

„Wenn ich kein Wissenschaftler wäre, würde ich was verpassen.
Nach was ich in einer Publikation als erstes schaue, ist etwas Schönes (Struktur, Konzept oder Ergebnis). ...“
Dies und mehr von und über D. A. Leigh finden Sie auf Seite 7746.

Autoren-Profile

D. A. Leigh 7746–7747

Nachrichten

Humboldt- und Bessel-Forschungspreise, Camille Dreyfus Teacher-Scholar Awards



R. van Grondelle



H. S. Overkleft



G. H. Robinson



O. Steinbock



M. E. Thompson



G. Thornton



I. Wachs



J. S. Figueroa



S.-Y. Liu



S. R. Little



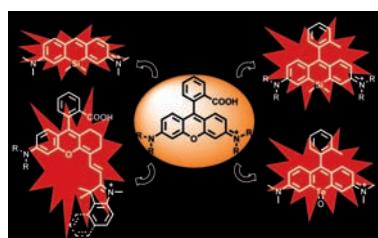
S. Herzon

Bücher

Interplay between Metal Ions and Nucleic Acids

Astrid Sigel, Helmut Sigel,
Roland K. O. Sigel

rezensiert von P. J. Sadler 7750



Rhodamin-inspirierte Si-Pyronin-, Si-Rhodamin-, Te-Rhodamin- und Changsha-NIR-Farbstoffe wurden kürzlich entwickelt. Diese Farbstoffe zeigen Fluoreszenz im fernen Rot- bis in den Nahinfrarot-Bereich und behalten dabei die photo-physikalischen Vorzüge der Rhodamine bei, wie etwa hohe Fluoreszenzquantenausbeuten, Beständigkeit gegen Photo-bleichung und gute Wasserlöslichkeit.

Highlights

Fluoreszenzsonden

Y.-Q. Sun, J. Liu, X. Lv, Y. Liu, Y. Zhao,
W. Guo* 7752–7754

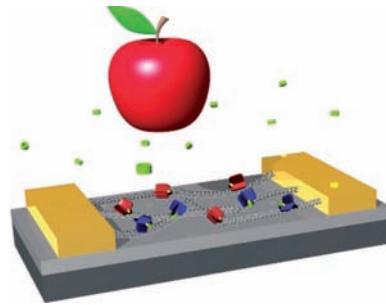
Rhodaminderivate als
Nahinfrarotfarbstoffe und ihre
Anwendung in Fluoreszenzsonden

Nanosensoren

M. Ding, A. Star* — 7755–7756

Selektiver Nachweis von Ethylen gas aus Früchten mit Kohlenstoffnanoröhren-Sensoren

Sensorstrategie trägt Früchte: Ein von der Natur inspirierter Cu¹-Komplex wurde zur Entwicklung von Sensoren auf der Basis einwandiger Kohlenstoffnanoröhren genutzt, die Ethylen gas in Konzentrationen bis 0.5 ppm nachweisen. Solche Nanosensoren können verwendet werden, um von Früchten emittiertes Ethylen gas zu detektieren und deren Reifeprozess zu verfolgen.

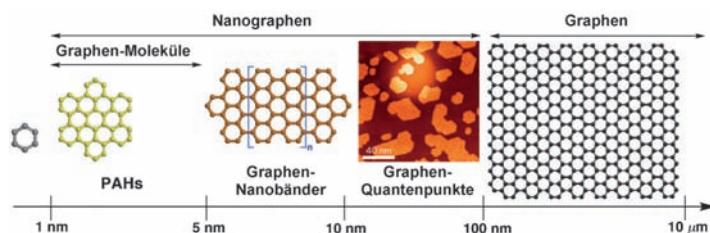


Kurzaufsätze

Graphensynthese

L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng,*
K. Müllen* — 7758–7773

Die chemische Synthese von Nanographen, Graphen-Nanobändern und Graphen-Schichten



Formen- und Größenvielfalt: Eine zielgerichtete Steuerung der Graphensynthese ist für die Untersuchung der grundlegenden physikalischen Eigenschaften und die Implementierung in vielversprechende Anwendungen entscheidend. Dieser

Kurzaufsatz beschäftigt sich schwerpunktmäßig mit den jüngsten Fortschritten, die zu erfolgreichen chemischen Synthesen von Graphenen mit verschiedenen Größen und chemischen Zusammensetzungen geführt haben (siehe Bild).

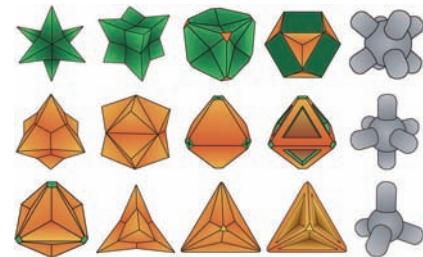
Aufsätze

Konkav Nanokristalle

H. Zhang, M. Jin, Y. Xia* — 7774–7792

Edelmetall-Nanokristalle mit konkaven Oberflächen: Synthese und Anwendungen

Facettenreiche Materialien: Edelmetall-Nanokristalle mit konkaven Oberflächen haben durch ihre hochindizierten Flächen und Oberflächenvertiefungen einzigartige Eigenschaften. Aktuelle Studien widmen sich den Mechanismen des Kristallwachstums und den Faktoren, die für die verbesserten katalytischen und elektrokatalytischen Aktivitäten sorgen.



Innentitelbild

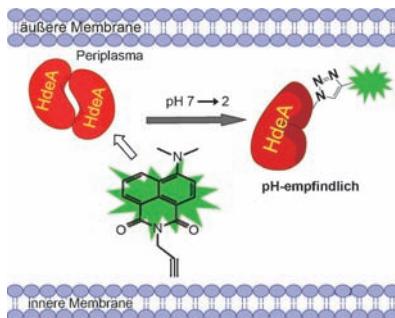
Zuschriften

Proteinbasierter pH-Sensor

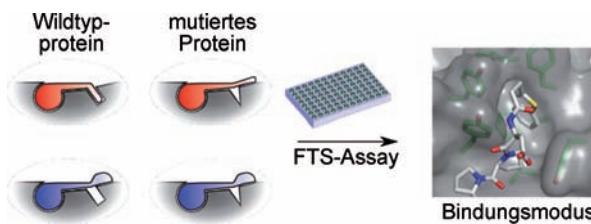
M.-Y. Yang, Y.-Q. Song, M. Zhang,
S.-X. Lin, Z.-Y. Hao, Y. Liang, D.-M. Zhang,
P. R. Chen* — 7794–7799

Converting a Solvatochromic Fluorophore into a Protein-Based pH Indicator for Extreme Acidity

pH-Messung in lebenden Zellen: Ein umgebungsempfindlicher Fluorophor (grün) wurde ortsspezifisch an ein säureresistentes Chaperon (HdeA) konjugiert, das bei niedrigem pH seine Konformation ändert. Eine Analyse der Konjugationsstellen führte zur Identifizierung einer HdeA-Stelle, an der das verknüpfte Fluorophor beim Ansäuern einen starken Fluoreszenzanstieg zeigt.

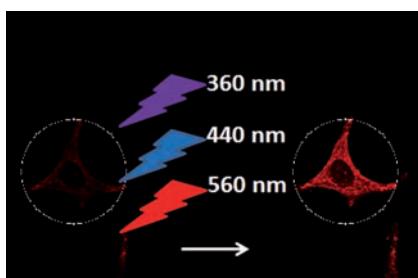


Frontispiz

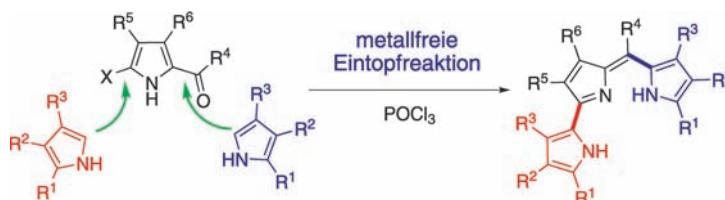


Tascheninspektion: Ein fluoreszenzbasierter Hochdurchsatz-Assay (FTS-Assay), der auf der temperaturabhängigen Entfaltung von verschiedenen Formen eines Proteins (in Grau) beruht, wurde für die Bestimmung von Bindungsmodi eines

Liganden entwickelt. Dieser Assay wurde durch die rasche Beurteilung von bindungsmodusabhängigen Struktur-Aktivitäts-Beziehungen der Polobox-Domäne von Plk1, einem wichtigen Ziel in der Krebstherapie, validiert.

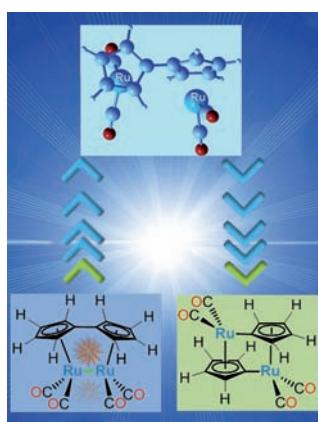


Spaltung auf Kommando: Signalwege haben oft eine wichtige Raum-Zeit-Komponente, die sich am besten mit lichtaktivierbaren Reagentien untersuchen lässt. Drei separate photolabile Einheiten, die auf Licht unterschiedlicher Wellenlänge (360, 440 bzw. 560 nm) reagieren, wurden synthetisiert und geprüft. Das Dreifarbensystem wurde in Bildgebungsstudien an Mikrovertiefungen und in HeLa-Zellen eingesetzt (siehe Bild).



Pyrrol hoch drei: Pyrrolydipyrromethene mit verschiedenen funktionellen Gruppen wurden effizient durch POCl_3 -vermittelte Kondensation von 5-Chlor-2-formylpyrrolen oder -isoindolen mit geeigneten

Pyrrol- oder Indolfragmenten synthetisiert. Dabei kommt es zu einer neuartigen nucleophilen aromatischen Substitution des anfänglich gebildeten protonierten Azafulvenrings.



Bei Photoanregung ertappt: Der Fulvalen-Diruthenium-Komplex auf der linken Bildseite fängt Licht ein, was zum Ru-Ru-Bindungsbruch führt und ein langlebiges Triplett-Diradikal in *syn*-Konfiguration ergibt. Thermische Aktivierung dieser Spezies ermöglicht einen Triplett-Singulett-Übergang hin zu einem Anti-Diradikal, der zu dem wärmespeichernden Isomer (rechte Seite) führt.

Protein-Ligand-Wechselwirkungen

P. Śledź, S. Lang, C. J. Stubbs,
C. Abell* **7800–7803**

High-Throughput Interrogation of Ligand Binding Mode Using a Fluorescence-Based Assay



Selektive Photolyse

M. A. Priestman, T. A. Shell, L. Sun,
H.-M. Lee, D. S. Lawrence* **7804–7807**

Merging of Confocal and Caging Technologies: Selective Three-Color Communication with Profluorescent Reporters



Synthesemethoden

C. Yu, L. Jiao,* X. Tan, J. Wang, Y. Xu,
Y. Wu, G. Yang, Z. Wang,
E. Hao* **7808–7811**

Straightforward Acid-Catalyzed Synthesis of Pyrrolydipyrromethenes



Photochemie

M. R. Harpham, S. C. Nguyen, Z. Hou,
J. C. Grossman, C. B. Harris,*
M. W. Mara, A. B. Stickrath, Y. Kanai,*
A. M. Kolpak, D. Lee, D.-J. Liu,
J. P. Lomont, K. Moth-Poulsen,
N. Vinokurov, L. X. Chen,*
K. P. C. Vollhardt* **7812–7816**

X-ray Transient Absorption and Picosecond IR Spectroscopy of Fulvalene(tetracarbonyl)diruthenium on Photoexcitation



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.

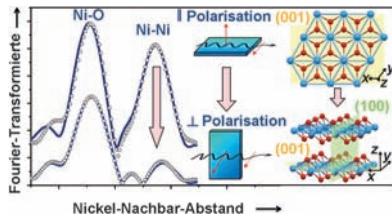


WILEY-VCH

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

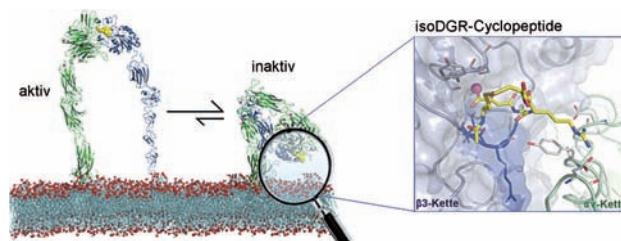
Oberflächenabhängige Fällung: Die Adsorption von Ni^{II}-Komplexen aus wässriger Lösung auf den (0001)- und (1102)-Oberflächen von α -Al₂O₃-Einkristallen wurde untersucht (siehe die Röntgenabsorptionsspektren mit paralleler und senkrechter Polarisationsrichtung). Die Verwendung planarer Modellsysteme unterstreicht die entscheidende Rolle der Al₂O₃-Orientierung für die Ni-Dispersions, was praktische Auswirkungen auf die Katalysatorherstellung hat.



Oberflächenchemie

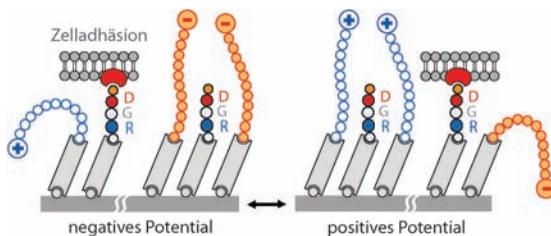
A. Tougerti, I. Llorens, F. D'Acapito, E. Fonda, J.-L. Hazemann, Y. Joly, D. Thiaudiére, M. Che, X. Carrier* **7817–7821**

Surface Science Approach to the Solid–Liquid Interface: Surface-Dependent Precipitation of Ni(OH)₂ on α -Al₂O₃ Surfaces



Entfaltung gestoppt: Das Cyclopeptid isoDGR erweist sich als neues $\alpha\beta\beta$ -Integrin bindendes Motiv. Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen theoretischer und biochemischer Studien

spricht dafür, dass isoDGR-haltige Cyclopeptide wahre Antagonisten des $\alpha\beta\beta$ -Integrins sind, die $\alpha\beta\beta$ in seiner inaktiven Konformation blockieren (siehe Schema).



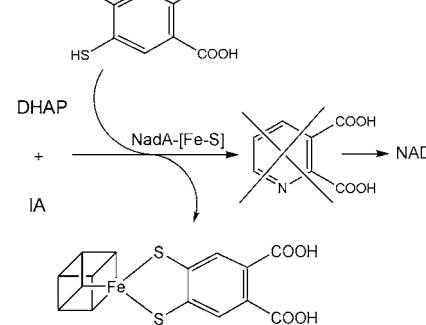
Intelligente Oberflächen wurden hergestellt und charakterisiert, die zwei Arten von Molekülen tragen: anwuchsverhindrende Moleküle mit endständigen geladenen funktionellen Gruppen sowie Moleküle, die mit RGD-Peptiden für die

Zelladhäsion terminiert sind (siehe Bild). Durch Anlegen von Spannungen von +300 oder -300 mV konnten die Oberflächen zwischen zelladhäsiv und zellabweisend dynamisch geschaltet werden.

Integrincyclopeptide

M. Ghitti, A. Spitaleri, B. Valentini, S. Mari, C. Asperti, C. Traversari, G.-P. Rizzardi,* G. Musco* **7822–7825**

Molecular Dynamics Reveal that isoDGR-Containing Cyclopeptides Are True $\alpha\beta\beta$ Antagonists Unable To Promote Integrin Allostery and Activation



NAD-Biosynthese

A. Chan, M. Clémancey, J. M. Mouesca, P. Amara, O. Hamelin, J. M. Latour, S. Ollagnier de Choudens* **7831–7834**

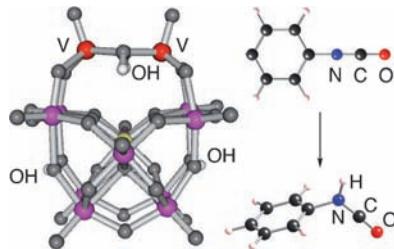
Studies of Inhibitor Binding to the [4Fe-4S] Cluster of Quinolinate Synthase

Carbokationen

K. Uehara, K. Fukaya,
N. Mizuno* **7835–7838**

Reactive N-Protonated Isocyanate Species Stabilized by Bis(μ-hydroxo)-divanadium(IV)-Substituted Polyoxometalate

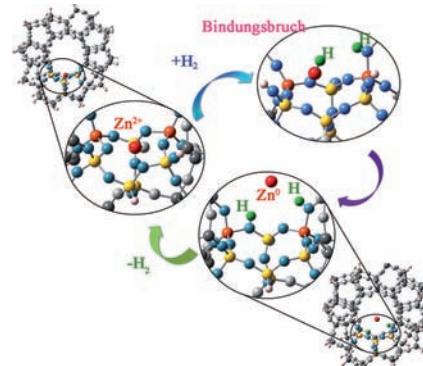
O- oder N-protoniert? Das Bis(μ-hydroxo)divanadium(IV)-substituierte γ-Keggin-artige Polyoxometallat (TBA_4^- [$\gamma\text{-SiV}^{IV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{36}(\mu\text{-OH})_4$]) (siehe Bild links, TBA = Tetra(*n*-butyl)ammonium) wurde synthetisiert und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Seine Reaktion mit Phenylisocyanat ergab (TBA_4^- [$\gamma\text{-SiV}^{IV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\mu\text{-OH})_2(\text{PhNHCO})_2$]), das zwei N-protonierte Phenylisocyanat-Einheiten enthält und die Cyclotrimerisierung von Phenylisocyanat katalysiert.



H_2 -Aktivierung in Zeolithen

A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo,
T. Yumura, H. Kobayashi,
Y. Kuroda* **7839–7843**

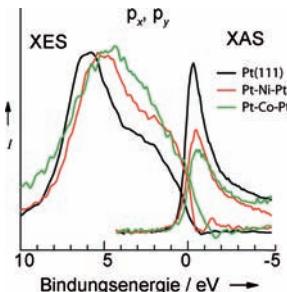
Unprecedented Reversible Redox Process in the $\text{ZnMFI}-\text{H}_2$ System Involving Formation of Stable Atomic Zn^0



In seinem Element: Zn^{2+} in M7-Positionen von MFI-Zeolithen aktiviert H_2 über die Bildung von ZnH - und OH -Spezies. Die bei diesem Prozess erzeugte Zn^0 -Spezies kehrt beim Erhitzen des Zeoliths im Vakuum auf 873 K wieder in den Zn^{2+} -Ausgangszustand zurück (siehe Bild). Ergebnisse aus Dichtefunktionalrechnungen stützen die Bildung der Zn^0 -Spezies.

Heterogene Katalyse

T. Anniyev, S. Kaya,* S. Rajasekaran,
H. Ogasawara, D. Nordlund,
A. Nilsson **7844–7848**



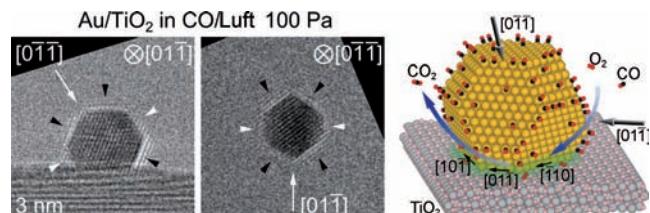
Tuning the Metal–Adsorbate Chemical Bond through the Ligand Effect on Platinum Subsurface Alloys

Unter der Oberfläche: In oberflächennahen Pt-M_{3d}-Pt(111)-Legierungen ($M_{3d} = \text{Co, Ni}$) kann die Reaktivität bei der Sauerstoff- und Wasserstoffadsorption über einen Ligandeneffekt eingestellt werden. Die Bindungsordnung der Pt-O-Bindung wurde durch Projizieren von Sauerstoffatomen in den besetzten und unbesetzten Raum mithilfe von Röntgen-Emissionsspektroskopie (XES) und Röntgen-Absorptionsspektroskopie (XAS) untersucht.

Goldnanopartikel

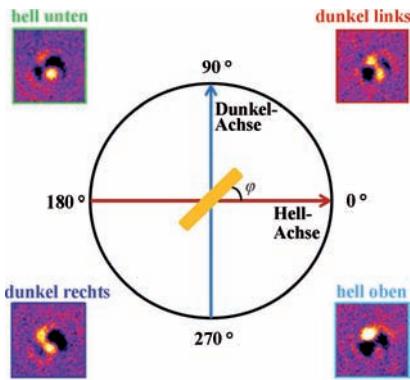
Y. Kuwauchi, H. Yoshida, T. Akita,
M. Haruta, S. Takeda* **7849–7853**

Intrinsic Catalytic Structure of Gold Nanoparticles Supported on TiO_2



Obwohl TiO_2 unter Elektronenbeschuss empfindlich ist, konnte die Struktur von Au/TiO_2 -Katalysatoren transmissionselektronenmikroskopisch untersucht werden. Unter Reaktionsbedingungen (CO/Luft , 100 Pa) sind die {111}- und {100}-

Hauptflächen der Goldnanopartikel exponiert, und die Partikel bilden eine polygonale Grenzfläche mit dem TiO_2 -Träger, die durch scharfe Kanten parallel zu den {110}-Richtungen abgegrenzt wird.

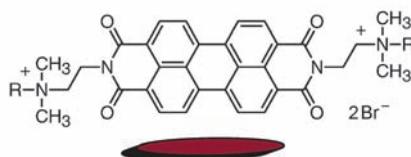
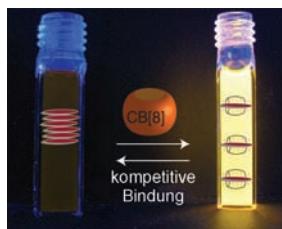


Im Brennpunkt: Die Kombination von differenzieller Interferenzkontrast(DIC)-Mustererkennung und DIC-Polarisationsanisotropie liefert exakte und vollständige Informationen über die dreidimensionale Orientierung einzelner Goldnanostäbe in der Brennebene der Objektivlinse. Die Winkelrotationsmoden und die Kinetik der Goldnanostäbe können dadurch dynamisch aufgelöst werden.

Beobachtung von Nanopartikeln

L. Xiao, J. W. Ha, L. Wei, G. Wang,
N. Fang* **7854–7858**

Determining the Full Three-Dimensional Orientation of Single Anisotropic Nanoparticles by Differential Interference Contrast Microscopy



Die supramolekulare Komplexierung von Perylenbis(diimid)-Farbstoffen (PDI) mit dem makrocyclischen Wirt Cucurbit[8]uril (CB[8]) verhindert die Aggregation der Farbstoffmoleküle und ermöglicht ihre Anwendung als (photo)chemisch hochstabile, stark emittierende Fluorophore in

Wasser. Die Komplexe reagieren auf die Anwesenheit von konkurrierenden Gästen, und ihre Fluoreszenz kann elektrochemisch reversibel an- und ausgeschaltet werden. Außerdem werden in Wasser höhere nichtkovalent verknüpfte Architekturen erhalten.

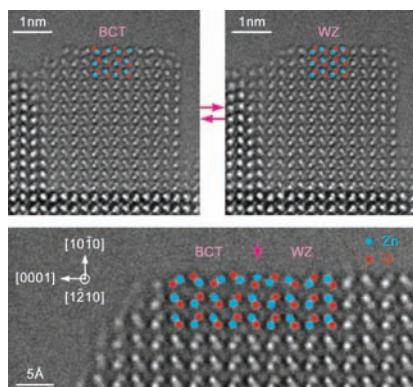
Farbstoff-Desaggregation

F. Biedermann, E. Elmalem, I. Ghosh,
W. M. Nau,
O. A. Scherman* **7859–7863**

Strongly Fluorescent, Switchable Perylene Bis(diimid) Host–Guest Complexes with Cucurbit[8]uril In Water



Rücktitelbild



Bistabile Oberfläche: Der reversible Phasenübergang zwischen Wurtzit(WZ)- und raumzentriertem tetragonalem (BCT)-Gitter in ZnO(10-10)-Oberflächen wurde aktiviert und mit aberrationskorrigierter Elektronenmikroskopie auf atomarer Ebene beobachtet (siehe Bild). Ein Keimbildungs-Wachstums-Mechanismus zur Rekonstruktion der Oberfläche, der auf Beobachtungen und Berechnungen der WZ-BCT-Domänengrenze basiert, wird vorgeschlagen.

Oberflächenchemie

M. He, R. Yu, J. Zhu* **7864–7867**

Reversible Wurtzite–Tetragonal Reconstruction in ZnO(10-10) Surfaces

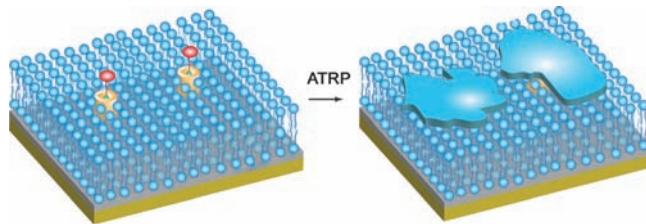




Molekulare Erkennung

Y. Liu, M. C. Young, O. Moshe, Q. Cheng,*
R. J. Hooley* **7868–7871**

A Membrane-Bound Synthetic Receptor that Promotes Growth of a Polymeric Coating at the Bilayer–Water Interface



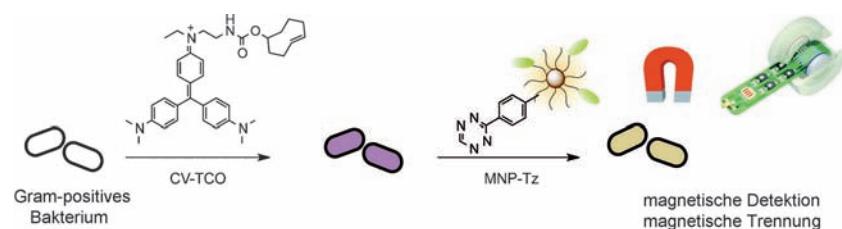
Startklar: Atomtransferradikal-polymerisation (ATRP) lässt sich an einer Doppelschicht-Wasser-Grenzfläche beschleunigen, indem Startermoleküle (rot im Schema) in einem membrange-

bundenen synthetischen Rezeptor (gelb) verankert werden. Die Doppelschicht wird auf einem kalzinierten Nanofilm (grau) auf einer Goldoberfläche gebildet.

Biosensoren

G. Budin, H. J. Chung, H. Lee,
R. Weissleder* **7872–7875**

A Magnetic Gram Stain for Bacterial Detection



Magnetisierend: Bakterien werden durch Färbung mit Kristallviolett (CV) oft in Gram-positive und Gram-negative Stämme klassifiziert. Die bioorthogonale Modifikation von CV mit *trans*-Cycloocten kann zur Magnetisierung Gram-positiver

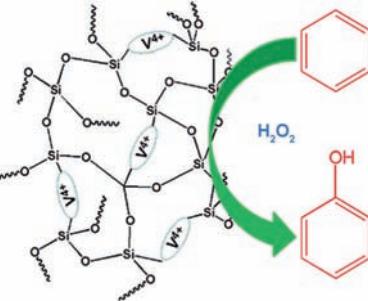
Bakterien mit Tetrazin-funktionalisierten magnetischen Nanopartikeln (MNP-Tz) genutzt werden. Die Methode ermöglicht die klassenspezifische automatische magnetische Detektion und Trennung von Bakterien.

Benzolhydroxylierung

P. Borah, X. Ma, K. T. Nguyen,
Y. L. Zhao* **7876–7881**

A Vanadyl Complex Grafted to Periodic Mesoporous Organosilica: A Green Catalyst for Selective Hydroxylation of Benzene to Phenol

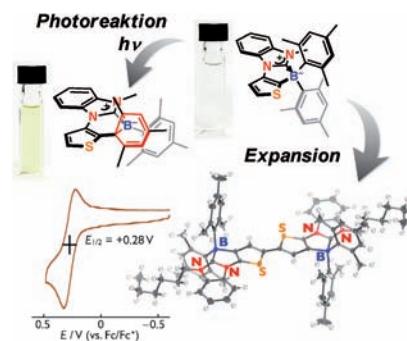
Selektive Benzolhydroxylierung: Ein periodisches mesoporöses Organosilikat, in das ein Vanadyl(IV)-acetylacetonat-Komplex eingelagert ist, wurde durch Cokondensation erhalten. Es katalysiert die direkte Hydroxylierung von Benzol zu Phenol, und zwar mit einer Selektivität von 100% für die Phenolbildung und einer ausgezeichneten Katalysator-Rezyklierbarkeit.



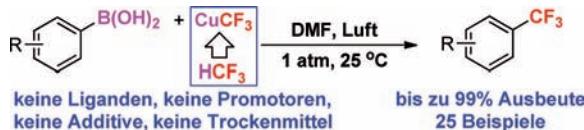
NHC-Borane

K. Nagura, S. Saito, R. Fröhlich,
F. Glorius,* S. Yamaguchi* **7882–7886**

N-Heterocyclic Carbene Boranes as Electron-Donating and Electron-Accepting Components of π -Conjugated Systems



Geben und Nehmen: Die Einführung einer NHC-Boran-Hälfte in Thiophen-basierte π -Gerüste ergibt einen zwitterionischen Charakter, der das π -System elektronenschiebend macht, während der NHC-Ring als elektronenziehende Hälfte fungiert. Das NHC-Boran-substituierte Thiophen photoisomerisiert mit drastischer Farbänderung, demgegenüber sind die expandierten Dithiophenderivate inert gegenüber der Photoreaktion, zeigen ein niedriges Oxidationspotential und bilden verschobene π -Stapel im Kristall.



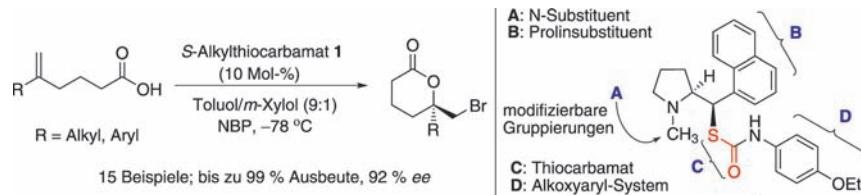
Es geht auch einfach: Arylboronsäuren gehen selektive Trifluormethylierungen mit CuCF_3 in DMF in nicht getrockneter Luft ein. Die Reaktion verläuft unter milden Bedingungen (1 atm, Raumtem-

peratur), toleriert diverse funktionelle Gruppen und liefert trifluormethylierte aromatische Verbindungen in bis zu 99% Ausbeute.

Trifluormethylierung

P. Novák, A. Lishchynskyi,
V. V. Grushin* 7887–7890

Fluoroform-Derived CuCF_3 for Low-Cost, Simple, Efficient, and Safe Trifluoromethylation of Aryl Boronic Acids in Air



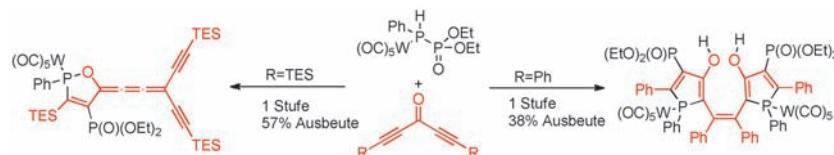
Der Apfel fällt nicht weit vom Stamm: S-Alkylthiocarbamat 1 (siehe Schema, $\text{NBP} = \text{N-Bromphthalimid}$) wurde über eine Synthesesequenz unter Beteiligung einer Newman-Kwart-Umlagerung der entsprechenden O -Alkylthiocarbamate

hergestellt. Verbindung 1 wurde zur Katalyse von Bromlactonisierungen genutzt und lieferte enantiomerenangereicherte δ -Lactone in exzellenter Ausbeute und Enantioselektivität.

Asymmetrische Katalyse

X. Jiang, C. K. Tan, L. Zhou,
Y.-Y. Yeung* 7891–7895

Enantioselective Bromolactonization Using an S-Alkyl Thiocarbamate Catalyst



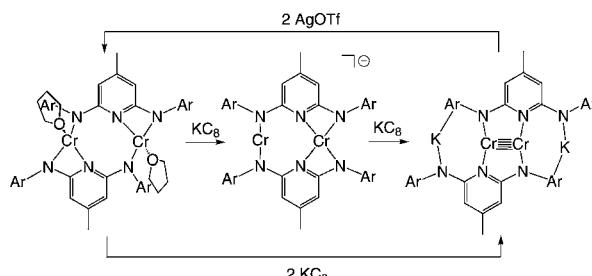
Mehr als Kohlenstoffs Kopie: Die Umsetzung eines Phospha-Wittig-Horner-Reagens mit Dialkynylketonen (siehe Schema) löst eine Reaktionskaskade aus, die sowohl zu einem Cumulensystem mit Oxaphosphol-Endgruppen als auch zu

einem alkenverbrückten Bisphosphol führen kann. Welches Produkt entsteht, wird von den Resten an den Alkyngruppen bestimmt: Phenylgruppen stabilisieren ein Carben-Intermediate, das unter Bildung des Bisphosphols dimerisiert.

Organophosphorchemie

A. I. Arkhypchuk, M.-P. Santoni,
S. Ott* 7896–7900

Cascade Reactions Forming Highly Substituted, Conjugated Phospholes and 1,2-Oxaphospholes



Gib mir fünf! Vierzähnige 2,6-Diaminopyridyl-Liganden wurden genutzt, um eine Cr-Cr-Fünffachbindung zu stabilisieren. Neben dem Cr-Cr-Komplex wurden auch

gemischvalente Zwischenstufen (Cr^{I} und Cr^{II}) isoliert und charakterisiert, die wichtige Spezies bei der Bildung von fünfach gebundenen Typ-I-Komplexen sind.

Fünffachbindungen

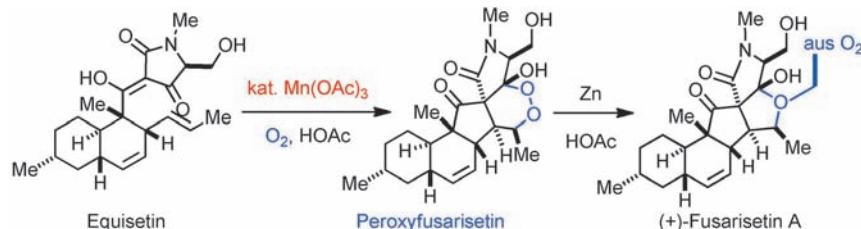
Y.-L. Huang, D.-Y. Lu, H.-C. Yu, J.-S. K. Yu,
C.-W. Hsu, T.-S. Kuo, G.-H. Lee, Y. Wang,
Y.-C. Tsai* 7901–7905

Stepwise Construction of the Cr-Cr Quintuple Bond and Its Destruction upon Axial Coordination

Naturstoffe

J. Yin, C. Wang, L. Kong, S. Cai,
S. Gao* **7906–7909**

Asymmetric Synthesis and Biosynthetic
Implications of (+)-Fusarisetin A



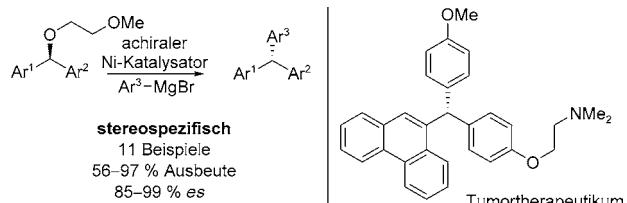
Ausgehend von Equisetin gelang die
asymmetrische Synthese von (+)-Fusari-
setin A durch eine Eintopfsequenz aus
biomimetischer Oxidation und intramo-

lekularer Diels-Alder-/Roskamp-Reaktion.
Studien zur Oxidation von Equisetin
weisen auf Peroxyfusarisetin als ein plau-
sibles Intermediat der Biosynthese hin.

Kreuzkupplungen

B. L. H. Taylor, M. R. Harris,
E. R. Jarvo* **7910–7913**

Synthesis of Enantioenriched
Triarylmethanes by Stereospecific
Cross-Coupling Reactions



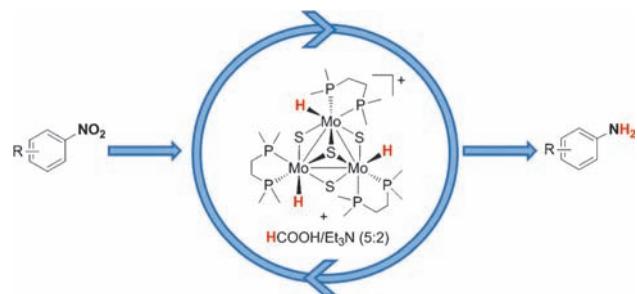
Umkehr-Kupplung: Chirale Diarylmetha-
nole gehen eine stereospezifische Nickel-
katalysierte Kreuzkupplung mit Aryl-Grin-
gnard-Reagentien ein (siehe Schema). Die
Reaktion verläuft hoch enantiospezifisch

unter Umkehrung der Konfiguration. Die
Methode wurde auf die asymmetrische
Synthese eines Tumorthapeutikums mit
Triarylmethan-Gerüst angewendet.

Molybdäncluster-Katalyse

I. Sorribes, G. Wienhöfer, C. Vicent,
K. Junge, R. Llusar,*
M. Beller* **7914–7918**

Chemosselective Transfer Hydrogenation
to Nitroarenes Mediated by Cubane-Type
 Mo_3S_4 Cluster Catalysts



Chemoselktive Würfel: In Kombination
mit einem azeotropen 5:2-Gemisch aus
HCOOH und NEt_3 als Reduktionsmittel
dienen $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$ -Cubancluster
(dmpe = 1,2-Bis(dimethylphosphanyl)-

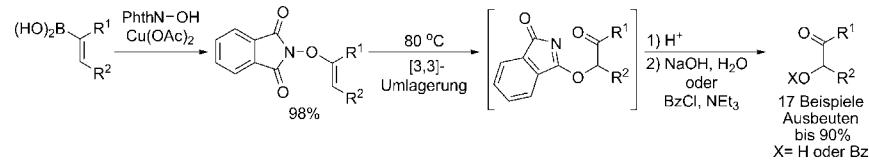
ethan) als selektive Katalysatoren ($\text{X}=\text{H}$)
oder Präkatalysatoren ($\text{X}=\text{Cl}$) für die
Transferhydrierung funktionalisierter
Nitroarene, bei der keine gefährlichen
Hydroxylamine gebildet werden.

Pericyclische Umlagerungen

A. S. Patil, D.-L. Mo, H.-Y. Wang,
D. S. Mueller,
L. L. Anderson* **7919–7923**

Preparation of α -Oxygenated Ketones by
the Dioxygenation of Alkenyl Boronic
Acids

Zwei Stufen, zwei Produkte: Alkenyl-
boronsäuren können in einem zweistufigen
Prozess dioxygeniert werden, bei dem
das Substrat zunächst mit *N*-Hydroxy-
phthalimid verethert wird, bevor eine [3,3]-



Umlagerung erfolgt. Das dioxygenierte
Produkt kann dann unter Bildung des α -
Hydroxyketons hydrolysiert oder in das
entsprechende α -Benzoyloxyketon über-
führt werden.



Hypo hilft: Eine oxidative Dimerisierung von aromatischen Aminen mit *tert*-Butylhypoxid (*t*BuO-I) unter milden Reaktionsbedingungen führt zu aromatischen Azoverbindungen (siehe Schema). Die

Reaktion bietet selektiven Zugang zu unsymmetrischen aromatischen Azo-Verbindungen, die durch herkömmliche Synthesemethoden schwer herzustellen sind.

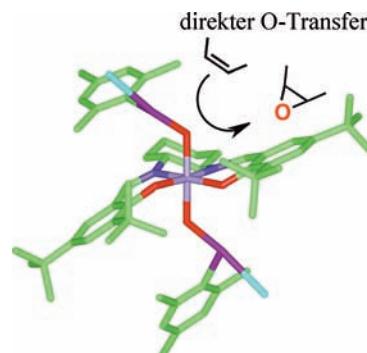
Synthesemethoden

Y. Takeda, S. Okumura,
S. Minakata* **7924–7928**

Oxidative Dimerization of Aromatic Amines using *t*BuO-I: Entry to Unsymmetric Aromatic Azo Compounds



O-Transfer: Die Kristallstruktur eines Addukts aus Iodosylaren und einem Mangan(IV)-Salen-Komplex zeigt eine Bis(iodosylaren)-Koordination mit einer gestuften Konformation des Salenliganden. Die spektroskopische Charakterisierung deutet darauf hin, dass der Komplex die Struktur auch in Lösung beibehält. Eine Reaktivitätsstudie belegt, dass Mangan-gebundenes Iodosylaren ein Sauerstoffatom direkt auf ein Substrat übertragen kann.



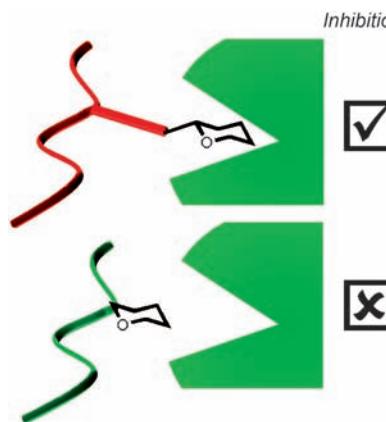
Sauerstoff-Transfer

C. Wang, T. Kurahashi,
H. Fujii* **7929–7931**

Structure and Reactivity of an Iodosylarene Adduct of a Manganese(IV)-Salen Complex



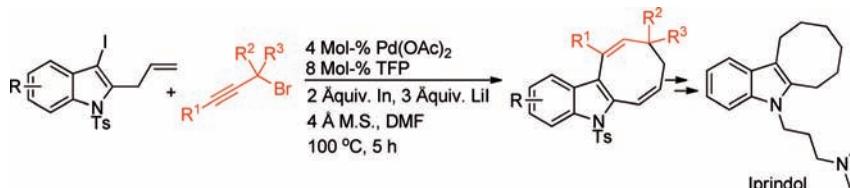
Tief in die Tasche gegriffen: Mithilfe einer Polymerisations-Modifizierungs-Strategie wurde die multivalente Inhibition eines bakteriellen Toxins systematisch in Abhängigkeit von Linkerlänge (siehe Schema), Kohlenhydratdichte und Glycopolymer-Kettenlänge untersucht. Unter Berücksichtigung strukturbiologischer Informationen wurde die Tiefe der Binde tasche des Toxins ausgelotet; das Ergebnis wurde genutzt, um die Inhibition des Toxins durch das Glycopolymer zu verbessern.



Glycopolymers-Bindung

S.-J. Richards, M. W. Jones, M. Hunaban,
D. M. Haddleton,
M. I. Gibson* **7932–7936**

Probing Bacterial-Toxin Inhibition with Synthetic Glycopolymers Prepared by Tandem Post-Polymerization Modification: Role of Linker Length and Carbohydrate Density



Achtring angesetzt: Pd⁰-katalysierte Reaktionen von 2-Allyl-3-iod-1-tosyl-1H-indolen mit Propargylbromiden ergeben Dihydrocycloocta[b]indole (siehe Schema) über

eine C-C-Kupplung, eine [1,5]-Wasserstoffverschiebung und eine Elektrocyclisierung. Die Methode eröffnet einen effizienten Zugang zu Iprindol.

Heterocyclen

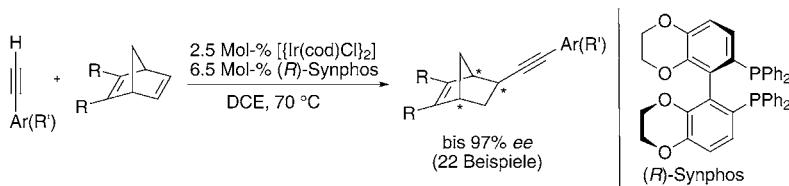
C. Zhu, X. Zhang, X. Lian,
S. Ma* **7937–7940**

One-Pot Approach to Installing Eight-Membered Rings onto Indoles



Asymmetrische Katalyse

B.-M. Fan,* Q.-J. Yang, J. Hu, C.-L. Fan, S.-F. Li, L. Yu, C. Huang, W. W. Tsang, F. Y. Kwong* **7941 – 7944**



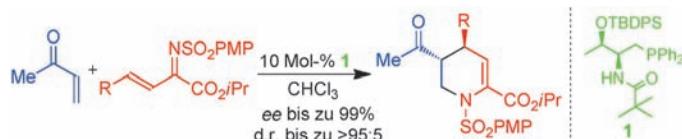
Asymmetric Hydroalkynylation of Norbornadienes Promoted by Chiral Iridium Catalysts

Alkin Ahoi: Die iridiumkatalysierte asymmetrische Hydroalkylierung unpolarer Alkene gelang mit guten bis hervorragenden Enantioselektivitäten (siehe Schema;

cod = 1,5-Cyclooctadien, DCE = 1,2-Dichlorethan). Das Katalysatorsystem ist mit funktionellen Gruppen wie NH₂, OH, Br, F und SiMe₃ gut kompatibel.

Cyclisierungen

Z. Shi, P. Yu, T. P. Loh,*
G. Zhong* **7945 – 7949**



Unter Kontrolle: Der erste chirale Aminophosphan-Katalysator für die Titelreaktion zwischen Vinylketonen und N-Sulfonyl-1-aza-1,3-dienen wird vorgestellt. Unter Umgebungsbedingungen sind dicht

funktionalisierte, enantiomerenangereicherte Tetrahydropyridine in guten bis exzellenten Ausbeuten mit hoher Stereokontrolle zugänglich.

Innen-Rücktitelbild



DOI: 10.1002/ange.201204643

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.

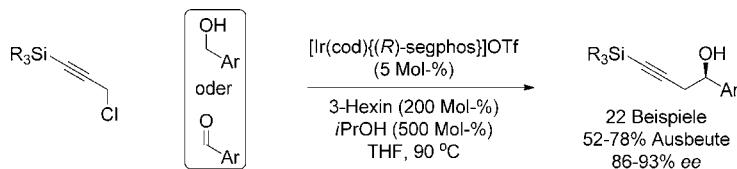
Anglässlich einer Tagung der Fachgruppe Kunststoffe und Kautschuk besteht der Aufsatzteil des Heftes aus zehn Übersichtsartikeln zu Polymerfasern und -filmen. Eigenschaften, Synthesemethoden, Verarbeitungsprozesse und Strukturen von z. B. Polyamiden und Polyethylen und auch eine Methode zur Charakterisierung mechanischer Eigenschaften von Fasern werden besprochen. Bereits damals wurden englische Ausdrücke in der deutschen Ausgabe verwendet, wie der Beitrag zu Nylon 7 zeigt, der mit der Hypothese endet, Nylon 7 sollte „bessere ‚wash-and-wear‘-Eigen-

schaften“ zeigen als die Nylons 6 und 6.6. Passend endet das Themenheft mit der Besprechung eines kunststofftechnischen Wörterbuches.

Damals noch wenig bekannte monomere Phosphinoborane werden in einer Zeitschrift von H. Nöth aus München behandelt, der später ein Meister der Borchemie genannt wurde. Von einem anderen Meister aus München, R. Huisgen, bekannt für seine Arbeiten über Cycloadditionen, kommt eine Zuschrift über die „Decarboxylierung von Diacylperoxyden zu Carbonestern“. Ein anwen-

dungsorientierter Vortrag wurde von A. Fritze auf der 13. Stärketagung in Detmold gehalten über die Technologie der Stärkegewinnung in der Sowjetunion. Dort wurden Kartoffelschälfälle, die bei der Herstellung von Pommes Frites entstanden waren, zu Kartoffelstärke verarbeitet: Nachhaltige Chemie vor 50 Jahren!

Lesen Sie mehr in Heft 15/1962



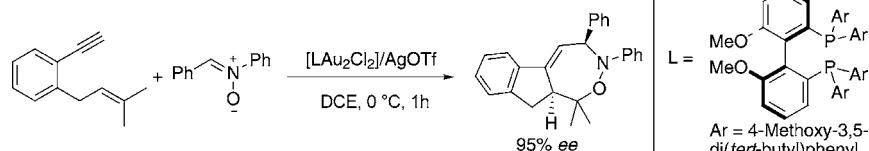
In Gegenwart von $[\text{Ir}(\text{cod})\{(\text{R})\text{-segphos}\}]\text{OTf}$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$, $\text{segphos} = 5,5'\text{-Bis(diphenylphosphanyl)-4,4'\text{-bi-1,3-benzodioxol}}$, $\text{Tf} = \text{Trifluormethansulfonyl}$) reagieren Propargylchloride und primäre Benzylalkohole unter Wasserstoffaus-

tausch. Dabei entstehen Allenyliridium-Aldehyd-Paare, die hoch enantioselektiv unter Bildung der Propargylierungsprodukte kombinieren (siehe Schema). Die Reaktion funktioniert auch, wenn Aldehyde eingesetzt werden.

Asymmetrische Katalyse

S. K. Woo, L. M. Geary,
M. J. Krische* **7950–7954**

Enantioselective Carbonyl Propargylation by Iridium-Catalyzed Transfer Hydrogenative Coupling of Alcohols and Propargyl Chlorides



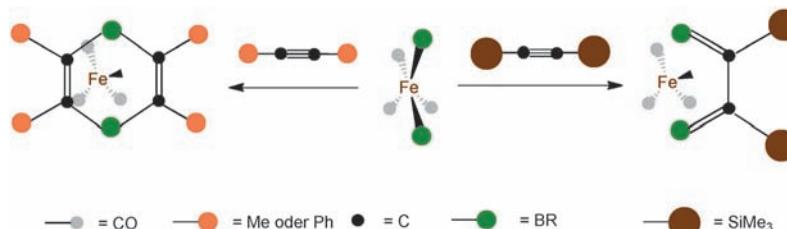
Goldene Addition: Die Gold-katalysierte Titelreaktion kann auf einen großen Substratbereich von 1,6-Eninen und Nitronen angewendet werden (siehe Schema);

DCE = 1,2-Dichlorethan, Tf = Trifluormethansulfonyl). Auch eine enantioselektive Variante wurde entwickelt.

Synthesemethoden

S. A. Gawade, S. Bhunia,
R.-S. Liu* **7955–7958**

Intermolecular Gold-Catalyzed Diastereo- and Enantioselective [2+2+3] Cycloadditions of 1,6-Enynes with Nitrones



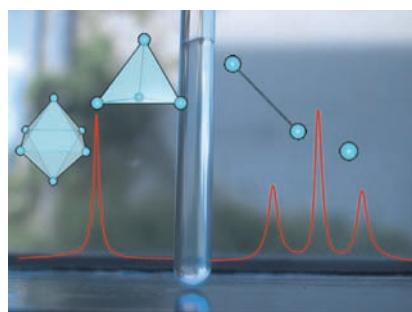
Die Größe entscheidet: Durch gezielte Veränderung der Größe von Alkinsubstituenten konnten durch kontrollierten Borylentransfer von einem Eisen(bisbory-

len)komplex ein 1,4-Diboracyclohexadien- sowie ein präzedenzloser 1,4-Dibora-1,3-butadienkomplex hergestellt werden (siehe Schema).

Borylentransfer

H. Braunschweig,* Q. Ye, K. Radacki,
A. Damme **7959–7962**

Borylentransfer mit einem Eisenbis(borylen)komplex: Synthese von 1,4-Diboracyclohexadien- und 1,4-Dibora-1,3-butadienkomplexen



Lithium im Gel: Gebräuchliche Organolithiumverbindungen und Lithiumamide wurden in der anisotropen Umgebung eines gestreckten Polystyrol(PS)-Gels untersucht. Das Gel ist stabil gegen reaktive Organometallverbindungen und kann auch für Tieftemperaturmessungen eingesetzt werden. Quadrupolare Restkopplungen (RQCs) aus einem einzigen ^{7}Li -NMR-Spektrum können hohe (Hexamer, Tetramer) und niedrige (Dimer, Monomer) Aggregationgrade unterscheiden.

NMR-Methoden

A.-C. Pöppler, H. Keil, D. Stalke,*
M. John* **7963–7967**

^{7}Li -quadrupolare Restkopplungen zur Bestimmung des Aggregationsgrades von Organolithiumverbindungen



F₂ in der Natur

J. Schmedt auf der Günne, M. Mangstl,
F. Kraus* **7968 – 7971**



Elementares Fluor F₂ in der Natur – In-situ-Nachweis und Quantifizierung durch NMR-Spektroskopie



Titelbild

Das reaktivste chemische Element ist F₂.

Daher nahm man an, dass es keine natürlichen Vorkommen von F₂ gibt. Mit Hilfe von NMR-Spektroskopie wird erstmals in situ und somit zweifelsfrei belegt, dass Fluor elementar als F₂ in der Natur vorkommt. Es ist eingeschlossen im „Anzotzonit“ (rechts im Bild), einer Varietät des Flussspats (CaF₂, links im Bild).

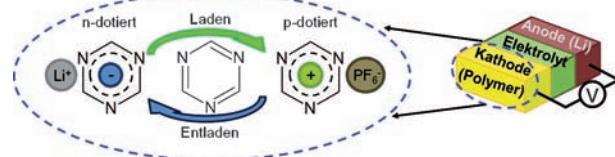


Poröse Polymernetzwerke

K. Sakaushi,* G. Nickerl, F. M. Wisser,
D. Nishio-Hamane, E. Hosono, H. Zhou,*
S. Kaskel, J. Eckert **7972 – 7976**



Ein Energiespeicherprinzip auf Basis bipolarer poröser Polymernetzwerke



Energiegeladen: Mit dem Ziel der Entwicklung eines Energiespeicherprinzips, das eine zwei- bis dreimal höhere spezifische Energie liefert als herkömmliche Hochleistungsbatterien, wurden ungeordnete, poröse, kovalente Triazin-Poly-

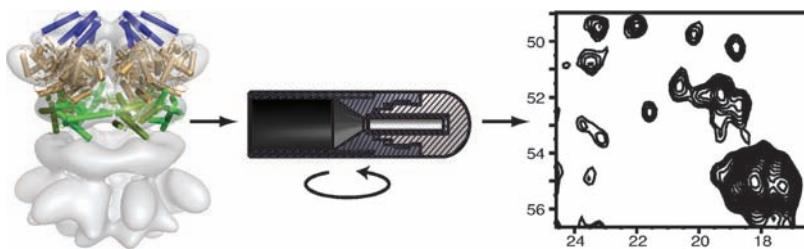
mernetzwerke als Kathodenmaterial genutzt. Sie zeigen eine einzigartige Faraday-Reaktion, da sie sowohl in n- als auch in p-dotierter Form vorliegen können (siehe Bild).

Festkörper-NMR-Spektroskopie

C. Gardiennet, A. K. Schütz, A. Hunkeler,
B. Kunert, L. Terradot, A. Böckmann,*
B. H. Meier* **7977 – 7980**



Hochauflöste Festkörper-NMR-Spektren einer sedimentierten, nichtkristallinen dodekameren Helicase (59 kDa)



Sedimente so gut wie Kristalle: Die Vorbereitung von Festkörper-NMR-Proben erfordert komplexe Prozeduren, um Spektren mit hoher Empfindlichkeit und Auflösung zu erhalten. Ein Verfahren wird vorgestellt, bei dem eine Probe eines

Proteins (DnaB, 59 kDa) ganz einfach durch präparative Zentrifugation vorbereitet wird und Spektren ergibt, die so gut sind wie Spektren, die von sorgfältig gezogenen Mikrokristallen erhalten werden.



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



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

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 7742 – 7744

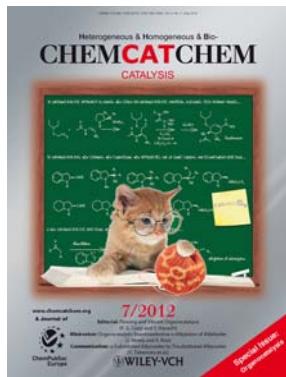
Stellenanzeigen 7741

Vorschau 7982

Weitere Informationen zu:



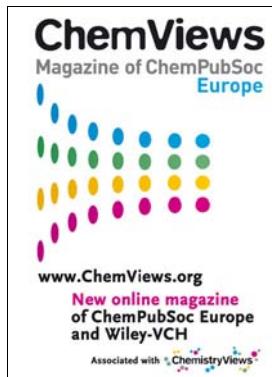
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org