



„Mein Lieblingsmusikstück ist *La Bohème* (Puccini).
Meine beste Investition war die in die
Hochschulausbildung unserer drei Kinder. ...“
Dies und mehr von und über Stephen B. H. Kent finden
Sie auf Seite 8010.

Autoren-Profile

Stephen B. H. Kent _____ 8010



B. Charleux



I. Huc



B. Samori



F. Mathey

Nachrichten

Silbermedaillen des CNRS:
B. Charleux, I. Huc und P. Samori _____ 8011

F. Mathey wurde in die chinesische
Akademie der Wissenschaften
gewählt _____ 8011

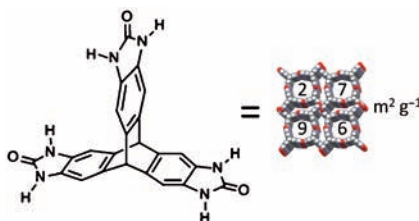
Organic Syntheses Based on Name
Reactions

Alfred Hassner, Irishi Namboothiri

Bücher

rezensiert von U. Hennecke _____ 8012

Löcher im Kristall: Trisbenzimidazolomoleküle lagern sich über Wasserstoffbrücken zu permanent porösen Kristallen mit einer scheinbaren Oberfläche S_{BET} von $2796 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ zusammen (siehe Schema), ein Hinweis darauf, dass extrinsische, intermolekulare Porosität genutzt werden kann, um zu hochporösen Materialien zu gelangen.

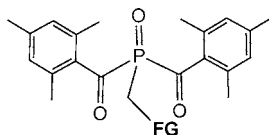


Highlights

Poröse organische Kristalle

A. I. Cooper* _____ 8014–8016

Organische Molekülkristalle: von kaum
porös hin zu wirklich porös



FG = COOH, $(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$,
 $(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OMe})_3$, $(\text{CH}_2)_3$ -*rac*-
Bicyclo[3.1.1]hept-2-en

Photoaktiv: Eine kostengünstige, sichere und mit funktionellen Gruppen weitgehend verträgliche Synthesevorschrift für Bisacylphosphinoxide (BAPOs), eine wichtige Klasse von Photoinitiatoren, wird vorgestellt. Hiermit verbunden sind Beispiele für ihre Anwendung bei schmutzabweisenden Textilien und photoaktiven Polymerschichten.

Photopolymerisationen

L. Gonsalvi, M. Peruzzini* _____ 8017–8019

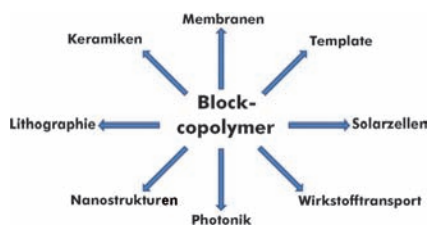
Neue Synthesewege für
Bisacylphosphinioxid-Photoinitiatoren

Aufsätze

Blockcopolymer

F. H. Schacher, P. A. Rupar,
I. Manners* ————— 8020 – 8044

Funktionale Blockcopolymer:
nanostrukturierte Materialien mit neuen
Anwendungsmöglichkeiten



Form und Funktion: Funktionale Blockcopolymer mit bekannter Zusammensetzung und Länge können heute ohne weiteres hergestellt werden, auch dank aktueller Fortschritte in der Polymersynthese. Weil sie durch Selbstaggregation eine Vielzahl unterschiedlicher Nanostrukturen bilden, die zielgerichtet und maßgeschneidert funktionalisiert werden können, stellen Blockcopolymer hochinteressante Materialien für ein breites Spektrum an Anwendungen dar.

Zuschriften

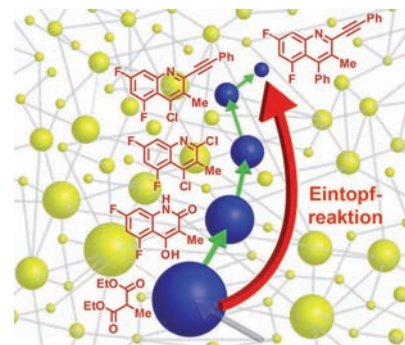
Chemische Netzwerke (1)

C. Gothard, S. Soh, N. Gothard,
B. Kowalczyk, Y. Wei, B. Baytekin,
B. A. Grzybowski* ————— 8046 – 8051



Rewiring Chemistry: Algorithmic
Discovery and Experimental Validation of
One-Pot Reactions in the Network of
Organic Chemistry

Computeralgorithmen dienen zur Identifizierung potenzieller Eintopfreaktionen. Den Vorhersagen liegen mehr als 86 000 chemische Kriterien zugrunde, anhand derer die möglichen Sequenzen evaluiert werden. Die „Roh“-Ergebnisse der Algorithmen werden experimentell mithilfe mehrerer zwei-, drei- und sogar vierstufiger Sequenzen validiert. Diese Sequenzen führen zu einer „Neuverdrahtung“ der Synthesewege um populäre und/oder wichtige Verbindungen.



Frontispiz



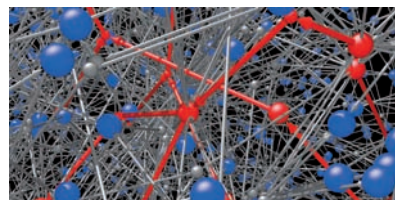
Chemische Netzwerke (2)

M. Kowalik, C. Gothard, A. M. Drews,
N. Gothard, A. Weckiewicz, P. E. Fuller,
B. A. Grzybowski*,
K. J. M. Bishop* ————— 8052 – 8056



Parallel Optimization of Synthetic
Pathways within the Network of Organic
Chemistry

Die Nadel im Heuhaufen suchen: Die Zahl möglicher Wege zu einem Synthesziel kann astronomisch sein (10^{19} bei fünf Syntheseschritten). Hier werden Algorithmen vorgestellt, die das gesamte bekannte chemisch-synthetische Wissen nutzen, um optimale Synthesewege zu identifizieren. An Beispielen werden die Einzelziel- und die parallele Optimierung von Synthesen, die zu mehreren Zielen führen, vorgestellt.

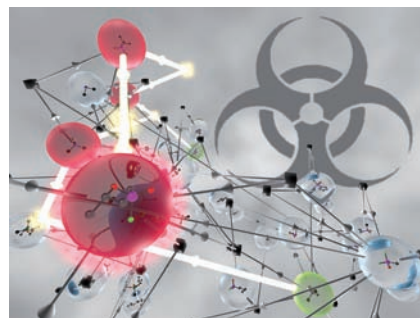


Chemische Netzwerke (3)

P. Fuller, C. Gothard, N. Gothard,
A. Weckiewicz,
B. A. Grzybowski* ————— 8057 – 8061

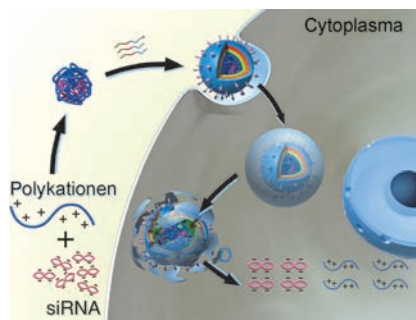


Chemical Network Algorithms for the Risk
Assessment and Management of
Chemical Threats



Besserer Schutz: Die derzeitigen Regelwerke genügen nicht, um viele kurze Wege zu chemischen Waffen zu beobachten und zu blockieren, darunter die, die Haushaltsprodukte nutzen. Netzwerksuchen zusammen mit Algorithmen aus der Spieltheorie helfen, chemische Bedrohungen effektiv zu identifizieren und zu eliminieren. (Bild: ein mit dem Algorithmus entdeckter Weg zu Sarin (leuchtend roter Knoten) in drei Stufen aus nicht-kontrollierten Substanzen.)

Ruhe bitte! Polysperminimidazol-4,5-imin (blaue Linien) wurde durch Kondensation von Spermin mit Bisformaldehydimidazol über eine pH-empfindliche Bindung erhalten und verwendet, um siRNAs zu Nanopartikeln zu kondensieren (siehe Schema) und ihren Transport in Zellen sowie die Freisetzung aus Endosomen zu untersuchen. Nach Zell- und In-vivo-Studien können mit diesem siRNA-Träger Zielgene mit vernachlässigbarer Cytotoxizität effizient ausgeschaltet werden.

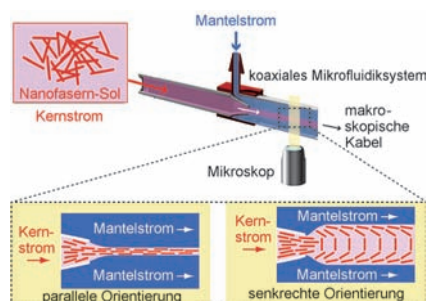


siRNA-Transport

S. Duan, W. Yuan, F. Wu,
T. Jin* 8062–8065

Polyspermine Imidazole-4,5-imine,
a Chemically Dynamic and Biologically
Responsive Carrier System for
Intracellular Delivery of siRNA

Innentitelbild



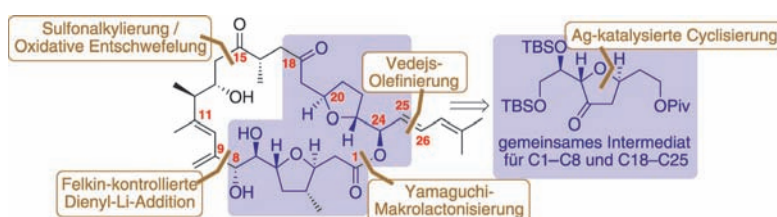
Eine Frage der Orientierung: Die Nanofasern in Kabeln, die aus Assoziaten dieser Fasern bestehen, können durch Regulierung der Flussgeschwindigkeiten von Kern- und Mantelstrom in koaxialen Mikrofluidiksystemen (siehe Bild) parallel oder senkrecht zur Längsachse ausgerichtet werden. Die Kontrolle der inneren Morphologie ermöglicht die Herstellung von Kabeln mit verbesserter elektrischer Leitfähigkeit und verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Materialwissenschaften

D. Kiriya, R. Kawano, H. Onoe,
S. Takeuchi* 8066–8071

Microfluidic Control of the Internal
Morphology in Nanofiber-Based
Macroscopic Cables

Innen-Rücktitelbild



Ein Ansatz über gemeinsame Intermediate wird in der Totalsynthese von Amphidinolid F (siehe Schema, links) für den Aufbau der C1-C8- und C18-C25-Hälften des Macrolids genutzt. Eine Ag-katalysierte Umlagerung/Cyclisierung liefert die beiden THF-Ringe. Mit einer

Felkin-kontrollierten Dienyllithium-Addition an ein α -chirales Aldehyd wurden das C9-C11-Dien und der Alkohol an C8 eingebaut. Eine Sequenz aus Umpolungs-Sulfonalkylierung und oxidativer Entschwefelung kuppelt beide Hälften. Piv=Pivaloyl, TBS=*tert*-Butyldimethylsilyl.

Versteckte Symmetrie

S. Mahapatra, R. G. Carter* 8072–8075

Enantioselective Total Synthesis of
Amphidinolide F

Titelbild

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte Fest-Symposium

GDCh
125 JAHRE 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
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.

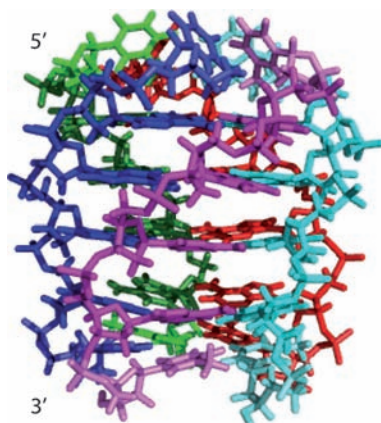


WILEY-VCH



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

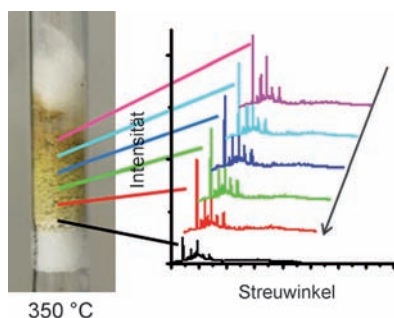
Fünf auf einen Streich: Isoguanin (iG), ein Guaninisomer, bei dem die Positionen der C2-Aminogruppe und der C6-Carboxygruppe vertauscht sind, kann sich in Gegenwart von Alkalimetallkationen zu Pentaden selbstorganisieren. So stabilisieren Cs^+ -Ionen einen $\text{d}(\text{T}(\text{iG})_4\text{T})$ -Pentaplex. Lösungs-NMR-Studien dieses Pentaplexes in Gegenwart von Cs^+ -Ionen (oder Na^+ , K^+ , Rb^+ oder NH_4^+ -Ionen) belegen seine Stabilität und Struktur (siehe Bild).



DNA-Pentaplexstruktur

M. Kang, B. Heuberger, J. C. Chaput, C. Switzer,* J. Feigon* — 8076–8079

Solution Structure of a Parallel-Stranded Oligoisoguanine DNA Pentaplex Formed by $\text{d}(\text{T}(\text{iG})_4\text{T})$ in the Presence of Cs^+ Ions

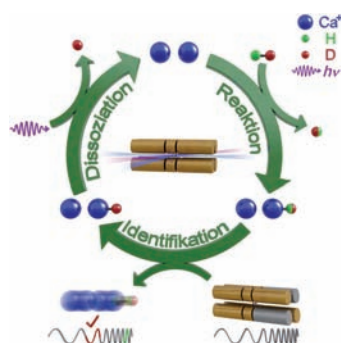


Die Bewegung von Reaktanten bei der Methanol-zu-Olefin-Reaktion in einem großen Reaktorbett wurde mit Synchrotron-Röntgenbeugung visualisiert (siehe Bild). Strukturänderungen des Katalysators dienen als Indikator für die Bildung von reaktiven Zwischenstufen und Koks, die entlang dem Reaktorbett verfolgt werden können. Die Beobachtungen liefern ein neues Reaktionsmodell und erklären die Rolle von Methanol bei der Koksbildung.

Heterogene Katalyse

D. S. Wragg,* M. G. O'Brien, F. L. Bleken, M. Di Michiel, U. Olsbye, H. Fjellvåg — 8080–8083

Watching the Methanol-to-Olefin Process with Time- and Space-Resolved High-Energy Operando X-ray Diffraction



Ein einzelnes Ion ist genug: Die Geschwindigkeiten von Ionenreaktionen und die Verzweigungsverhältnisse von Reaktionsprodukten können durch wiederholte Regeneration des ursprünglichen Targetions mittels Photodissoziation nach jeder Reaktion bestimmt werden. Das Produktmolekül wird durch nicht-destruktive Massenspektrometrie identifiziert. Schließlich wird das Targetion durch Photodissoziation des molekularen Ions regeneriert (siehe Bild).

Laserchemie

A. K. Hansen, M. A. Sørensen, P. F. Staunum, M. Drewsen* — 8084–8086

Single-Ion Recycling Reactions



Proteinfibrillen zeigen häufig Fehlordnung und Polymorphie, doch bei den Prionfibrillen von Ure2p liegt (laut Festkörper-NMR-Spektroskopie) eine hohe Ordnung vor, und die Konformationen der globulären Domäne sind innerhalb der Fibrillen

(schwarz; siehe Bild) einheitlicher als in Ure2p-Einkristallen (rot). Die getreue Erhaltung der Struktur der C-terminalen Domäne in den Fibrillen lässt auf sterische Beeinträchtigung als Ursache des [URE3]-Phänotyps in Hefe schließen.

Festkörper-NMR-Spektroskopie

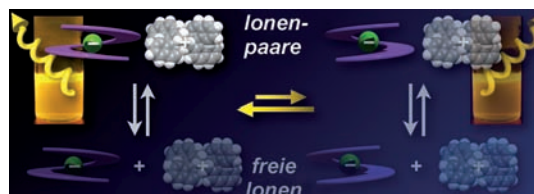
B. Habenstein, L. Bousset, Y. Sourigues, M. Kabani, A. Loquet, B. H. Meier,* R. Melki,* A. Böckmann* — 8087–8090

A Native-Like Conformation for the C-Terminal Domain of the Prion Ure2p within its Fibrillar Form



Supramolekulare Chemie

Y. Haketa, Y. Bando, K. Takaishi,
M. Uchiyama, A. Muranaka, M. Naito,
H. Shibaguchi, T. Kawai,
H. Maeda* — 8091 – 8095



Asymmetric Induction in the Preparation
of Helical Receptor–Anion Complexes:
Ion-Pair Formation with Chiral Cations

Asymmetrie durch Ionenpaare: Auf den
Zusatz chiraler Ammoniumchloride und
-bromide hin entstehen in Lösungen pyr-
rolbasierter π -konjugierter linearer Oligo-
mere helikale Strukturen, wobei die Bil-
dung diastereomerer Ionenpaare mit den

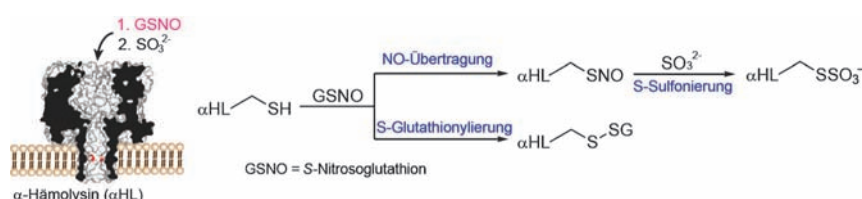
chiralen Kationen für eine asymmetrische
Induktion sorgt (siehe Bild). Diese Ionen-
paare zeigen einen Circular dichroismus
(CD) und eine stark circular polarisierte
Lumineszenz (CPL) mit g_{lum} -Werten über
0.1.

Einzelmolekülstudien

L.-S. Choi, H. Bayley — 8096 – 8100



S-Nitrosothiol Chemistry at the Single-
Molecule Level



Als wichtige molekulare Signalstoffe
steuern S-Nitrosothiole (RSNO) physio-
logische Prozesse wie Gefäß- und
Bronchodilatation. Biochemische Reak-

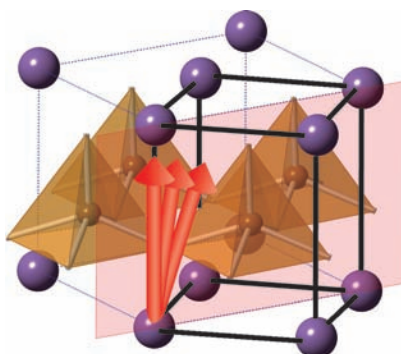
tionen von RSNO wurden auf der Ebene
einzeller Moleküle untersucht, wobei das
porenförmige Protein α -Hämolysin als
Nanoreaktor diente (siehe Schema).

Piezokeramiken

K. Oka,* T. Koyama, T. Ozaaki, S. Mori,
Y. Shimakawa, M. Azuma — 8101 – 8104



Polarization Rotation in the Monoclinic
Perovskite $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$



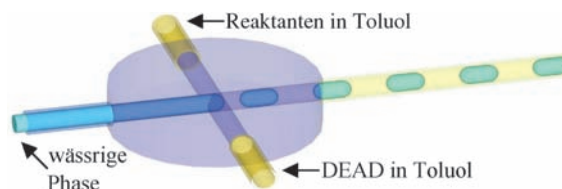
Der monokline Perowskit $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$
($x \approx 0.7$) durchläuft einen Strukturüber-
gang zweiter Ordnung von tetragonal
nach monoklin, der mit einer Drehung des
Polarisationsvektors von der [001]- in die
[111]-Richtung einer pseudokubischen
Zelle einhergeht. Die durch Elektronen-
beugung und Synchrotron-Pulverröntgen-
beugung ermittelte Kristallstruktur war
dieselbe wie für $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ an der
morphotropen Phasengrenze.

Grenzflächenkatalyse

S. Mellouli, L. Bousekkine, A. B. Theberge,
W. T. S. Huck* — 8105 – 8108

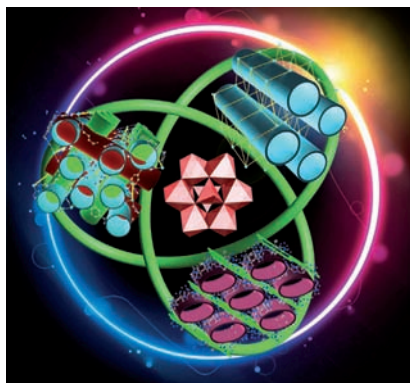


Investigation of „On Water“ Conditions
Using a Biphasic Fluidic Platform



Ein Fluidikverfahren zur präzisen Erzeu-
gung definierter Wasser–Öl-Grenzflächen
(siehe Schema) wurde genutzt, um den
Einfluss der Wasseroberfläche (blaue
Tropfen) auf chemische Reaktionen zwi-

schen Quadricyclan oder β -Pinen und
Diethylazodicarboxylat (DEAD) zu quan-
tifizieren. Die Methode ermöglicht die
einfache Untersuchung des „on water“-
Effekts.

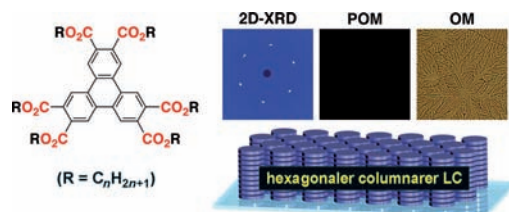


POMs sorgen für Poren: Eine Ionothermalsynthese führte zu porösen offenen Gerüsten auf Polyoxometallat(POM)-Basis, deren Strukturen beim Erwärmen bis 300 °C unverändert bleiben. Die sperrigen Tetrabutylammonium-Kationen in den Nanokanälen können außerdem gegen Übergangsmetallionen ausgetauscht werden. Gasadsorptionsmessungen bestätigen die permanente Porosität.

Polyoxometallate

H. Fu, C. Qin,* Y. Lu, Z.-M. Zhang, Y.-G. Li,* Z.-M. Su, W.-L. Li, E.-B. Wang* — 8109–8113

An Ionothermal Synthetic Approach to Porous Polyoxometalate-Based Metal–Organic Frameworks



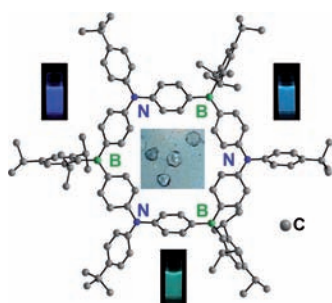
Dipolbrücken: Flüssigkristalline (LC) Triphenylene (siehe Bild) organisieren sich in Säulen in einer hexagonalen Geometrie mit einer weitreichenden 2D-Gitter-Korrelation, für die distale und proximale Dipol-Dipol-Wechselwirkungen als Ursache

angenommen werden. Wegen der starken Wechselwirkungen zwischen den Säulen können sich diese spontan homöotrop auf 12 untersuchten Substraten anordnen (POM = polarisierte optische Mikroskopie).

Flüssigkristalle

T. Osawa, T. Kajitani, D. Hashizume, H. Ohsumi, S. Sasaki, M. Takata, Y. Koizumi, A. Saeki, S. Seki, T. Fukushima,* T. Aida* — 8114–8117

Wide-Range 2D Lattice Correlation Unveiled for Columnarly Assembled Triphenylene Hexacarboxylic Esters



Eine hoch symmetrische cyclische Struktur mit abwechselnden N-Donor- und B-Akzeptor-Stellen (siehe Bild) charakterisiert den ersten ambipolaren π -konjugierten B–N-Makrocyclus. Das Donor- π -Akzeptor-Muster führt zu Wechselwirkungen zwischen B und N und zu einer ausgeprägten Solvatochromie der Emission. Die starke Lumineszenz in Lösung kann auch zur Anionenerkennung genutzt werden.

Borhaltige Makrocyclen

P. Chen, R. A. Lalancette, F. Jäkle* — 8118–8122

π -Expanded Borazine: An Ambipolar Conjugated B– π –N Macrocycle



Ein DNA-Twist: Asymmetrische DNA-Bausteine ermöglichten den Aufbau selbstorganisierter DNA-Nanokäfige, die auf der Nanoskala chiral sind. Die DNA-Nanokäfige wurden mit einer Vielzahl an

Verfahren charakterisiert. Eine solche Steuerung der Chiralität könnte bei der Feineinstellung der photonischen/optischen Eigenschaften von DNA-templatierten Nanostrukturen hilfreich sein.

DNA-Selbstorganisation

C. Zhang, W. Wu, X. Li, C. Tian, H. Qian, G. Wang,* W. Jiang, C. Mao* — 8123–8126

Controlling the Chirality of DNA Nanocages

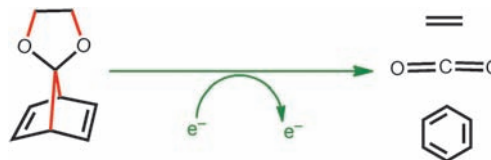


Mehrfacher Bindungsbruch

D. Davis, V. P. Vysotskiy, Y. Sajeev,*
L. S. Cederbaum* — 8127–8131



A One-Step Four-Bond-Breaking Reaction
Catalyzed by an Electron



Bruchrechnung: Langlebige Verbindungszustände mit einem niedereenergetischen Elektron und einem Molekül erfahren im Allgemeinen den Bruch nur einer σ -Bindung bei der ersten Elementarreaktion. Ab-initio-Rechnungen identifizierten nun

den Bruch von gleich vier Bindungen bei einer Elementarreaktion: Beim Auftreffen des Elektrons spaltet ein bicyclisches Molekül vier σ -Bindungen in einem konzentrierten und weitgehend barrierelosen Schritt.

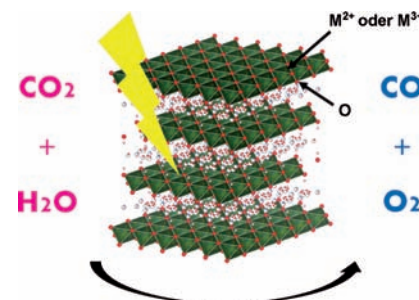
Kohlendioxidfixierung

K. Teramura,* S. Iguchi, Y. Mizuno,
T. Shishido, T. Tanaka* — 8132–8135



Photocatalytic Conversion of CO_2 in Water
over Layered Double Hydroxides

Beträchtliche Mengen an CO und O_2 entstehen bei der photokatalytischen Umwandlung von CO_2 an Doppelschicht-hydroxiden (LDHs) in Wasser (siehe Schema). Eine einfache Mischung von Metallhydroxiden mit derselben Elementzusammensetzung wie das LDH erzeugt nur wenig CO und O_2 . Als Kohlenstoffquelle in der Reaktion wurde gelöstes CO_2 -Gas identifiziert.



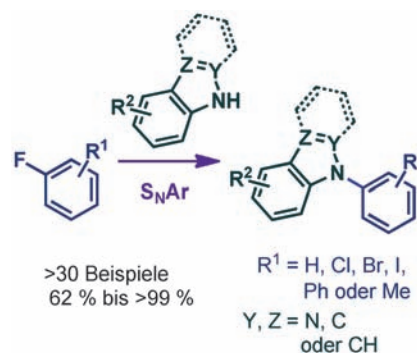
Heterocyklen

F. Diness,* D. P. Fairlie* — 8136–8140



Catalyst-Free N-Arylation Using
Unactivated Fluorobenzenes

Hohe Ausbeuten ohne Katalysator liefert die einstufige N-Arylierung von Azolen und Indolen mit nichtaktivierten Mono-fluorbenzolen. Diese $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -Reaktion ist mit vielen Substituenten verträglich und kann auch zur Erzeugung halogener N-Arylierungsprodukte genutzt werden. Die Reaktion kann mit einer kupfer- oder palladiumkatalysierten Kreuzkupplung zu einem Eintopfverfahren kombiniert werden.

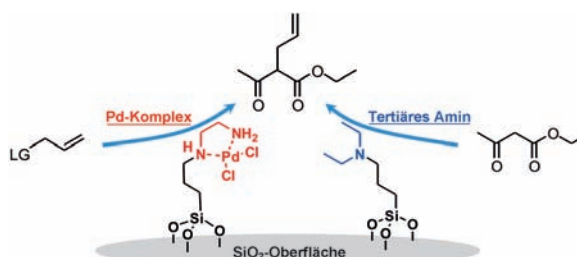


Heterogene Katalyse

H. Noda, K. Motokura, A. Miyaji,
T. Baba* — 8141–8144

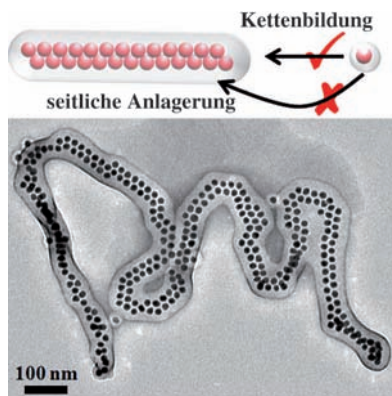


Heterogeneous Synergistic Catalysis by
a Palladium Complex and an Amine on
a Silica Surface for Acceleration of the
Tsuji–Trost Reaction



Die kooperative Oberflächenkatalyse mit einer Brønsted-Säure und einer organischen Base lässt sich auch mit einem Metallkomplex und einer organischen Base als Paar ausführen. Dazu wurden ein Diamin-Palladium-Komplex und ein ter-

tiäres Amin synthetisiert und gemeinsam auf einem Siliciumdioxidträger verankert. Die Gegenwart des tertiären Amins wirkte sich positiv auf eine Pd-katalysierte Tsuji–Trost-Reaktion aus. G = Abgangsgruppe.



Die eindimensionale Organisation von Gold-Nanopartikeln (siehe Bild) wird durch eine Kugel-zu-Zylinder-Umwandlung von Polymerhüllen ermöglicht. Charakteristisch für eine Kettenverlängerungs-„Polymerisation“ ist der Verbleib einer großen Zahl von Monomeren nach der Organisation. Einreihige Ketten können in zweireihige Ketten umgewandelt werden – ein Beweis für die besondere Bedeutung der Polymerhülle.

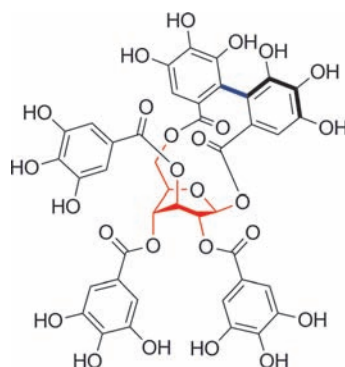
Nanopartikelketten

H. Wang, L. Chen, X. Shen, L. Zhu, J. He, H. Chen* **8145–8149**

Unconventional Chain-Growth Mode in the Assembly of Colloidal Gold Nanoparticles

Rücktitelbild

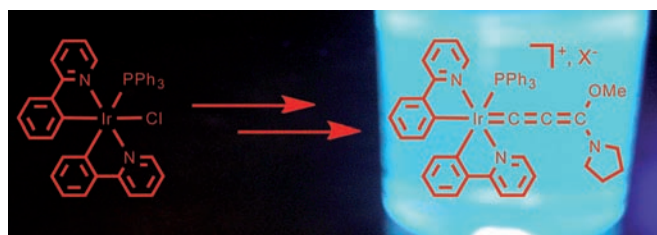
Ganz schön gespannt: Die Totalsynthese von (+)-Davidiin, einem Ellagitannin mit mehr Substituenten in axialer als in äquatorialer Position, erfordert eine durch sterische Abstoßung benachbarter großer Siloxygruppen induzierte konformative Sperre der Glucose. Diese spielt in 1) der β -selektiven Bildung des Glycosylesters an der anomeren Position, 2) dem Aufbau der 1,6-HHDP-Brücke und 3) der kompletten Kontrolle der Axialchiralität der Aryl-Aryl-Kupplung eine entscheidende Rolle.



Naturstoffsynthese

Y. Kasai, N. Michihata, H. Nishimura, T. Hirokane, H. Yamada* **8150–8153**

Total Synthesis of (+)-Davidiin



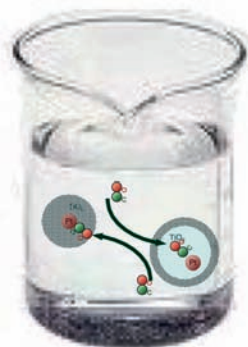
Warmes Blau: Ein stabiler doppelt cyclometallierter Iridium(III)-Allenyliden-Komplex, der bei Raumtemperatur phos-

phoresziert, wurde ausgehend von einer doppelt cyclometallierten Iridium(III)-Vorstufe erhalten (siehe Schema).

Organometallkomplexe

F. Kessler, B. F. E. Curchod, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, R. Scopelliti, D. Di Censo, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin,* E. Baranoff* **8154–8157**

A Simple Approach to Room Temperature Phosphorescent Allenylidene Complexes



Leicht rein, leicht raus: Der Stofftransport durch TiO_2 - und SiO_2 -Schalen wurde in der Flüssigphase mit IR-Spektroskopie verfolgt, indem die Kohlenmonoxid-Adsorption in Pt@Lücke@TiO_2 -Dotter/Schale- und Pt@SiO_2 -Kern/Schale-Nanostrukturen detektiert wurde. Adsorption wurde an der Oberfläche von Pt-Nanopartikelkernen und an der Innenseite der TiO_2 -Schalen im Fall der Dotter-Schale-Partikel beobachtet.

Nanostrukturen

X. Liang, J. Li, J. B. Joo, A. Gutiérrez, A. Tillekaratne, I. Lee, Y. Yin, F. Zaera* **8158–8160**

Diffusion through the Shells of Yolk-Shell and Core-Shell Nanostructures in the Liquid Phase

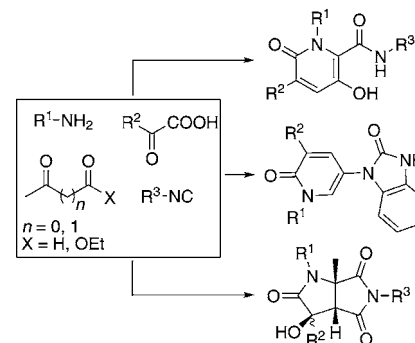
Synthesemethoden

Z. Xu, F. De Moliner, A. P. Cappelli,
C. Hulme* 8161–8164



Ugi/Aldol Sequence: Expeditious Entry to Several Families of Densely Substituted Nitrogen Heterocycles

Aus einfachen Anfängen: Stickstoffheterocyclen sind über beispiellose Dominoprozesse zugänglich, die auf Ugi-Produkten mit strategisch platzierten Funktionalitäten beruhen (siehe Schema). Als zweites gemeinsames Merkmal kommt eine Aldolreaktion hinzu, die Eintopfsequenzen mit bis zu fünf Schritten ermöglicht und diverse Molekülarchitekturen schnell zugänglich macht.

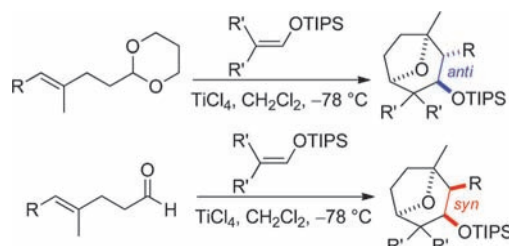


Synthesemethoden

B. Li, Y. J. Zhao, Y. C. Lai,
T. P. Loh* 8165–8169



Asymmetric Syntheses of 8-Oxabicyclo[3.2.1]octanes: A Cationic Cascade Cyclization



Aldehyd oder Acetal? Ein neuartiges und praktisches Syntheseverfahren für 8-Oxabicyclo[3.2.1]octane nutzt eine Kationen-Cyclisierungskaskade (siehe Schema; TIPS = Triisopropylsilyl). Welches Diaste-

reomer des Cyclisierungsprodukts isoliert wird, hängt davon ab, ob der Aldehyd oder ein entsprechendes Acetal eingesetzt wird.

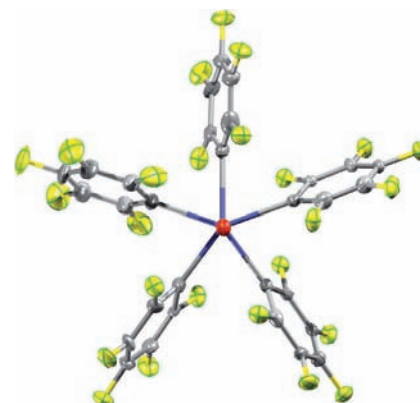
Niobkomplexe

M. A. García-Monforte, M. Baya,
L. R. Falvello, A. Martín,
B. Menjón* 8170–8173



An Organotransition-Metal Complex with Pentagonal-Pyramidal Structure

Sternchen: Die sechsfach koordinierte Organoniob(V)-Verbindung $[\text{NBu}_4]_2[\text{NbO}(\text{C}_6\text{F}_5)_5]$ liegt in einer pentagonal-pyramidalen (PPY-6) Struktur vor, die für Organübergangsmetallkomplexe beispielsweise ist (siehe Ansicht des Komplexes entlang der O-Nb-Achse; C grau, O rot, F gelb, Nb blau).

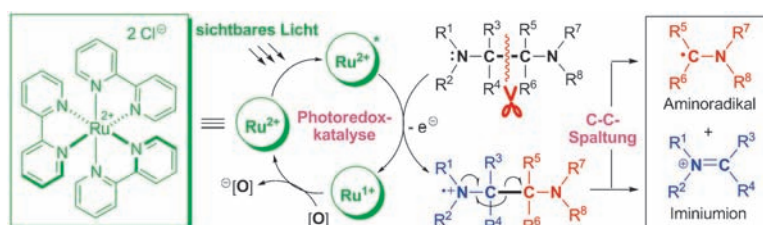


Redoxchemie

S. Y. Cai, X. Y. Zhao, X. B. Wang, Q. S. Liu,
Z. G. Li,* D. Z. Wang* 8174–8177



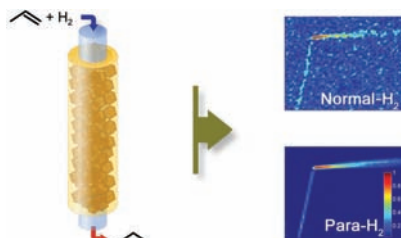
Visible-Light-Promoted C–C Bond Cleavage: Photocatalytic Generation of Iminium Ions and Amino Radicals



Photochemische Entzweigung: Iminiumionen und Aminoradikale mit variablen Strukturen entstehen bei der durch sicht-

bares Licht vermittelten C–C-Bindungsspaltung einfacher vicinaler Diamine unter sehr milden Bedingungen.

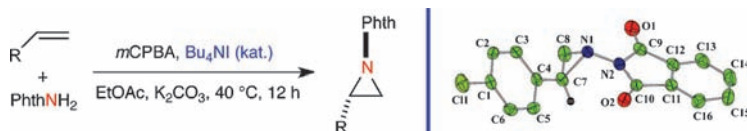
Eine beträchtliche Empfindlichkeitssteigerung (um den Faktor 10^5), die aus der Kombination von MRI mit räumlich abgetrennter Detektion und Parawasserstoff-induzierter Polarisation resultiert, ermöglicht die Bildgebung in Mikrofluidikreaktoren. Auf diese Weise konnten quantitative Werte für Kernspin-Hyperpolarisation, Produktverteilung, Stofftransport und Adsorption in situ ermittelt werden. Die Reaktoren dienen zugleich als mikrofluidische Kernspin-Polarisatoren.



Mikrofluidikreaktoren

V. V. Zhivonitko,* V.-V. Telkki,
I. V. Koptug — 8178–8182

Characterization of Microfluidic Gas Reactors Using Remote-Detection MRI and Parahydrogen-Induced Polarization



Keine Metalle werden für die Aziridinierung von Alkenen benötigt, wenn Tetra-butylammoniumiodid als Katalysator, *m*-Chlorperoxybenzoesäure (*m*CPBA) als stöchiometrisches Oxidationsmittel und *N*-Aminophthalimid als Nitrenvorstufe

eingesetzt werden (siehe Schema; rechts: Struktur eines Produkts). Kontrollexperimente deuten darauf hin, dass in situ erzeugte hypoiodide Säure (HIO) die aktive oxidierende Spezies ist.

Aziridinierungen

A. Yoshimura, K. R. Middleton, C. Zhu,
V. N. Nemykin,
V. V. Zhdankin* — 8183–8186

Hypoiodite-Mediated Metal-Free Catalytic Aziridination of Alkenes



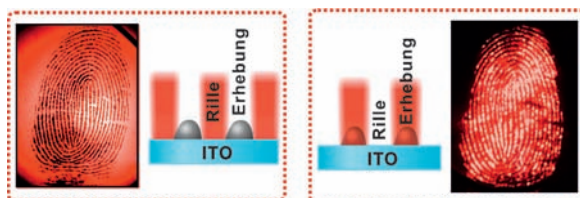
Für **Synthesen interessante** Zink(II)-carbene können auf katalytischem Weg aus Alkinen erzeugt werden (siehe Schema). Dieser neue Ansatz ermöglicht es, über zinkkatalysierte Cyclopropanierungen und

Si-H-Insertionen die entsprechenden Cyclopropylfurane oder Silanderivate zu erhalten. Die Struktur der entscheidenden Carben-Zwischenstufe wurde mit theoretischen Methoden untersucht.

Zink-Katalyse

R. Vicente,* J. González, L. Riesgo,
J. González, L. A. López* — 8187–8191

Catalytic Generation of Zinc Carbenes from Alkynes: Zinc-Catalyzed Cyclopropanation and Si–H Bond Insertion Reactions



Behandelt man eine Elektrodenoberfläche, auf der sich ein latenter Fingerabdruck befindet, mit einem Elektrochemilumineszenz (ECL) erzeugenden Luminophor, so geben die Oberflächenbereiche, die nicht vom Fingerabdruck

bedeckt sind, eine ECL ab, und man erhält ein Negativbild (links; ITO = Indiumzinn-oxid). Wird der Fingerabdruck aber mit Luminophor vorbehandelt, so erhält man ein ECL-Positivbild (rechts).

Elektrochemilumineszenz-Bildgebung

L. R. Xu, Y. Li, S. Z. Wu, X. H. Liu,
B. Su* — 8192–8196

Imaging Latent Fingerprints by Electrochemiluminescence

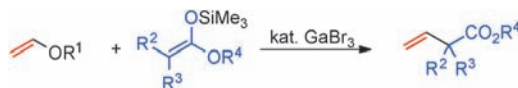


Synthesemethoden

Y. Nishimoto, H. Ueda, M. Yasuda,
A. Baba* — 8197–8200



Gallium Tribromide Catalyzed Coupling
Reaction of Alkenyl Ethers with Ketene
Silyl Acetals



Die α -Alkenylierung von Estern gelang durch GaBr_3 -katalysierte Kupplung von Alkenylethern mit Ketensilylacetalen. Verschiedenste Alkenylether, einschließlich solcher mit Vinyl- und substituierten

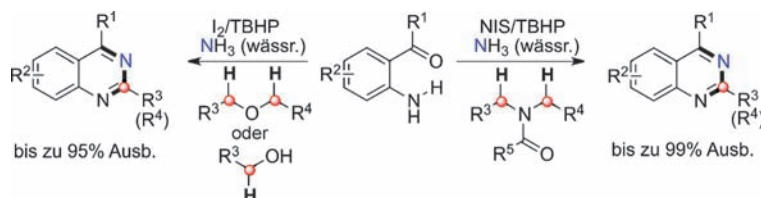
Alkenylgruppen, konnten eingesetzt werden, und auch das Substratspektrum an Ketensilylacetalen war hinreichend breit. Der Mechanismus der Reaktion wurde ebenfalls untersucht.

C-H-Aminierung

Y.-Z. Yan, Y.-H. Zhang, C.-T. Feng,
Z.-G. Zha, Z.-Y. Wang* — 8201–8205



Selective Iodine-Catalyzed Intermolecular
Oxidative Amination of $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ Bonds
with *ortho*-Carbonyl-Substituted Anilines
to Give Quinazolines



Zugang zu Chinazolinen: Die selektive Aminierung der $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindungen neben den Stickstoff- oder Sauerstoffatomen von N-Alkylamiden, Ethern oder Alkoholen mit *ortho*-Carbonyl-substituierten Anilinen ist der erste Schritt einer Tandemanellierung, die in guten bis

exzellenten Ausbeuten zu Chinazolinolen führt (siehe Schema; NIS = *N*-Iodosuccinimid, TBHP = *tert*-Butylhydroperoxid). Die Selektivität der Aminierung primärer und sekundärer C-H-Bindungen ist ebenfalls bemerkenswert (links: > 3:1, rechts: > 99:1).

DOI: 10.1002/ange.201205219

Vor 100 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 Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Wer heute von einer „Sauerstoff-Flasche“ spricht, meint damit einen Druckbehälter aus Metall, beispielsweise als Ausstattungstück für Tiefseetauchen oder autogenes Schweißen. L. W. Winkler bezieht sich in seiner gleichnamigen Notiz aber auf etwas ganz anderes: Die von ihm vorgestellte Sauerstoff-Flasche ist ein Glasgerät für den Transport von Gewässerproben, deren Sauerstoffgehalt im Labor bestimmt werden soll. Einzige Gemeinsamkeit: Luftdicht sollten beide Behältnisse sein.

Die Hochschulschriften verzeichnen für Max Laue (später „von Laue“) einen Ruf auf eine Professur für theoretische Physik an die Universität Zürich. Laue stand in diesem Jahr auf dem Höhepunkt seines Schaffens: Er erarbeitete die

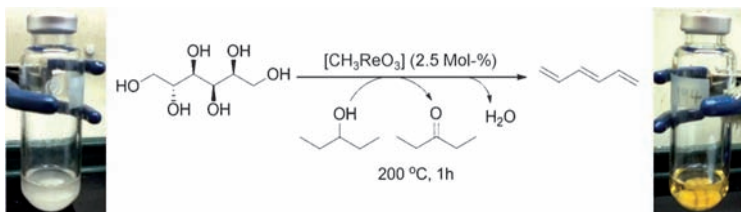
Grundlagen für die Röntgen-Strukturanalyse, wofür er schon 1914 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurde.

[Lesen Sie mehr in Heft 31/1912](#)

„Der Wau wird, obgleich schön und echt, nicht mehr verwendet wegen seines hohen Preises; ...“, und ähnlich wie dem Wau – die Rede ist übrigens von einem Reseda-Gewächs, das einen gelben Farbstoff liefert – geht es auch anderen pflanzlichen Farbstoffquellen in der Stoff-Färberei: Sie werden zunehmend durch industriell erzeugte organische Farbstoffe verdrängt. Dies geht zum

einen aus E. Noeltings kurzem Aufsatz „Die Entwicklung der Kattundruckerei seit der Erfindung der künstlichen Farbstoffe“ hervor, zum anderen aus einer Aufstellung von rund 50 „Neuen Farbstoffen und Musterkarten“ von P. Kraus, die auch Verbindungen mit kraftvollen Namen wie „Brillantdelphinblau“ oder „Plutoformschwarz“ umfasst. Wohlgedacht: Diese neuen Farbstoffe wurden in einer Spanne von gerade einmal fünf Monaten von zehn Firmen vorgestellt und haben zumeist das Färben von Wolle und Baumwolle als Verwendungsziel.

[Lesen Sie mehr in Heft 32/1912](#)



Öl aus Zucker: Die Desoxygenierung von Zuckern ist ein wichtiger Schritt bei der Umwandlung von Biomasse in Chemikalien und Brennstoffe. In dieser Hinsicht erwies sich die Methyltrioxorhenium-katalysierte Desoxydehydratisierung mit

einem Alkohol als Lösungs-/Reduktionsmittel als erfolgreich. So wurden auf hoch stereospezifische Weise lineare Polyene aus C_4 - bis C_6 -Zuckeralkoholen und aromatische Verbindungen aus C_4 - bis C_6 -Zuckern erhalten.

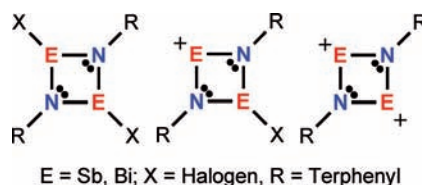
Umwandlung von Biomasse

M. Shiramizu, F. D. Toste* – 8206 – 8210

Deoxygenation of Biomass-Derived Feedstocks: Oxorhenium-Catalyzed Deoxydehydration of Sugars and Sugar Alcohols

Positiv Denken – Haltet die Anionen fern!

Bis dato unbekannte Mono- und Dikationen des Typs $[XE(\mu-NterE)]^+$ und $[E_2(\mu-Nter)_2]^{2+}$ ($E = Sb, Bi$; $X = Cl, I$) wurden untersucht und vollständig charakterisiert. Salze mit diesen hochreaktiven Kationen erhält man ausgehend von Terphenyl-substituierten *cyclo*-Dipniktadiazanen $[XE(\mu-NR)]_2$ durch Halogenidabstraktion oder Triflatsubstitution.

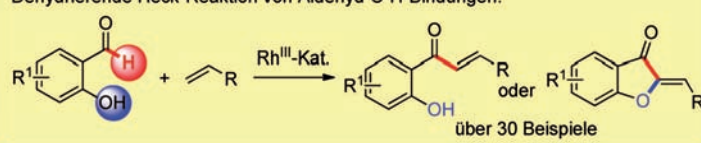


Hauptgruppenchemie

M. Lehmann, A. Schulz,*
A. Villinger* – 8211 – 8215

Cyclische Distiba- und Dibismadiazenium-Kationen

Dehydrierende Heck-Reaktion von Aldehyd-C-H-Bindungen:



sCHOen reaktiv! Eine effiziente Rh^{III} -katalysierte dehydrierende Heck-Reaktion (DHR) von Salicylaldehyden mit verschiedenen Olefinen wird beschrieben, welche die oxidative Heck-Reaktion auf Aldehyd-C-H-Bindungen erweitert. Hier-

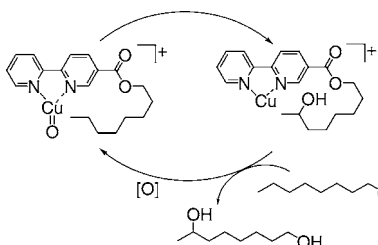
durch wird der einfache Zugang zu den Strukturmotiven wichtiger biologisch aktiver Naturstoffe wie Aurone, Flavone, 2'-Hydroxychalcone oder Flavanone möglich. Erste Studien geben Einblick in den Mechanismus der Reaktion.

C-H-Funktionalisierung

Z. Shi, N. Schröder,
F. Glorius* – 8216 – 8220

Rhodium(III)-katalysierte dehydrierende Heck-Reaktion von Salicylaldehyden

Flexible Anbindung: Ein Bipyridin-Ligand mit aliphatischer Seitenkette ermöglicht die regioselektive Steuerung einer kupfervermittelten C-H-Hydroxylierung durch intramolekulare Effekte. Durch die Anbindung des Alkylrests über eine Esterfunktion kann die Reaktion prinzipiell katalytisch durchgeführt werden. Ionen-Mobilität-Massenspektrometrie und Isotopenmarkierung geben neue Einblicke in den Reaktionsmechanismus.



C-H-Aktivierung

C. J. Shaffer, D. Schröder,* C. Gütz,
A. Lützen* – 8221 – 8224

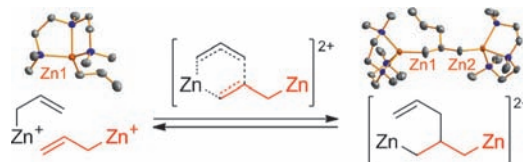
Intramolekulare C-H-Aktivierung mit flexibler Ester-Verknüpfung

Allylzink-Monokation

C. Lichtenberg, T. P. Spaniol,
J. Okuda* 8225–8229



Dimerisierung des Allylzink-Kations:
selektive Kupplung von Allylanionen in
einer Metallo-En-Reaktion



Metallvermittelte Kupplung von Allylanionen: Die Dimerisierung des Allylzink-Monokations führt in quantitativer Ausbeute zu einem dimetallierten Kupplungsprodukt (siehe Schema). Kinetische

und thermodynamische Parameter dieser reversiblen Metallo-En-Reaktion wurden bestimmt. Diese Reaktion kann als Modellsystem für die alkalimetallkatalysierte Produktion von 4-Methylpenten dienen.

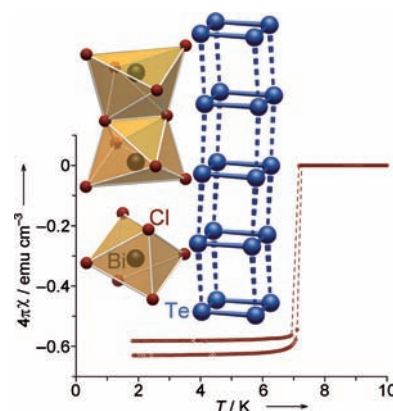
Niederdimensionale Leiter

E. Ahmed, J. Beck,* J. Daniels, T. Doert,
S. J. Eck, A. Heerwig, A. Isaeva, S. Lidin,
M. Ruck,* W. Schnelle,
A. Stankowski 8230–8233



Halbleiter oder eindimensionales Metall
und Supraleiter durch Tellur- π -Stapelung

Eindimensionaler Leiter: Starke π -Wechselwirkungen zwischen ekliptisch gestapelten Tellurquadraten in $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0.74}\text{Cl}_4]$ sorgen für exzellente eindimensionale metallische Leitfähigkeit und Supraleitung unterhalb 7.15 K bei Normaldruck. Das elektronenpräzise Gegenstück, $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0.67}\text{Cl}_4]$, ist ein Halbleiter. Bismut-Gehalt und die temperaturabhängige Konkurrenz von Intra- und Interringbindungen bestimmen die elektrische Leitfähigkeit.

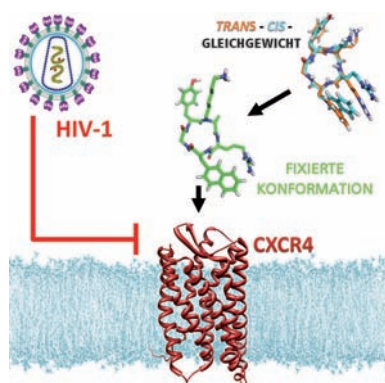


CXCR4-Liganden

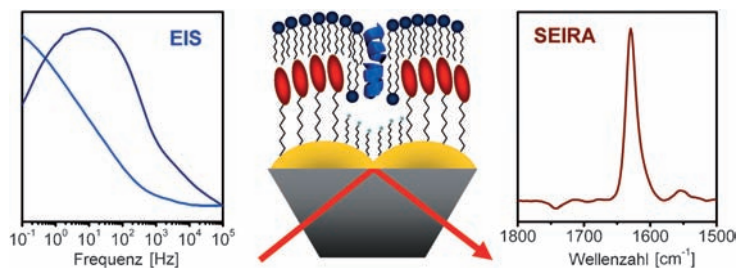
O. Demmer, A. O. Frank, F. Hagn,
M. Schottelius, L. Marinelli, S. Cosconati,
R. Brack-Werner, S. Kremb, H.-J. Wester,
H. Kessler* 8234–8237



Erhöhte CXCR4-Affinität und Anti-HIV-Aktivität eines Peptoids durch Konformationsfixierung



Es kann nur eine geben: Durch den Einsatz eines Peptoidmotivs wurde ein konformativ homogenes Peptid mit 100-fach erhöhter Affinität für den Chemokinrezeptor CXCR4 im pikomolaren Bereich erhalten. Dabei wurde die Argininseitenkette eines cyclischen Pentapeptids von Fujii et al. am benachbarten N-Atom angebracht, wodurch dessen Konformationsfreiheit eingeschränkt wurde. Seine Fähigkeit, HIV-1-Infektionen zu unterdrücken, wurde demonstriert.



Feste Unterstützung: Lipiddoppelschichtmembranen mit dem integrierten Kationenkanal Gramicidin A (gA) wurden auf nanostrukturierten Au-Filmen aufgebaut. Die Kombination aus oberflächenver-

stärkter Infrarotabsorption (SEIRA) und elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) ermöglicht die In-situ-Charakterisierung der Struktur und Funktion von gA an ein und demselben Aufbau.

Spektroelektrochemie

J. Kozuch, C. Steinem, P. Hildebrandt,*
D. Millo* 8238–8241

Kombinierte elektrochemische und oberflächenverstärkte IR-absorptions-spektroskopische Untersuchung von Gramicidin A in trägerfixierten Lipiddoppelschichtmembranen



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).

Wer? Was? Wo?

Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften
der *Angewandten* 8006–8008

Bezugsquellen A33–A36

Angewandte Berichtigung

Die Autoren dieser Zuschrift möchten der Danksagung den folgenden Satz anfügen:
„This work was also supported by the NIH (grant GM059907).“

Synthesis and Microcontact Printing of
Dual End-Functionalized Mucin-like
Glycopolymers for Microarray
Applications

K. Godula, D. Rabuka, K. T. Nam,
C. R. Bertozzi* 5073–5076

Angew. Chem. **2009**, 121

DOI: 10.1002/ange.200805756

Angewandte Berichtigung

Oxygen-Independent Decarbonylation of Aldehydes by Cyanobacterial Aldehyde Decarbonylase: A New Reaction of Diiron Enzymes

D. Das, B. E. Eser, J. Han, A. Sciore,
E. N. G. Marsh* **7286–7290**

Angew. Chem. **2011**, 123

DOI: 10.1002/ange.201101552

In dieser Zuschrift charakterisierten die Autoren die durch cyanobakterielle Aldehyd-Decarbonylase (cAD) katalysierte Decarbonylierung als Sauerstoff-unabhängigen Prozess. Weitere Experimente haben sie nun zu dem Schluss geführt, dass Sauerstoffspuren im Puffer als Ursache für die beobachtete Aktivität nicht ausgeschlossen werden können.

Die Schwierigkeiten bei der Ermittlung der Sauerstoffabhängigkeit der betrachteten Reaktion gehen unter anderem auf die sehr geringe Aktivität des Enzyms unter aeroben wie anaeroben Bedingungen zurück. Routinemäßig zum Entfernen von Sauerstoff bei biochemischen Reaktionen eingesetzte Reagentien wie Natriumdithionit oder Systeme wie Glucose-Oxidase/Glucose und Protocatechuat-Dioxygenase/Protocatechuat verminderten die Aktivität von cAD unter den in der Zuschrift angewendeten Testbedingungen selbst in großem Überschuss nicht. Diese Beobachtung stützt zwar die ursprüngliche Behauptung, Sauerstoff sei nicht an der Reaktion beteiligt, doch Tests in einer Luftausschlusskammer bei sehr niedrigen Sauerstoffkonzentrationen (unter 0.5 ppm, was bei dem ursprünglichen Experiment nicht möglich war) ergaben sehr geringe Aktivitäten.

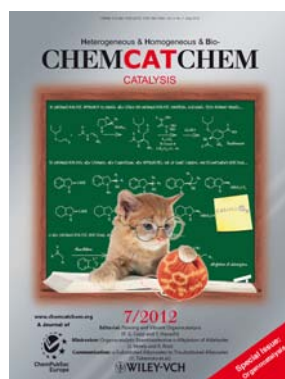
Infolge dieser Unstimmigkeit kann die Beteiligung von molekularem Sauerstoff an der cAD-katalysierten Reaktion nicht zweifelsfrei ausgeschlossen werden.

Alle sonstigen Daten und Schlussfolgerungen des Beitrags bleiben von dieser Beobachtung unberührt, der vorgeschlagene Mechanismus der Enzymaktivität muss aber überprüft werden.

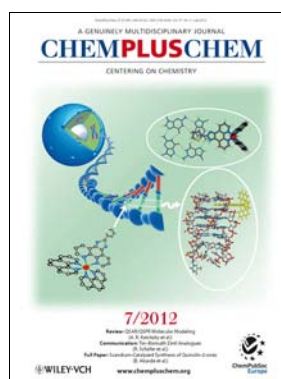
Weitere Informationen zu:



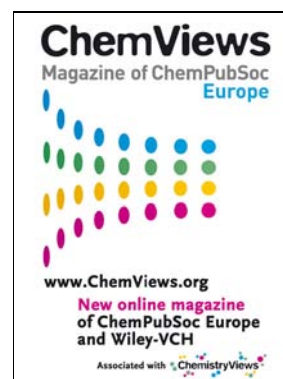
www.chemasianj.org



www.chemcatcher.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org