

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

Service

8266 – 8268



„Der größte wissenschaftliche Fortschritt des letzten Jahrhunderts war die Entschlüsselung des menschlichen Genoms.
Mit achtzehn wollte ich unbedingt Chemiker werden, und ich wurde auch einer. ...“
Dies und mehr von und über Wolfgang A. Herrmann finden Sie auf Seite 8270.

Autoren-Profile

Wolfgang A. Herrmann — 8270 – 8271

Nachrichten



M. Quack



S. Shaik



G. Meijer



F. Merkt



I. Marek

August-Wilhelm-von-Hofmann-Denkmünze:

M. Quack und S. Shaik — 8272

van't Hoff Preis:

Preis für G. Meijer und F. Merkt — 8272

Janssen-Pharmaceutica-Preis:

Preis für I. Marek — 8272

An den Grenzen des chemischen Wissens: die 47. Bürgenstock-Konferenz

Tagungsberichte

O. García-Mancheño*

M. Alcarazo* — 8273

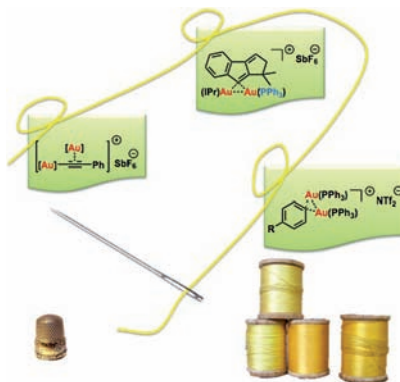
Orbital Approach to the Electronic Structure of Solids

Enric Canadell, Marie-Liesse Doublet, Christophe Lung

Bücher

rezensiert von W. Grochala — 8277

Dem Gold auf der Spur: Die Rolle zweikerniger Goldspezies in der Katalyse wurde in jüngster Zeit mehrfach studiert. Solche Komplexe wurden isoliert und vollständig charakterisiert und können helfen, die genaue Wirkungsweise von Goldzentren in goldkatalysierten Reaktionen aufzuklären. Die Entwicklungen auf diesem Gebiet eröffnen neue Möglichkeiten für die Syntheseplanung und das Katalysatordesign.



Highlights

Goldkatalyse

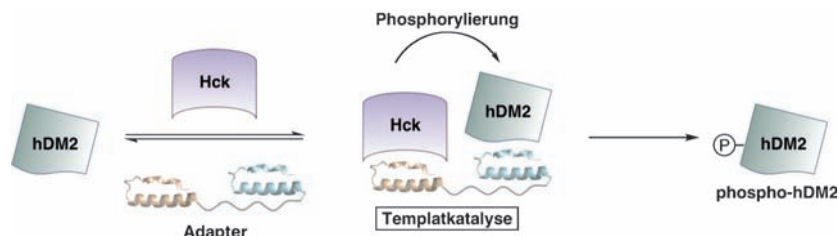
A. Gómez-Suárez,
S. P. Nolan* — 8278 – 8281

Katalyse mit zweikernigen Goldkomplexen: Sind zwei Goldzentren besser als eines?

Templatkatalyse

C. Meyer, M. Köhn* — 8282–8284

Künstliche Adapterproteine zur Initiierung von Protein-Protein-Wechselwirkungen



Gelegenheit macht Enzymaktivität! Die Verbindung zweier Miniatur-Proteine mit unterschiedlichen Bindungspartnern in einem Molekül wurde als neue Möglichkeit zur Generierung räumlicher Nähe zwischen Proteinen genutzt. Die Bildung

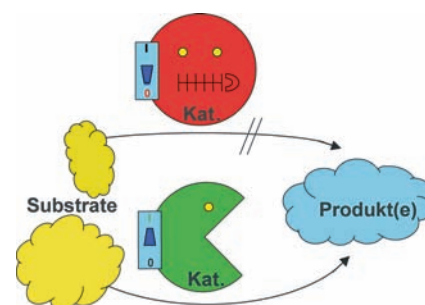
des ternären Komplexes induziert die Phosphorylierung von hDM2 durch die Kinase Hck. Dies ist ein vielversprechendes genetisch codierbares System zur Neuausrichtung von Enzymaktivitäten in vivo.

Homogene Katalyse

U. Lüning* — 8285–8287

Schaltbare Katalyse

Ein/Aus-Katalysatoren: Kontrollierbare Katalyse wird erreicht, wenn Katalysatoren durch externe Signale zwischen einem aktiven und einem inaktiven Zustand hin- und hergeschaltet werden können. Als orthogonale Signale werden genutzt: Licht, pH-Wert oder der Zusatz von Ionen.



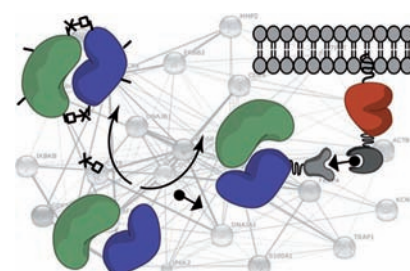
Kurzaufsätze

Protein-Protein-Interaktionen

A. Rutkowska, C. Schultz* — 8288–8298

Proteintango: wie man den Partner einfängt

Der Zugang zum Verständnis lebender Systeme ist im Protein-Protein-Interaktionsnetzwerk verschlüsselt. Um dessen Komplexität zu erfassen, wurden Methoden und Reagentien entwickelt (chemische Verknüpfungen und Dimerisierer), die die dynamischen Interaktionsprozesse in lebenden Zellen sichtbar machen oder künstlich induzieren können.



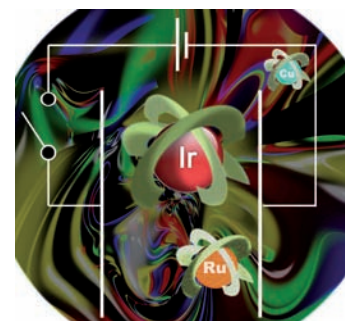
Aufsätze

Leuchteinheiten

R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink,*
F. Monti, G. Accorsi,
N. Armaroli* — 8300–8334

Lumineszierende ionische Übergangsmetallkomplexe für leuchtende elektrochemische Zellen

Die Suche nach innovativen Beleuchtungskonzepten wird durch die zunehmende Verbreitung von künstlicher Beleuchtung und den Bedarf an effizienteren Elektrogeräten angetrieben. Nach jüngsten Fortschritten bezüglich Design, Betriebsbedingungen und Leistungsfähigkeit bieten sich leuchtende elektrochemische Zellen (LECs) auf der Grundlage lumineszierender Übergangsmetallkomplexe nun für den Einsatz in Leuchtflächen an.



Zuschriften

Asymmetrische Katalyse



F. Meemken, N. Maeda,*
K. Hungerbühler, A. Baiker* **8336–8340**

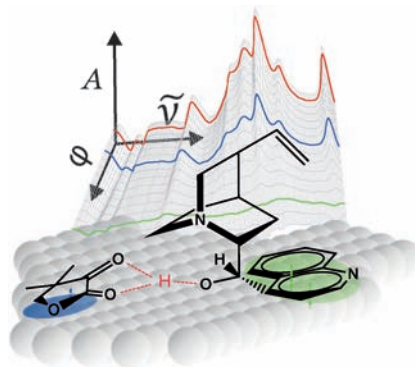
Platin-katalysierte asymmetrische Hydrierung: spektroskopischer Nachweis einer O-H-O-Brücke zwischen Substrat und chiralem Modifikator



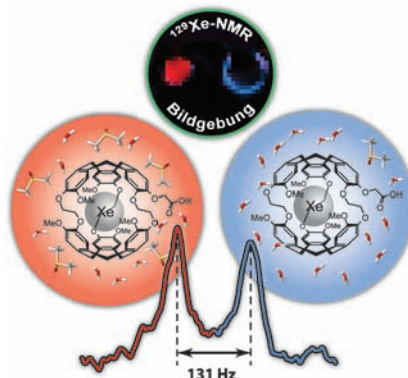
Frontispiz



Ein diastereomerer Metalloberflächen-komplex bei der asymmetrischen Hydrierung von Ketopantolacton über chiral modifiziertem Platin wurde mit In-situ-ATR-IR-Spektroskopie in Kombination mit Modulationsanregungsspektroskopie und phasenempfindlicher Detektion beobachtet. Über den Chinolinring mit der Metalloberfläche verbundenes Cinchonidin induziert eine chirale Umgebung, die auf einer C9-O...H...O=C-Wechselwirkung beruht.



Das NMR-Signal von hyperpolarisiertem ^{129}Xe in Cryptophan-Käfigmolekülen erfährt unterschiedliche chemische Verschiebungen in verschiedenen Lösungen. Eine neue Kodierungsmethode bezieht die reversible Xe-Bindung optimal ein, nutzt so effizient die Hyperpolarisierung und bleibt dabei spektral hochselektiv. Gezeigt wird dies anhand von MRI mit Xe-Wirtsstrukturen im nanomolaren Bereich, schneller Käfig-Molekül-Lokalisierung in < 1 s und zeitaufgelösten Studien.



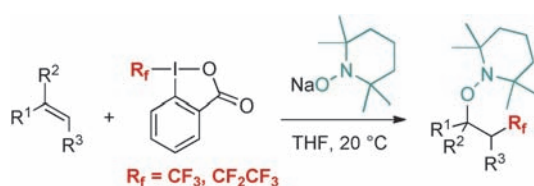
Biosensoren

M. Kunth, J. Döpfert, C. Witte, F. Rossella,
L. Schröder* **8341–8344**

Schnelle und selektive NMR-spektroskopische Lokalisierung von eingeschlossenem Xenon durch optimales Einbeziehen der reversiblen Bindung



Innen-Rücktitelbild



Ohne Übergangsmetalle: Fluorierte hypervalente Iodreagentien reagieren unter milden Bedingungen mit TEMPONa in Gegenwart eines Alkens zu den Perfluoralkylaminoxilylierungsprodukten. Diese radikalischen Additionen und Abfangreak-

tionen laufen hoch stereoselektiv unter Verwendung kommerziell erhältlicher Reagentien ab, und die gebildeten Alkoxamine lassen sich leicht in die Alkohole überführen.

Trifluormethylierung

Y. Li, A. Studer* **8345–8348**

Übergangsmetallfreie
Trifluormethylaminoxilylierung von Alkenen



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.

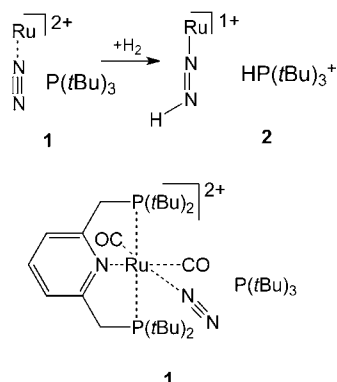


WILEY-VCH



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

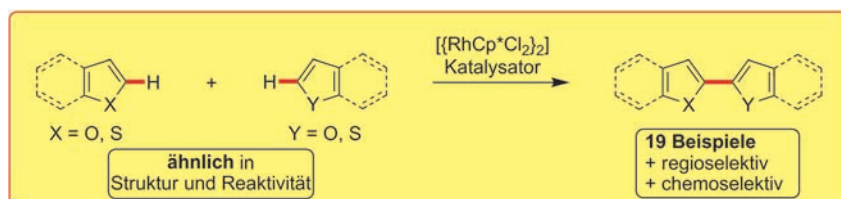
Durch Frustration gespalten wird ein H_2 -Molekül, wenn es sich in den Raum zwischen den Komponenten des frustrierten Lewis-Paares **1** einschleibt, das aus einem dikationischen Ruthenium-Pinzettenkomplex als Lewis-Säure und $(\text{tBu})_3\text{P}$ als Lewis-Base besteht. Das end-on koordinierte N_2 -Molekül in **1** nimmt das Hydrid auf, und dies ist der erste Schritt einer Reaktionssequenz, die im Prinzip zur vollständigen Reduktion von N_2 zu NH_3 führen könnte.



N₂-Aktivierung

M. Hölscher,* W. Leitner* — 8349–8353

Heterolytische Outer-Sphere-Spaltung von H_2 zur Reduktion von N_2 in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen – eine DFT-Studie



Eine heiße Verbindung: Eine Rhodium(III)-katalysierte gekreuzte dehydrierende Kupplung (CDC) von Furan- und Thiophenderivaten wird vorgestellt, die wertvolle 2,2'-Biheteroareale in guten Ausbeu-

ten und Selektivitäten liefert. Die Verwendung von Pyrrolen und Indolen als Kuppelungspartner in dieser Reaktion ist ebenfalls möglich und führt zu den entsprechenden C3-arylierten Produkten.

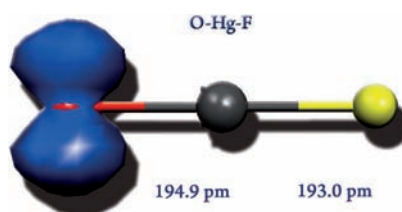
C-H-Aktivierung

N. Kuhl, M. N. Hopkinson, F. Glorius* — 8354–8358

Selektive Rhodium(III)-katalysierte gekreuzte dehydrierende Kupplung von Furan- und Thiophenderivaten



Hg auf den Zahn geföhlt: Experimente mit Amalgamen als Quelle für laserablatierte Hg-Atome als Reaktionspartner für OF_2 ergaben starke HgF_2 -Infrarotabsorptionen und neue Banden im Hg-F-Streckschwingungsbereich, die den in festem Argon und Neon isolierten Molekülen zugeordnet wurden. Die Zuordnung dieser neuen Banden zum ersten Quecksilberoxyfluorid, OHgF , und zum Insertionsprodukt FOHgF wurde durch quantenchemische Rechnungen gestützt.



Hohe Oxidationsstufen

L. Andrews, X. Wang, Y. Gong, T. Schlöder, S. Riedel,* M. J. Franger — 8359–8363

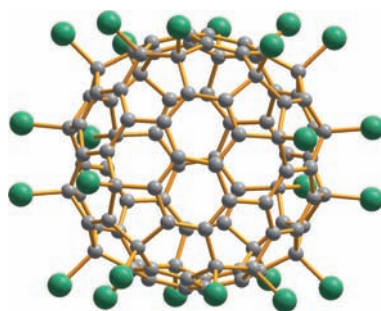
Spektroskopische Beobachtung eines Gruppe-12-Oxyfluorids: eine Matrixisoliations- und quantenchemische Untersuchung von Quecksilberoxyfluoriden



Titelbild



Direkte Beweise für die Käfigkonnektivitäten in vier Isomeren von C_{96} , dem größten isolierbaren leeren Fulleren, liegen vor. Aus Fullerenruß isolierte C_{96} -Fraktionen wurden chloriert, und die resultierenden Einkristalle von $\text{C}_{96}\text{Cl}_{22}$ und $\text{C}_{96}\text{Cl}_{24}$ wurden mit Synchrotron-Röntgenbeugung untersucht. $\text{D}_2\text{-C}_{96}(\text{183})\text{Cl}_{24}$ (siehe Struktur: C grau, Cl grün) wurde in zwei Kristallmodifikationen erhalten.



Höhere Fullerene

S. F. Yang,* T. Wei, E. Kemnitz, S. I. Troyanov* — 8364–8367

Four Isomers of C_{96} Fullerene Structurally Proven as $\text{C}_{96}\text{Cl}_{22}$ and $\text{C}_{96}\text{Cl}_{24}$

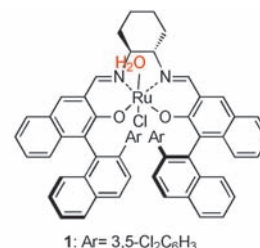
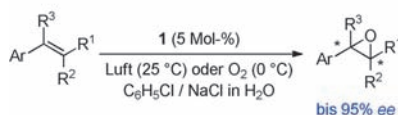


Asymmetrische Katalyse

S. Koya, Y. Nishioka, H. Mizoguchi,
T. Uchida, T. Katsuki* — 8368–8371



Asymmetric Epoxidation of Conjugated
Olefins with Dioxygen



Komplexe Sauerstoffquelle: Die asymmetrische Epoxidierung konjugierter Olefine mit dem Rutheniumkomplex **1** als Katalysator und Luft als Oxidationsmittel liefert

bei Raumtemperatur die Epoxide mit bis zu 95 % *ee*. Säureempfindliche Produkte waren durch Reaktionen bei 0 °C unter Sauerstoff zugänglich.

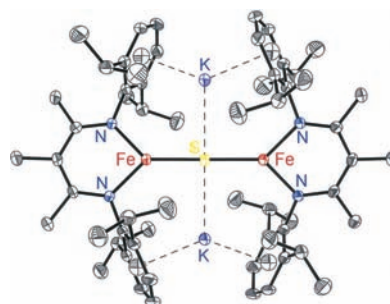
Eisen-Schwefel-Cluster

M. M. Rodriguez, B. D. Stubbart,
C. C. Scarborough, W. W. Brennessel,
E. Bill,* P. L. Holland* — 8372–8375



Isolation and Characterization of Stable
Iron(I) Sulfide Complexes

Die ersten Beispiele für Eisen(I)-sulfid-Komplexe werden vorgestellt – aus künstlichen und biologischen Systemen sind die Oxidationsstufen +2 und +3 wohl bekannt. Spektroskopische Untersuchungen und Rechnungen ergeben eine High-Spin- d^7 -Konfiguration am Metall. Alkalimetallkationen sind für die Stabilisierung der ungewöhnlich niedrigen Oxidationsstufe entscheidend.

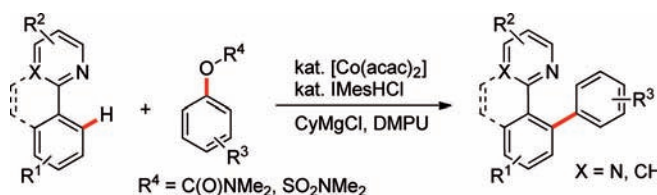


Biarylsynthese

W. Song, L. Ackermann* — 8376–8379



Cobalt-Catalyzed Direct Arylation and
Benzylation by C–H/C–O Cleavage with
Sulfamates, Carbamates, and Phosphates



Preiswerte Cobalt-Katalysatoren ermöglichen die erste direkte Arylierung und Benzylierung von (Hetero)arenen mit einer Vielzahl von Arylcarbamaten, -sulfa-

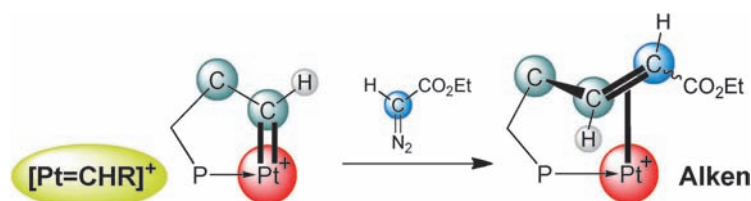
maten und -phosphaten. Die nichtradikalische C–H/C–O-Arylierung gelang sogar bei Umgebungstemperatur.

Organometallchemie

J. Campos, R. Peloso,
E. Carmona* — 8380–8383

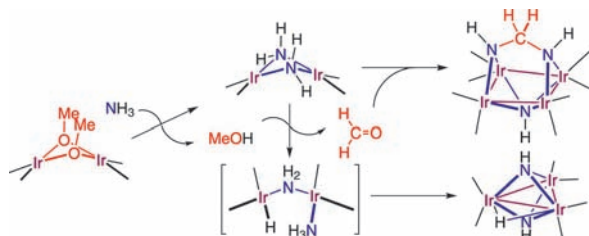


Synthesis and Reactivity of a Cationic
Platinum(II) Alkylidene Complex



Schwer zu fassen: Eine α -Hydridabstraktion durch $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{PF}_6^-$ überführt den Bis(platinacyclus) $\text{trans-[Pt}\{\text{P}\{2,6-(\text{CH}_2)-(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_3\}\text{iPr}_2\}_2]$ in einen *trans*-Alkyl-Alkylidenkomplex. Diese Spezies enthält eine elektrophile $\{\text{Pt}=\text{CH}\}^+$ -Einheit, was

anhand der Ylid-Bildung bei Reaktionen mit Lewis-Basen, einer stufenweisen Hydrierung und der Carben-Kreuzkuppelung mit $\text{N}_2\text{C}(\text{H})\text{CO}_2\text{Et}$ (siehe Schema) demonstriert wird.



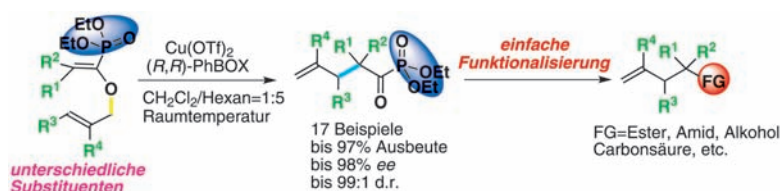
Amido wird Imido: Ein amidoverbrückter Iridium-Zweikernkomplex vermittelt die Dehydrierung von Alkoholen und geht dabei in gemischte Amido-Imido- Ir_4 - und Bis(imido)- Ir_3 -Cluster über. Rechnungen zufolge sind die $\mu\text{-NH}_2$ -Brücken entschei-

dend für die Bildung von Hydrido-Amin-Diiridiumspezies als Ergebnis eines konzertierten Wasserstofftransfers, der über einen achtegliedrigen Dimetallacyclus verlaufen könnte.

Amido-Imido-Komplexe

I. Mena, M. A. Casado,* V. Polo,
P. García-Orduña, F. J. Lahoz,
L. A. Oro* 8384–8388

The Dehydrogenation of Alcohols through a Concerted Bimetallic Mechanism Involving an Amido-Bridged Diiridium Complex



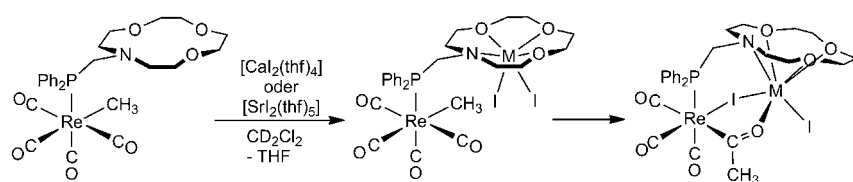
Kupferkatalysiert verläuft die Titelreaktion mit einfach zugänglichen Enolphosphonaten und dem käuflich erhältlichen PhBOX als chiraalem Liganden. Dabei wurde eine Vielzahl an Umlagerungsprodukten mit benachbarten tertiären und

komplett kohlenstoffsubstituierten quartären Zentren in ausgezeichneten Ausbeuten und Stereoselektivitäten erhalten. Der α -Ketophosphonat-Substituent in den Produkten konnte einfach in andere funktionelle Gruppen überführt werden.

Asymmetrische Katalyse

J.-J. Tan, C.-H. Cheon,
H. Yamamoto* 8389–8392

Catalytic Asymmetric Claisen Rearrangement of Enolphosphonates: Construction of Vicinal Tertiary and All-Carbon Quaternary Centers



Helfende Hand: Wird eine Gruppe-2-Lewis-Säure ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) in den Makrocyclen eingeführt, der am Phosphanliganden des abgebildeten Rheniumcarbonylkomplexes angehängt ist, so kann koordiniertes CO sonst ungünstige Transfor-

mationen eingehen. Diese Lewis-Säuren bilden schwache M-O-Bindungen und erleichtern dadurch die Abspaltung der organischen Produkte vom Metallzentrum.

Alkylgruppen-Wanderung

A. Hazari, J. A. Labinger,*
J. E. Bercaw* 8393–8396

A Versatile Ligand Platform that Supports Lewis Acid Promoted Migratory Insertion

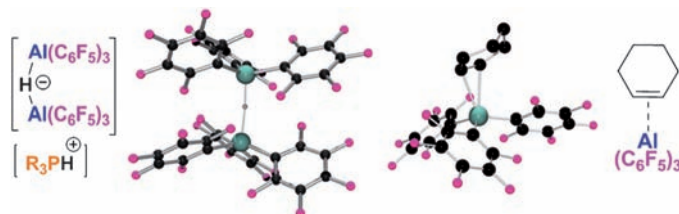


Frustrierte Lewis-Paare

G. Ménard, D. W. Stephan* 8397–8400



H₂ Activation and Hydride Transfer to Olefins by Al(C₆F₅)₃-Based Frustrated Lewis Pairs



Hydridlieferant: Frustrierte Lewis-Paare aus *t*Bu₃P und Al(C₆F₅)₃ aktivieren H₂ unter Bildung von [*t*Bu₃PH][(μ -H)Al(C₆F₅)₃]₂, das mit nichtaktivierten Olefinen zu RAl(C₆F₅)₂ (R = Et oder Cy) und [*t*Bu₃PH][Al(C₆F₅)₄] reagiert. Der vorge-

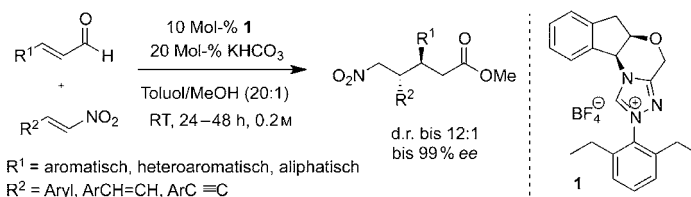
schlagene Reaktionsmechanismus umfasst eine Olefinaktivierung durch Aluminium, was durch die Isolierung des Cyclohexen-Komplexes [Al(C₆F₅)₃·(C₆H₁₀)] gestützt wird.

Synthesemethoden

B. Maji, L. Ji, S. Wang, S. Vedachalam, R. Ganguly, X.-W. Liu* 8401–8405



N-Heterocyclic Carbene Catalyzed Homoenolate-Addition Reaction of Enals and Nitroalkenes: Asymmetric Synthesis of 5-Carbon-Synthon δ -Nitroesters



R¹ = aromatisch, heteroaromatisch, aliphatisch
R² = Aryl, ArCH=CH, ArC \equiv C

Die Synthese von Synthonen: In der hoch enantioselektiven Titelreaktion werden katalytische Mengen einer N-heterocyclischen Carbenvorstufe verwendet, um eine Vielzahl an Nitroalkenen wie Nitrodiene,

Nitroenine und Nitrostyrole mit einer großen Bandbreite an Enalen über Homoenolatzwischenstufen in δ -Nitroester zu überführen (siehe Schema).

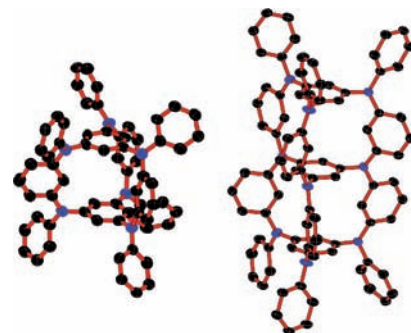
Makrocyclen

D. Sakamaki, A. Ito,* K. Tanaka, K. Furukawa, T. Kato, M. Shiro 8406–8410



1,3,5-Benzenetriamine Double- and Triple-Decker Molecules

Oligoarylammin-Doppeldecker und -Tripeldecker wurden hergestellt und durch Röntgenkristallographie charakterisiert (siehe Bild; C schwarz, N blau). Die *N*-Dianisylaminophenyl-substituierten Doppeldecker gehen mehrere Redoxreaktionen ein, wobei die oxidierten Spezies laut Puls-ESR-Spektroskopie in High-Spin-Zuständen vorliegen.



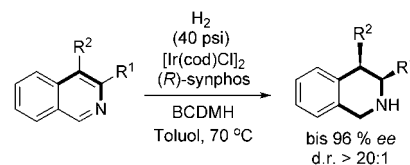
Asymmetrische Hydrierung

L. Shi, Z.-S. Ye, L.-L. Cao, R.-N. Guo, Y. Hu, Y.-G. Zhou* 8411–8414

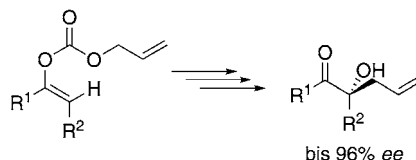


Enantioselective Iridium-Catalyzed Hydrogenation of 3,4-Disubstituted Isoquinolines

Eine effiziente Methode zur enantio-selektiven Hydrierung 3,4-disubstituierter Isochinoline beruht auf deren Umsetzung mit [Ir(cod)Cl]₂/(*R*)-synphos in Gegenwart von 1-Brom-3-chlor-5,5-dimethylhydantoin (BCDMH). Dabei entstehen chirale, 3,4-disubstituierte Tetrahydroisochinolinderivate mit bis zu 96% *ee* (siehe Schema; cod = 1,5-Cyclooctadien).



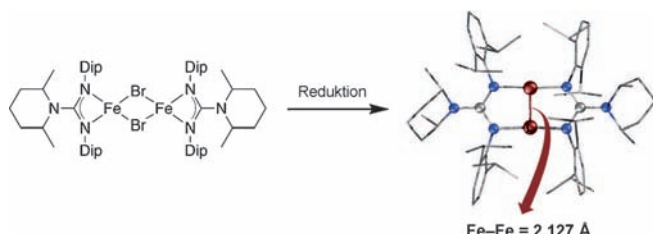
Bestnoten: Über die Titelreaktion sind tertiäre α -Hydroxyketone zugänglich. Die als Ausgangsmaterialien für diesen Schritt verwendeten geschützten 1,2-Endiolcarbonate wurden aus gut verfügbaren Enolcarbonaten hergestellt. Hoch funktionalisierte tertiäre α -Hydroxyketone können in hohen Ausbeuten und mit ausgezeichneten Enantioselektivitäten erhalten werden (siehe Schema).



Synthesemethoden

B. M. Trost,* R. Koller,
B. Schöffner 8415–8418

Enantioselective Synthesis of Tertiary α -Hydroxyketones from Unfunctionalized Ketones: Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation of Enolates



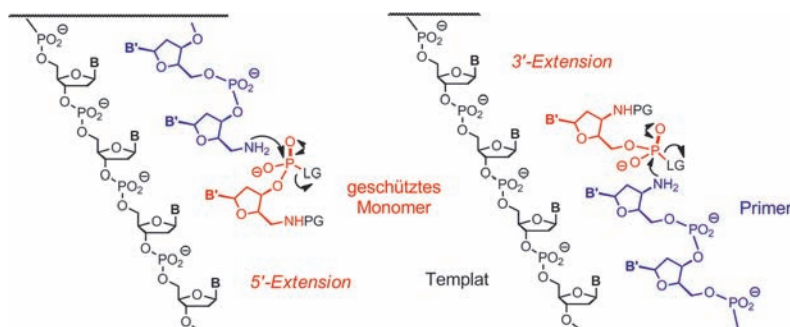
Nicht vom alten Eisen: Die Reduktion eines Eisen(II)-Bromidkomplexes mit sperrigen Guanidinato-Liganden ergibt das dreifach koordinierte Eisen(I)-Dimer mit dem kleinsten bekannten Fe-Fe-Abstand (2.127 Å). Magnetische Messungen, Mößbauer-Spektroskopie und Rech-

nungen zeigen, dass diese Verbindung zwei High-spin-Eisen(I)-Zentren enthält und einen beträchtlichen Mehrfachbindungscharakter aufweist. Außerdem wird ein ähnliches carbonylfreies Dimer mit nicht überbrückter Mn-Mn-Bindung beschrieben.

Metall-Metall-Bindungen

L. Fohlmeister, S. Liu, C. Schulten,
B. Moubarki, A. Stasch, J. D. Cashion,
K. S. Murray, L. Gagliardi,
C. Jones* 8419–8423

Low-Coordinate Iron(I) and Manganese(I) Dimers: Kinetic Stabilization of an Exceptionally Short Fe-Fe Multiple Bond



Es geht in beide Richtungen: Ein Festphasen-Verfahren zur Synthese auf einem DNA-Templat ermöglicht die schrittweise Kettenverlängerung sowohl in die von der

Natur bevorzugte Richtung (3'-Extension; siehe Schema) als auch in die für gängige DNA-Synthesizer typische Richtung (5'-Extension).

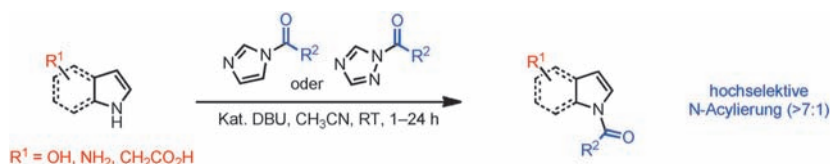
DNA-dirigierte Synthese

A. Kaiser, S. Spies, T. Lommel,
C. Richert* 8424–8428

Template-Directed Synthesis in 3'- and 5'-Direction with Reversible Termination



Rücktitelbild



Einzartige Reaktivität: Die chemoselektive N-Acylierung von Indolen (siehe Schema) und Oxazolidinonen gelingt mit Carbonylazolen als Acylierungsreagentien auch in Anwesenheit reaktiverer Amin-,

Alkohol- und Carbonsäuregruppen. Der entscheidende Trick ist die Zugabe katalytischer Mengen von 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU).

Acylierung

S. T. Heller, E. E. Schultz,
R. Sarpong* 8429–8433

Chemoselective N-Acylation of Indoles and Oxazolidinones with Carbonylazoles

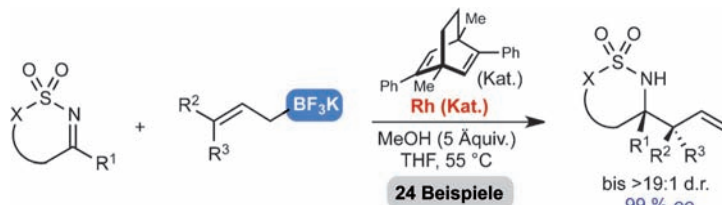


Asymmetrische Allylierung

Y. Luo, H. B. Hepburn, N. Chotsaeng,
H. W. Lam* 8434–8438



Enantioselective Rhodium-Catalyzed
Nucleophilic Allylation of Cyclic Imines
with Allylboron Reagents



Chirale Allylrhodium-Nucleophile: Die hoch diastereo- und enantioselective Titelreaktion einer Reihe cyclischer Imine mit mehreren Kaliumallyltrifluorboraten (siehe Schema) verläuft höchstwahrscheinlich über ein Allylrhodium(I)-Intermediat und ist die erste rhodiumkatalysierte enantioselective nucleophile Allylierung von π -Elektrophilen mit Allylborverbindungen.

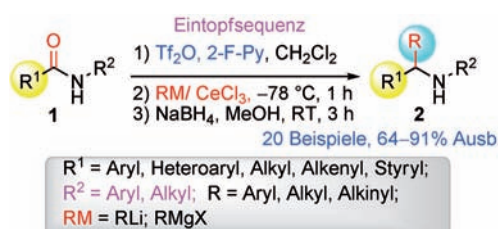
scheinlich über ein Allylrhodium(I)-Intermediat und ist die erste rhodiumkatalysierte enantioselective nucleophile Allylierung von π -Elektrophilen mit Allylborverbindungen.

Synthesemethoden

K.-J. Xiao, A.-E. Wang,
P.-Q. Huang* 8439–8442



Direct Transformation of Secondary
Amides into Secondary Amines: Triflic
Anhydride Activated Reductive Alkylation



Vielseitig und mild: Die erste allgemeine Methode für die Titelreaktion (siehe Schema; 2-F-Py = 2-Fluorpyridin; Tf = Trifluorsulfonyl) liefert die Amine in guten Ausbeuten, wobei die Ketimin-Zwischen-

stufen vor der Reduktion isoliert werden können. Die Methode sollte in der Synthese von stickstoffhaltigen biologisch aktiven Molekülen und medizinischen Wirkstoffen Verwendung finden.

DOI: 10.1002/ange.201205499

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

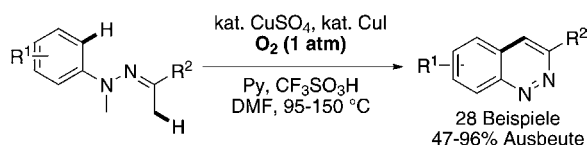
Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. der 125. Jahrgang steht vor der Tür! Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzurückblicke, die abwechselnd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

Heft 16/1972 prägen zehn Übersichtsartikel zu verschiedenen Aspekten von Polymerfasern, -filmen und -folien. So werden synthetische Fasern nach dem Verfahren eingeteilt, nach dem sie synthetisiert werden – faserbildende Kondensationspolymere wie Polyamide und Polyester sowie faserbildende Vinylpolymere wie Polyacrylnitril und PVC. Ein anderer Artikel behandelt die Chemie des Terylenes, ein heute aufgrund seiner hohen Reißfestigkeit beliebtes, nicht resorbierbares Nahtmaterial. In einem

weiteren Beitrag werden Polyolefin-Folien als mögliche Elektroisolation besprochen, eine Entwicklung, die damals noch in den Kinderschuhen steckte; heute finden Polyolefine zum Beispiel als sogenannte Schrumpfschläuche, die sich unter Hitzeeinwirkung zusammenziehen und das eingebrachte Material isolieren, Verwendung.

Darüber hinaus wird eine Methode zur Spaltung von C-C-Doppelbindungen mit Natriumhydrazid vorgestellt. Sie ergibt

eine N-freie Verbindung sowie ein Hydrazon, welches durch saure Hydrolyse zu einem Aldehyd umgesetzt werden kann. Isolierte Doppelbindungen können jedoch mit dieser Reaktion nicht gespalten werden. Die Methode der Wahl für diese chemische Umwandlung blieb daher weiterhin die bereits 1904 von Carl Dietrich Harries entdeckte Ozonolyse.



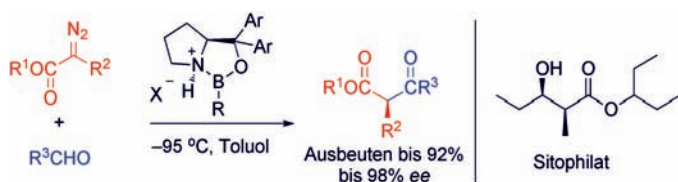
O₂ weist den Weg: Die Titelreaktion verläuft über eine Oxidations-Cyclisierungs-Sequenz und ist damit die erste kupfer-katalysierte Kupplungsreaktion von Hydrazonen, die eine C_{sp³}-H-Funktionali-

sierung umfasst (siehe Schema; DMF = N,N'-Dimethylformamid, Py = Pyridin). Die Methode bietet einen atomeffizienten Zugang zu biologisch aktiven Cinnolinderivaten.

Synthesemethoden

G.-W. Zhang, J.-M. Miao, Y. Zhao,
H.-B. Ge* 8443–8446

Copper-Catalyzed Aerobic Dehydrogenative Cyclization of N-Methyl-N-phenylhydrazones: Synthesis of Cinnolines



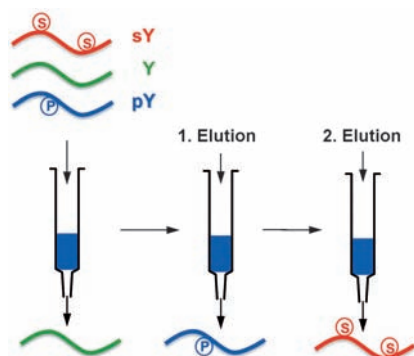
Ein katalytischer Zugang zu chiralen α -Alkyl- β -ketoestern besteht in der Umsetzung von α -Alkyldiazoestern mit Aldehyden (siehe Schema). Die Titelreaktion

ergibt hohe bis ausgezeichnete Enantioselektivitäten und bewährt sich in einer zweistufigen Synthese des natürlichen Pheromons Sitophilat.

Asymmetrische Synthesen

L. Gao, B. C. Kang, G.-S. Hwang,*
D. H. Ryu* 8447–8450

Enantioselective Synthesis of α -Alkyl- β -ketoesters: Asymmetric Roskamp Reaction Catalyzed by an Oxazaborolidinium Ion



Bleibender Eindruck: Molecular geprägte Polymere (MIPs) mit neutralen Bindestellen für Phosphotyrosin (P) haben auch eine Affinität für Sulfotyrosin (S) und ein Sulfotyrosin-haltiges Peptid. Die MIPs fangen selektiv sowohl ein phosphoryliertes als auch ein sulfatiertes Peptid aus einer Mischung ein und können die Peptide getrennt in Abhängigkeit von den Elutionsbedingungen wieder freisetzen.

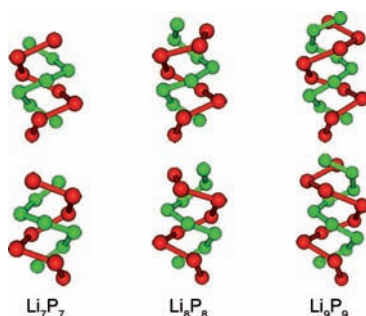
Künstliche Rezeptoren

S. Shinde, A. Bunschoten,
J. A. W. Kruijtz, R. M. J. Liskamp,
B. Sellergren* 8451–8454

Imprinted Polymers Displaying High Affinity for Sulfated Protein Fragments



Ein theoretischer Beleg: Die Existenz anorganischer Doppelhelix-Strukturen auf atomarer Ebene wird theoretisch vorausgesagt. Eine quantenmechanische Suche nach dem globalen energetischen Minimum von Li_xP_x-Strukturen (x = 5–9) ergab für die Strukturen der Verbindungen Li₇P₇ bis Li₉P₉ im energetischen globalen Minimum die Form einer Doppelhelix (siehe Bild).



Helicale Strukturen

A. S. Ivanov, A. J. Morris, K. V. Bozhenko,
C. J. Pickard, A. I. Boldyrev* 8455–8458

Inorganic Double-Helix Structures of Unusually Simple Lithium–Phosphorus Species



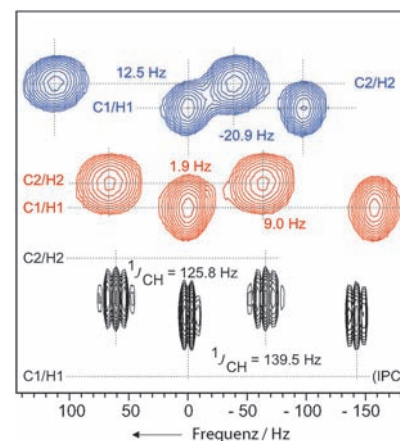
NMR-Spektroskopie

N.-C. Meyer, A. Krupp, V. Schmidts,
C. M. Thiele, M. Reggelin* — **8459–8463**



Polyacetylenes as Enantiodifferentiating
Alignment Media

Orientierungshilfe: Valin-basierte Polyacetylene werden als enantiomerdifferenzierende Orientierungsmedien eingeführt. F2-gekoppelte HSQC-artige NMR-Spektren beider Enantiomere von Isopinocampheol (IPC) weisen schmale Linienbreiten auf, die eine präzise Ermittlung dipolarer Restkopplungen ermöglichen (schwarz: (–)-IPC in einer isotropen Phase, blau: (–)-IPC in einer anisotropen Phase, rot: (+)-IPC in einer anisotropen Phase).



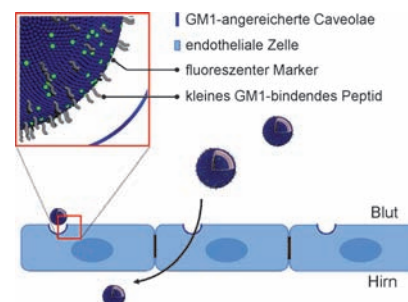
Wirkstoff-Transport

J. V. Georgieva, R. P. Brinkhuis,
K. Stojanov, C. A. G. M. Weijers,
H. Zuillhof, F. P. J. T. Rutjes, D. Hoekstra,
J. C. M. van Hest,*
I. S. Zuhorn* — **8464–8467**



Peptide-Mediated Blood–Brain Barrier
Transport of Polymersomes

Ein polymerer Nanocarrier: Polymersome, die mit einem dodekameran Peptid markiert sind, das die Ganglioside GM1 und GT1B erkennt, können die Blut-Hirn-Schranke in einem In-vitro-Modell sowie in vivo passieren (siehe Bild). Die Kombination von Polymersomen mit einem kleinen GM1-bindenden Peptid und GM1/GT1b-Gangliosiden als Zielstellen für den Transport durch die Blut-Hirn-Schranke ist beispielsweise.



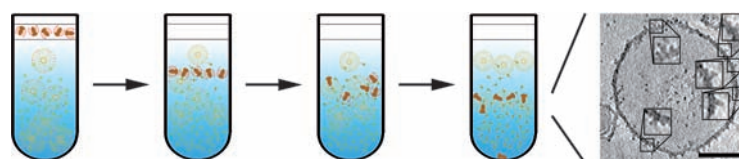
Membranproteine



T. Althoff, K. M. Davies, S. Schulze,
F. Joos, W. Kühlbrandt* — **8468–8472**



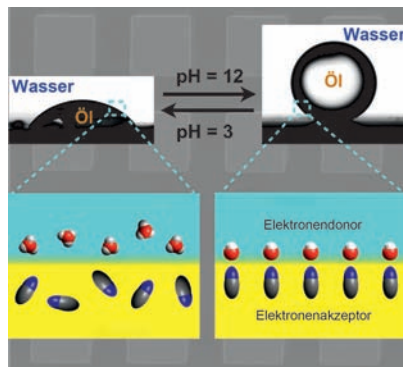
GRecon: A Method for the Lipid
Reconstitution of Membrane Proteins



Dichtegradienten mit Cyclodextrin und tensiddestabilisierten Liposomen in zunehmenden Konzentrationen wurden in einem neuen Ansatz zur Rekonstitution von Membranproteinen mit tensidsolubilierten Membranproteinen beladen. Während des Zentrifugierens wird das

Tensid nach und nach durch das Lipid ersetzt. Diese milde Methode trennt Proteoliposomen von leeren Liposomen und ist besonders für die Lipidrekonstitution großer, fragiler Membranproteine geeignet.

Grenzflächenphänomene: Eine Festphasen-unabhängige Strategie zur Einstellung der Oberflächenbenetzbarkeit wird vorgestellt. Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen an der Öl-Wasser-Phasengrenze können die Spannung an der Flüssig-flüssig-Phasengrenze deutlich herabsetzen und an einer mikrostrukturierten Oberfläche einen Benetzungsübergang von oleophil zu superoleophob auslösen (siehe Bild).

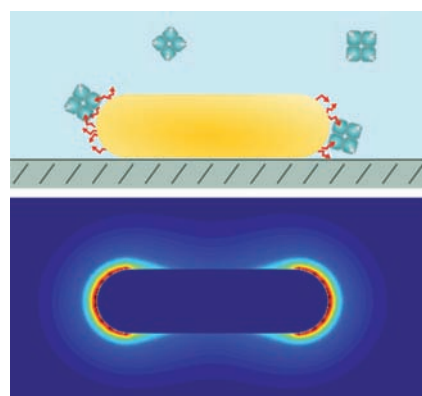


Oberflächenchemie

M. Liu, Z. Xue, H. Liu,
L. Jiang* — 8473 – 8476

Surface Wetting in Liquid-Liquid-Solid Triphase Systems: Solid-Phase-Independent Transition at the Liquid-Liquid Interface by Lewis Acid-Base Interactions

Innentitelbild

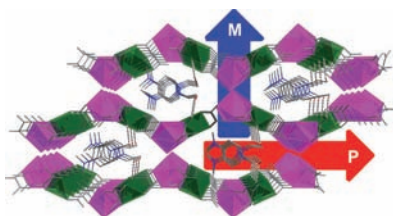


Endfunktionalisierte Nanostäbe: Mittels Einzelpartikelspektroskopie wird gezeigt, dass die Funktionalisierung von Gold-nanostäbchen mit Thiolgruppen zu einer Verbreiterung der Plasmonenresonanz durch chemische Dämpfung führt. Durch spezifische Funktionalisierung der Stäbchenenden (siehe Bild) wird die Verbreiterung nahezu verhindert, und das Sensorverhalten bleibt ähnlich gut wie bei vollständig funktionalisierten Nanostäbchen.

Oberflächenchemie

P. Zijlstra, P. M. R. Paulo, K. Yu, Q.-H. Xu,
M. Orrit* — 8477 – 8480

Chemical Interface Damping in Single Gold Nanorods and Its Near Elimination by Tip-Specific Functionalization

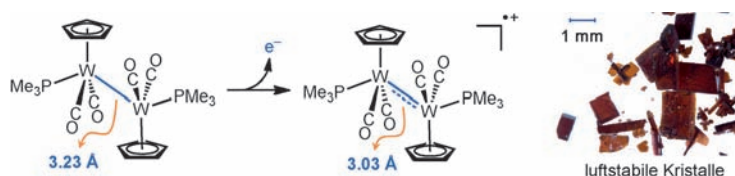


Multiferroische Materialien: Eine neue Klasse von Multiferroika, die auf organisch-anorganischen Hybridmaterialien basiert, wurde synthetisiert. Die ferromagnetischen Eigenschaften haben ihren Ursprung im Koordinationsnetzwerk, während die Ferroelektrizität aus den polaren organischen Ionen resultiert (siehe Bild, M = Magnetisierung und P = Polarisation).

Multiferroika

E. Pardo, C. Train,* H. Liu,
L.-M. Chamoreau, B. Dkhil, K. Boubekeur,
F. Lloret, K. Nakatani, H. Tokoro,
S. Ohkoshi, M. Verdaguer* — 8481 – 8485

Multiferroics by Rational Design: Implementing Ferroelectricity in Molecule-Based Magnets



Es geht auch ohne: Während die Radikalkationen $[\{\text{CpM}(\text{CO})_3\}_2]^+$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) nicht zu beobachten sind, können die Derivate $[\{\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\}_2]^+$ isoliert und charakterisiert werden. Laut experimentellen Studien und Rechnungen

haben die verkürzten M-M-Bindungen die Ordnung $1^{1/2}$ und weisen keine Brückenliganden auf. Das ungepaarte Elektron ist mit einer Spindichte von etwa 45 % pro Metallatom über die M-M-Kerne delokalisiert.

Zweikernige Metalloradikale

E. F. van der Eide, P. Yang,* E. D. Walter,
T. Liu, R. M. Bullock* — 8486 – 8489

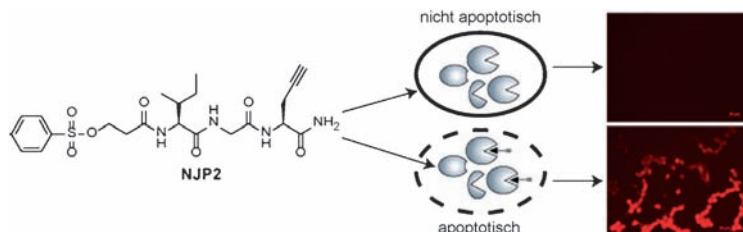
Dinuclear Metalloradicals Featuring Unsupported Metal-Metal Bonds

Peptidinhibitoren

N. J. Pace, D. R. Pimental,
E. Weerapana* — 8490–8493



An Inhibitor of Glutathione S-Transferase Omega 1 that Selectively Targets Apoptotic Cells



Tot oder lebendig? Die erhöhte Durchlässigkeit apoptotischer Zellen wurde zur Identifizierung eines peptidbasierten kovalenten Inhibitors (NJP2) für die Glutathion-S-Transferase Omega (GSTO1) genutzt. Der Inhibitor ist hoch selektiv für

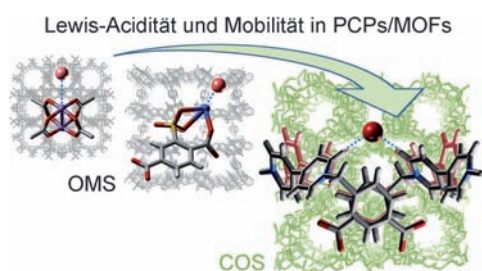
apoptotische Zellen und wirkt nicht auf gesunde Zellen (siehe Schema). Auch der programmierte Zelltod ließ sich mithilfe dieses apoptosespezifischen Peptids verfolgen.

Strukturaufklärung

M. Higuchi, K. Nakamura, S. Horike,
Y. Hijikata, N. Yanai, T. Fukushima, J. Kim,
K. Kato, M. Takata, D. Watanabe,
S. Oshima, S. Kitagawa* — 8494–8497



Design of Flexible Lewis Acidic Sites in Porous Coordination Polymers by using the Viologen Moiety



Aufgeladen: Ein neuartiges poröses Koordinationspolymer mit geladener organischer Oberfläche (COS) und einem zwitterionischen organischen Brückenliganden mit Viologenstruktur wurde syn-

thetisiert. Die COS ist stark Lewis-sauer und flexibel, und die isostere Adsorptionswärme von H_2 ist mit 9.5 kJ mol^{-1} vergleichbar mit dem Wert für Gerüste mit zugänglichen Metallzentren (OMSs).

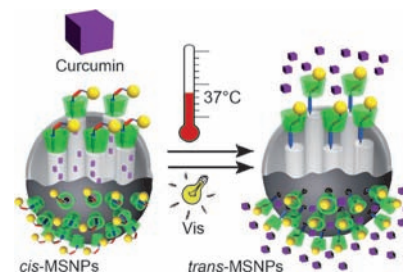
Gezielte Wirkstoff-Freisetzung

H. Yan, C. Teh, S. Sreejith, L. L. Zhu,
A. Kwok, W. Fang, X. Ma, K. T. Nguyen,
V. Korzh, Y. L. Zhao* — 8498–8502



Functional Mesoporous Silica Nanoparticles for Photothermal-Controlled Drug Delivery In Vivo

Jedem Pörrchen sein Deckelchen: In neuartigen mesoporösen Siliciumdioxid-nanopartikeln (MSNPs) mit photothermisch steuerbaren [2]Rotaxan-Einheiten ermöglicht eine ferngesteuerte Bewegung des α -Cyclodextrin-Rings (grün) als Folge der *trans-cis*-Isomerisierung der Azobenzol-Achse (rot) das Beladen und die gezielte Freisetzung von Wirkstoffen (siehe Schema). Mit Curcumin beladene MSNPs gaben ihre Fracht in Zebrafischlarven auf Erwärmen oder Bestrahlung mit sichtbarem Licht hin ab.

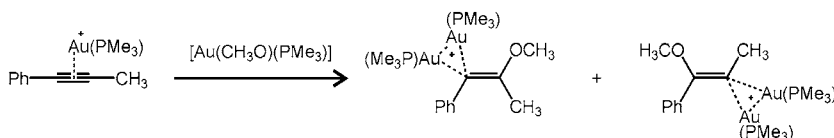


Goldkatalyse

J. Roithová,* Š. Janková, L. Jašíková,
J. Váňa, S. Hybelbauerová — 8503–8507

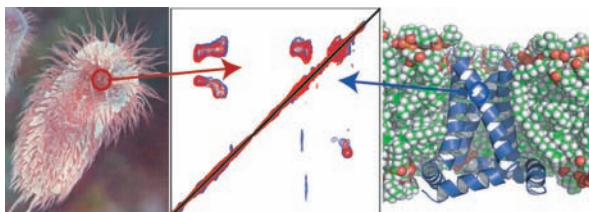


Gold–Gold Cooperation in the Addition of Methanol to Alkynes



Die Gold(I)-vermittelte Umsetzung eines inneren Alkynes mit Methanol beruht auf einer dualen Aktivierung, die direkt zur Bildung *gem*-disubstituierter Spezies führt. Die Zwischenstufen der Reaktion wurden mit

Mehrphotonen-dissoziations-IR-Spektroskopie, ihre Kinetik mit NMR-Spektroskopie und ihr Mechanismus in Dichtefunktionalrechnungen untersucht.



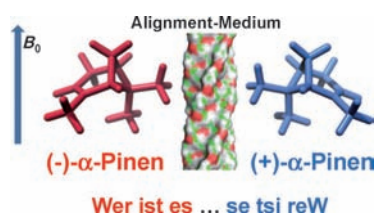
Glaubwürdig: Die Struktur von Membranproteinen hängt von der in der Strukturcharakterisierung verwendeten Umgebung ab. NMR-Spektren des tetrameren M2-Protonenkanals des Influenza-A-Virus wurden direkt in *E. coli*-Membranen

aufgenommen und mit den Spektren des Proteins in synthetischen Lipiddoppelschichten verglichen. Die Ergebnisse belegen, dass die Doppelschichten eine native Membrenumgebung bereitstellen.

NMR-Spektroskopie von Proteinen

Y. Miao, H. Qin, R. Fu, M. Sharma, T. V. Can, I. Hung, S. Luca, P. L. Gor'kov, W. W. Brey, T. A. Cross* — 8508–8511

M2 Proton Channel Structural Validation from Full-Length Protein Samples in Synthetic Bilayers and *E. coli* Membranes



Unempfindlich gegen Inversion: Können dipolare Restkopplungen (residual dipolar couplings, RDCs) und andere anisotrope NMR-Observablen verwendet werden, um absolute Konfigurationen zu bestimmen? Eine kritische Einschätzung neuer Methoden zur Bestimmung der absoluten Konfiguration aus RDCs wird gegeben.

Letzten Endes

Absolute Konfiguration

R. Berger, J. Courtieu, R. R. Gil, C. Griesinger,* M. Köck, P. Lesot, B. Luy, D. Merlet, A. Navarro-Vázquez, M. Reggelin, U. M. Reinscheid, C. M. Thiele, M. Zweckstetter — 8512–8515

Is Enantiomer Assignment Possible by NMR Spectroscopy Using Residual Dipolar Couplings from Chiral Nonracemic Alignment Media? A Critical Assessment



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



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



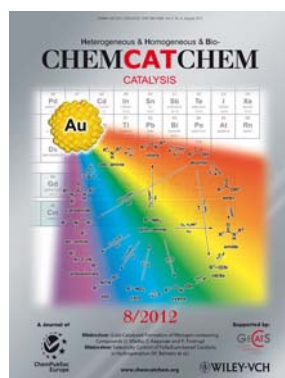
Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org