrische Ugi-Reaktion wird erreicht, wenn ein *N*'-Alkylbenzhydrazid statt wie üblich ein Amin in Gegenwart einer axial-chiralen Dicarbonsäure umgesetzt wird. Die Reaktion

verläuft über ein acyclisches Azomethine-imin-Intermediat, das als ein vielversprechendes Elektrophil in der asymmetrischen Katalyse gilt.

Polyoxometallatkatalyse

K. Kamata, T. Yamaura,
N. Mizuno* **7387–7390**

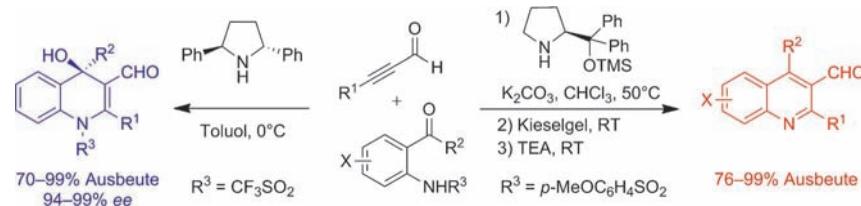
Chemo- and Regioselective Direct Hydroxylation of Arenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by a Divanadium-Substituted Phosphotungstate



Organokatalyse

T. Hashimoto, H. Kimura, Y. Kawamata,
K. Maruoka* **7391–7393**

A Catalytic Asymmetric Ugi-type Reaction With Acyclic Azomethine Imines



Eine Frage der Schutzgruppe: Das Ergebnis einer divergenten organokatalytischen Aza-Michael/Aldol-Kaskade zur Herstellung von Chinolinen und 1,4-Dihydrochinolinen hängt von der Wahl der *N*-Schutzgruppe ab (siehe Schema; TEA =

Triethylamin, TMS = Trimethylsilyl). Eine elektronenschiebende Sulfonylgruppe führt zu polysubstituierten Chinolinen (rechts), während eine elektronenziehende Sulfonylgruppe chirale 1,4-Dihydrochinoline ergibt (links).

Kaskadenreaktionen

X.-S. Zhang, X.-X. Song, H. Li, S.-L. Zhang,
X. Chen, X.-H. Yu,*
W. Wang* **7394–7398**

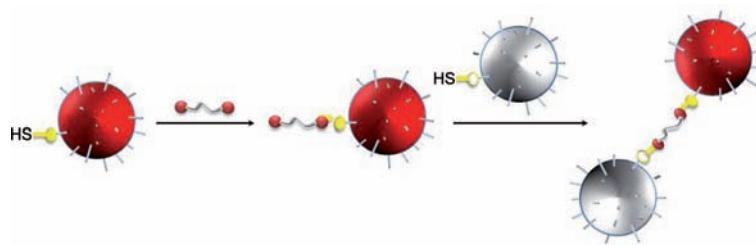
An Organocatalytic Cascade Approach toward Polysubstituted Quinolines and Chiral 1,4-Dihydroquinolines—Unanticipated Effect of N-Protecting Groups



Bildung von Micellen

U. Y. Lee, N. M. Oh, D. S. Kwag, K. T. Oh,
Y. T. Oh, Y. S. Youn,
E. S. Lee* **7399–7403**

Facile Synthesis of Multimeric Micelles



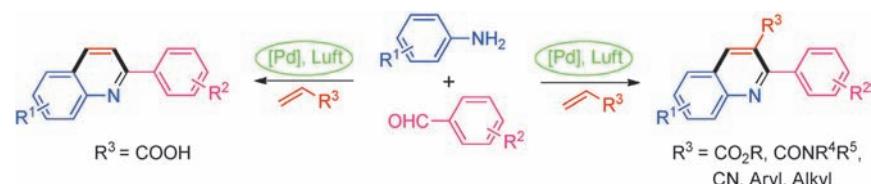
Pärchenbildung: Die Synthese dimerer Micellen (siehe Schema) führt zur Bildung von spezifisch verknüpften Janus-artigen Micellen. Die Reaktionsbedingungen für die Bildung der dimeren Micellen wurden

optimiert und die resultierenden Micellen charakterisiert. Trimere, tetramere und multimeric Micellen wurden ebenfalls synthetisiert.

Chinoline

X. Ji, H. Huang, Y. Li, H. Chen,
H. Jiang* **7404–7408**

Palladium-Catalyzed Sequential Formation of C–C Bonds: Efficient Assembly of 2-Substituted and 2,3-Disubstituted Quinolines



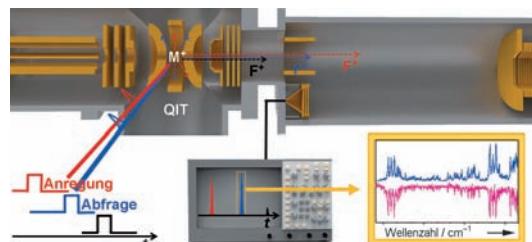
Eine Reihe substituierter Chinoline wurde aus Arylaminen, Aldehyden und endständigen Olefinen hergestellt (siehe Schema). Der Palladium-katalysierte sequentielle Aufbau von C–C-Bindungen verläuft sowohl mit elektronenarmen als

auch elektronenreichen Olefinen reibungslos. Wird Acrylsäure als endständiges Olefin verwendet, führt die anschließende Decarboxylierung zu 2-substituierten Chinolinen.

Laser-Spektroskopie

C. M. Choi, D. H. Choi, J. Heo, N. J. Kim,*
S. K. Kim* **7409–7412**

Ultraviolet–Ultraviolet Hole Burning Spectroscopy in a Quadrupole Ion Trap: Dibenzo[18]crown-6 Complexes with Alkali Metal Cations



Konformationsselektiv: Eine neue spektroskopische Methode des UV-UV-Lochbrennens, mit der in einer Quadrupol-Ionenfalle (QIT) gespeicherte Ionen untersucht werden können, wurde ent-

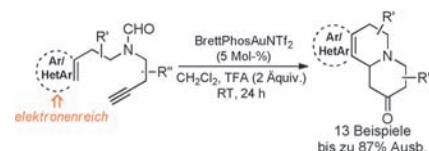
wickelt und verwendet, um konformationsselektive Elektronenspektren von Dibenzo[18]kron-6-Komplexen von Alkalimetallkationen (M^+) zu erhalten (siehe Bild; F^+ = Fragment).

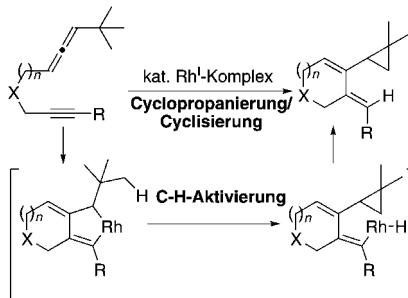
N-Heterocyclen

L. Liu, L. Zhang* **7413–7416**

Access to Electron-Rich Arene-Fused Hexahydroquinolizinones through a Gold-Catalysis-Initiated Cascade Process

Goldene Kaskade: Mit einem gebundenen elektronenreichen Aren als internem Nucleophil initiiert eine Gold-katalysierte Amidcyclisierung mit einem Alkin einen Kaskadenprozess, der mit einer Ferrier-Umlagerung endet. Elektronenreiche Aren-substituierte Hexahydrochinolizin-2-one werden so in guten Ausbeuten erhalten und können in wenigen Schritten zu Indolalkaloiden umgesetzt werden.





Richtungsweisend: Die Rh^I-katalysierte Reaktion zwischen einer Allen-Einheit mit *tert*-Butyl-Substituenten und einem intramolekularen Alkin wird von der rhodacyclischen Zwischenstufe dirigiert. Cyclische Verbindungen mit Cyclopropanring wurden in guten bis hohen Ausbeuten erhalten (bis 92%).

Homogene Katalyse

Y. Oonishi,* Y. Kitano,
Y. Sato* 7417–7420

C_{sp}³–H Bond Activation Triggered by Formation of Metallacycles: Rhodium(I)-Catalyzed Cyclopropanation/Cyclization of Allenes



Innentitelbild



Eine neue Art von DKR: Eine dynamische kinetische Racematspaltung von racemischen α -substituierten β -Ketoestern mit einem N-heterocyclischen Carben (NHC) als Katalysator wurde entwickelt. Die Methode beruht darauf, dass eine NHC-

Enol-Zwischenstufe vor den anschließenden Aldolisierungs- und Acylierungsergebnissen epimerisiert. Hoch substituierte β -Lactone werden in guten Ausbeuten und mit guten bis exzellenten Stereoselektivitäten erhalten (siehe Schema).

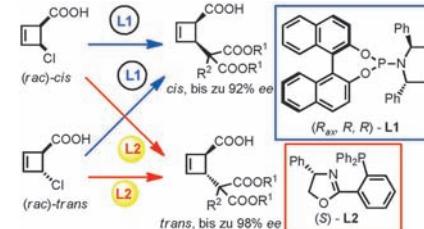
Asymmetrische Katalyse

D. T. Cohen, C. C. Eichman, E. M. Phillips,
E. R. Zarefsky,
K. A. Scheidt* 7421–7425



Catalytic Dynamic Kinetic Resolutions with N-Heterocyclic Carbenes: Asymmetric Synthesis of Highly Substituted β -Lactones

Welches Produkt darf es sein? Ein neuartiger ligandenkontrollierter Prozess wird beschrieben, der eine racemische Mischung aus vier Stereoisomeren in hohen Selektivitäten in ein jedes der möglichen Produkt-Diastereomere überführen kann (siehe Schema). Der Mechanismus dieser Deracemisierung von Epimeren – einer De-Epimerisierung – wurde detailliert untersucht.

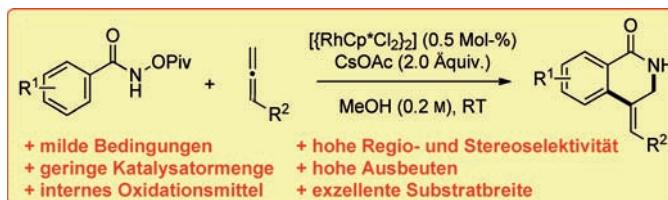


Asymmetrische Katalyse

D. Audisio, M. Luparia, M. T. Oliveira,
D. Klütt, N. Maulide* 7426–7429



Eine diastereodivergente De-Epimerisierung in einer katalytischen asymmetrischen allylischen Alkylierung



Alle(ne) großartig! Eine neue Rh^{III}-katalysierte oxidative Kupplung mit Allenen unter milden Bedingungen liefert Heterocyclen mit exocyclischen Doppelbindungen. Diese Reaktion benötigt nur geringe

Katalysatormengen und bietet eine hohe Regio- und Stereoselektivität sowie eine exzellente Substratbreite. Es wurden eine Derivatisierung der Produkte sowie erste mechanistische Studien durchgeführt.

C-H-Aktivierung

H. Wang, F. Glorius* 7430–7434

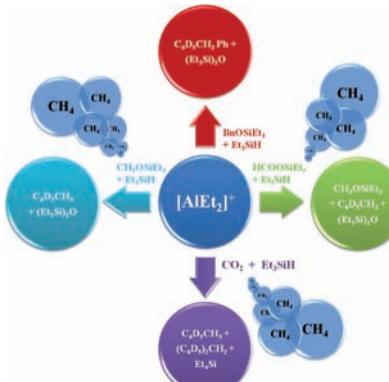


Milde Rhodium(III)-katalysierte C-H-Aktivierung und intermolekulare Anellierung mit Allenen

Katalytische CO_2 -Reduktion

M. Khandelwal,
R. J. Wehmschulte* **7435–7439**

 Deoxygenierende Reduktion von
Kohlendioxid zu Methan, Toluol und
Diphenylmethan mit $[\text{Et}_2\text{Al}]^+$ als
Katalysator

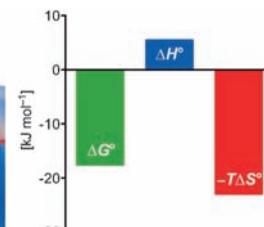
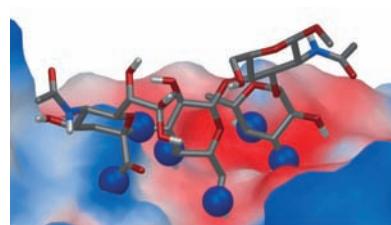


Die starke Lewis-Säure $[\text{Et}_2\text{Al}]^+$ katalysiert die Reduktion von Kohlendioxid mit Hydrosilanen zu Methan unter milden Reaktionsbedingungen. Im Lösungsmittel Benzol werden die Nebenprodukte Toluol und Diphenylmethan erhalten, deren Bildung durch eine Lewis-Säure-katalysierte Benzolalkylierung durch Reaktionszwischenprodukte erklärt werden kann.

VIP Glykomimetika

F. P. C. Binder, K. Lemme, R. C. Preston,
B. Ernst* **7440–7444**

 Sialyl-Lewis x – ein „präorganisiertes
Wasseroligomer“?



Als Cluster von Wassermolekülen, die auf einem Gerüst präsentiert werden – ein „präorganisiertes Wasseroligomer“ –, lässt sich Sialyl-Lewis x (sLe x) beschreiben. Den Antrieb für die Bindung von sLe x an E-Selectin liefern der hohe Grad an Präor-

ganisation, der ein Netzwerk von gerichteten Wasserstoffbrücken ermöglicht, und der Entropiegewinn, der aus dem Übertritt von Wassermolekülen aus der Hydrathülle in Lösung resultiert.

Titelbild



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

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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?
... Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren,
Verkaufsrepräsentanten ...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

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** **7178–7180**

Vorschau **7446**

Angewandte Berichtigung

Die Autoren dieser Zuschrift möchten darauf hinweisen, dass im oberen Teil von Abbildung 1 B die x-Achsen von Diagramm und Einschub um 80 nm verschoben wiedergegeben wurden: Die x-Achse des Diagramms muss von 420 nm bis 670 nm reichen und nicht von 500 nm bis 750 nm. Diagramm und Einschub mit den korrekten x-Achsen sind hier gezeigt. Alle weiteren Resultate und Schlussfolgerungen des Beitrags sind von diesem Versehen nicht betroffen.

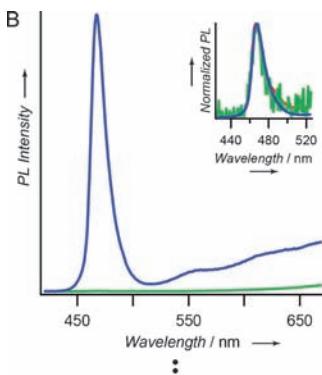


Abbildung 1. [...] B) Photoluminescence spectra of CdS nanorods (top), [...] obtained from hot injection (red), cation exchange (green), and post-change purification (blue). [...] Inset of B: Normalized photoluminescence showing similarity in the photoluminescence peak positions between samples obtained from the three different methods. [...]

Highly Luminescent Nanocrystals From Removal of Impurity Atoms Residual From Ion-Exchange Synthesis

P. K. Jain, B. J. Beberwyck,
L.-K. Fong, M. J. Polking,
A. P. Alivisatos* **2437–2440**

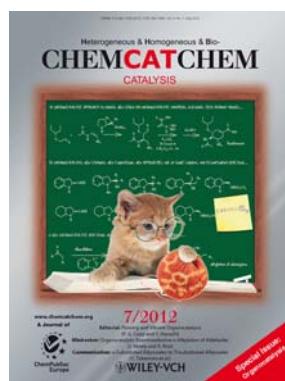
Angew. Chem. **2012**, *124*

DOI: 10.1002/ange.201107452

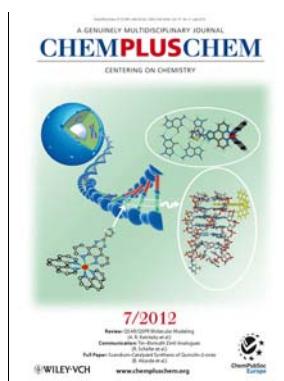
Weitere Informationen zu:



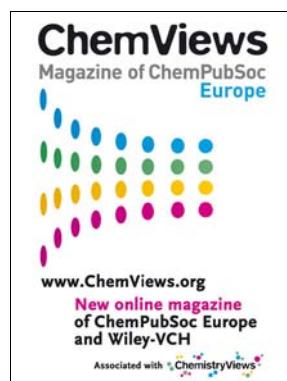
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org