

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften 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



M. Quack

S. Shaik

G. Meijer

F. Merkt

I. Marek

NachrichtenAugust-Wilhelm-von-Hofmann-Denkünze:
M. Quack und S. Shaik 8272van't Hoff Preis:
Preis für G. Meijer und F. Merkt 8272Janssen-Pharmaceutica-Preis:
Preis für I. Marek 8272**Tagungsberichte**O. García-Mancheño*
M. Alcarazo* 8273**Bücher**

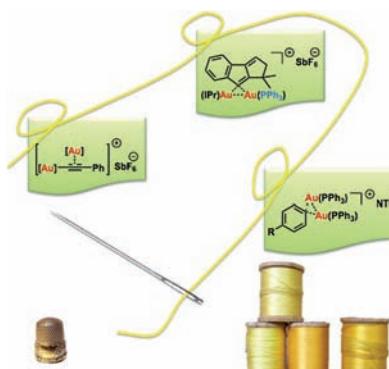
rezensiert von W. Grotzschala 8277

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

Orbital Approach to the Electronic Structure of Solids

Enric Canadell, Marie-Liesse Doublet, Christophe Iung

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.

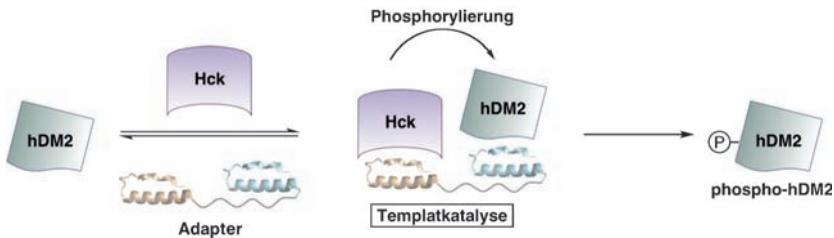
**Highlights****Goldkatalyse**A. Gómez-Suárez,
S. P. Nolan* 8278 – 8281

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

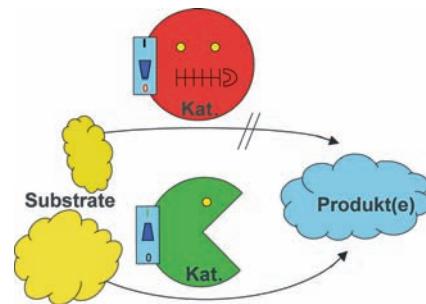
des ternären Komplexes induziert die Phosphorylierung von hDM2 durch die Kinase Hck. Dies ist ein vielversprechendes genetisch codierbares System zur Neuausrichtung von Enzymaktivitäten *in vivo*.

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.



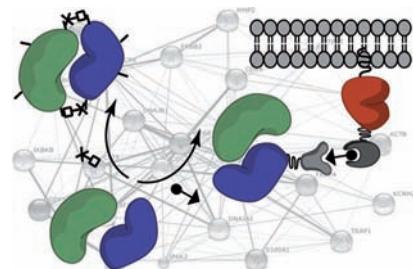
Kurzaufsätze

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 Verknüpfer 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

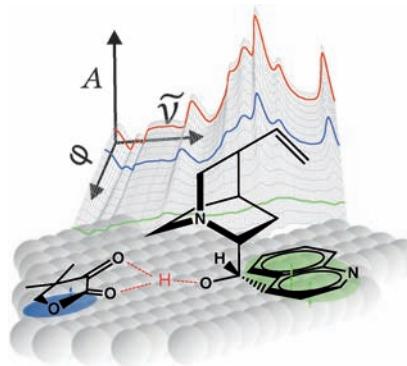
Lumineszierende ionische
Übergangsmetallkomplexe für leuchtende
elektrochemische Zellen

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 Leuchtfächern an.



Zuschriften

Ein diastereomerer Metalloberflächenkomplex 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-C-Wechselwirkung beruht.



Asymmetrische Katalyse

VIP

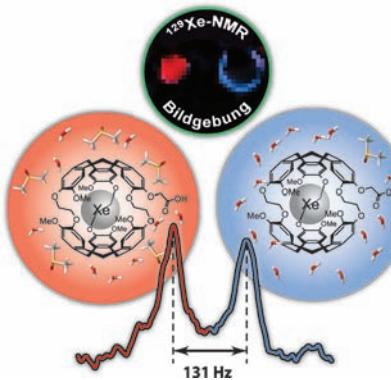
F. Meemken, N. Maeda,*
K. Hungerbühler, A. Baiker* 8336–8340

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

Frontispiz



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.

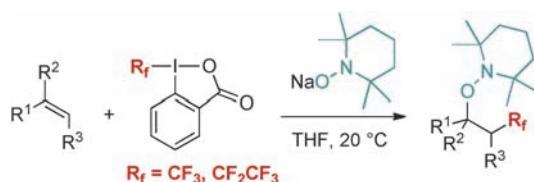


Biosensoren

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 Perfluoralkylaminoxylierungsprodukten. Diese radikalischen Additionen und Abfangreak-

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

Trifluormethylierung

Y. Li, A. Studer* 8345–8348

Übergangsmetallfreie Trifluormethylaminoxylierung von Alkenen



Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte Fest-Symposium



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
Schlägl



George M.
Whitesides



Ahmed Zewail
(Nobelpreis 1999)

Weitere Informationen:



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

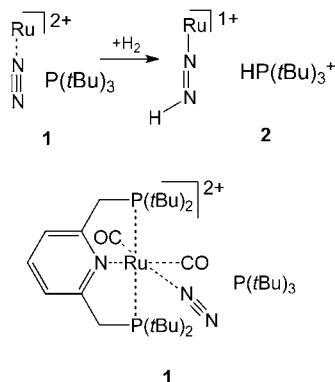


WILEY-VCH

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

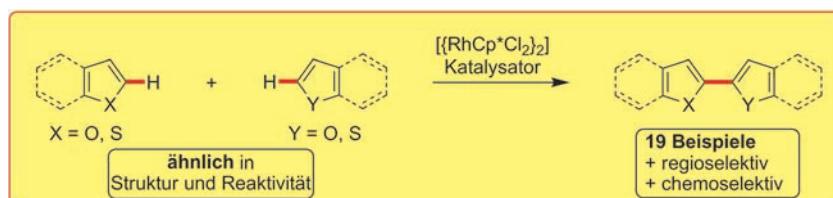
Durch Frustration gespalten wird ein H_2 -Molekül, wenn es sich in den Raum zwischen den Komponenten des frustrierten Lewis-Paares **1** einschiebt, das aus einem diktationischen Ruthenium-Pinzenkomplex als Lewis-Säure und $(tBu)_3P$ als Lewis-Base besteht. Das end-on koordinierte N_2 -Molekül in **1** 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



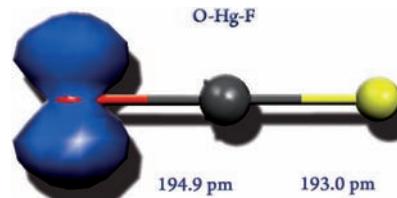
Eine heiße Verbindung: Eine Rhodium(III)-katalysierte gekreuzte dehydrierende Kupplung (CDC) von Furan- und Thiophenderivaten wird vorgestellt, die wertvolle 2,2'-Biheteroaryle in guten Ausbeu-

ten und Selektivitäten liefert. Die Verwendung von Pyrrolen und Indolen als Kupplungspartner 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



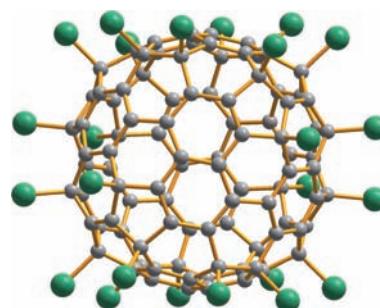
Hohe Oxidationsstufen

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

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



Direkte Beweise für die Käfigkonnektivitäten in vier Isomeren von C_{96} , dem größten isolierbaren leeren Fullerene, liegen vor. Aus Fullerenuß isolierte C_{96} -Fraktionen wurden chloriert, und die resultierenden Einkristalle von $C_{96}Cl_{22}$ und $C_{96}Cl_{24}$ wurden mit Synchrotron-Röntgenbeugung untersucht. D_2 - $C_{96}(183)Cl_{24}$ (siehe Struktur: C grau, Cl grün) wurde in zwei Kristallmodifikationen erhalten.



Höhere Fullerenen

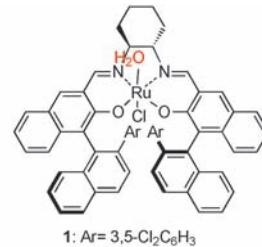
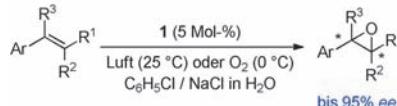
S. F. Yang,* T. Wei, E. Kemnitz,
S. I. Troyanov* — **8364–8367**

Four Isomers of C_{96} Fullerene Structurally Proven as $C_{96}Cl_{22}$ and $C_{96}Cl_{24}$



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

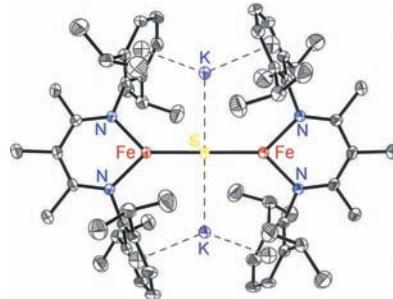
bei Raumtemperatur die Epoxide mit bis zu 95 % ee. Säureempfindliche Produkte waren durch Reaktionen bei 0°C unter Sauerstoff zugänglich.

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

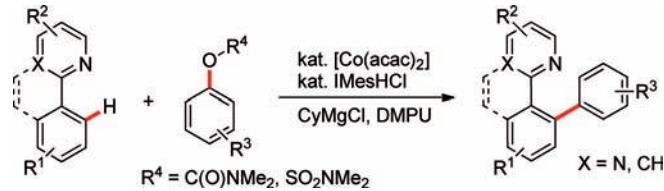
Die ersten Beispiele für Eisen(I)-sulfid-Komplexe werden vorgestellt – aus künstlichen und biologischen Systemen sind die Oxidationsstufen +2 und +3 wohlbekannt. Spektroskopische Untersuchungen und Rechnungen ergeben eine High-Spin-d⁷-Konfiguration am Metall. Alkalimetallkationen sind für die Stabilisierung 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



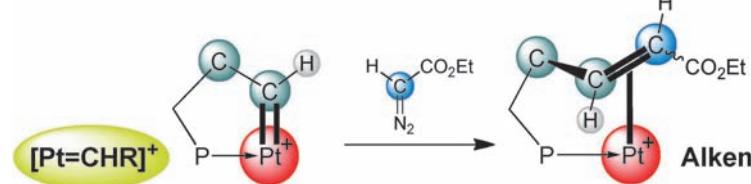
Preiswerte Cobalt-Katalysatoren ermöglichen die erste direkte Arylierung und Benzylierung von (Hetero)arenen mit einer Vielzahl von Arylcarbamaten, -sulfa-

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

Organometallchemie

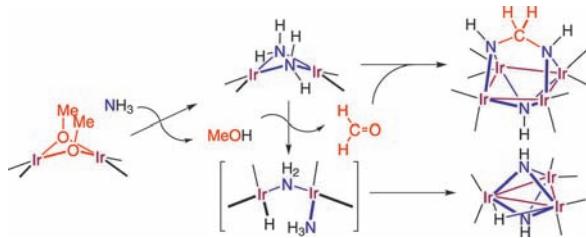
J. Campos, R. Peloso,
E. Carmona* — 8380–8383

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) *trans*- $[\text{Pt}\{\text{P}(2,6-(\text{CH}_2)-(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_3)\text{iPr}_2\}_2]$ in einen *trans*-Alkyl-Alkylidenekomplex. 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.



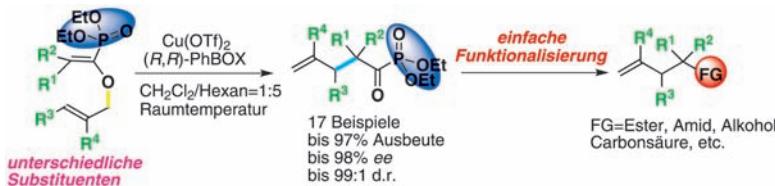
Amido wird Imido: Ein amidoverbrückter Iridium-Zweikernkomplex vermittelt die Dehydrierung von Alkoholen und geht dabei in gemischte Amido-Imido- Ir_4 - und Bis(imido)- Ir_3 -Cluster über. Rechnungen zufolge sind die $\mu\text{-NH}_2$ -Brücken entschei-

dend für die Bildung von Hydrido-Aminodiiridiumspezies als Ergebnis eines konzertierten Wasserstofftransfers, der über einen achtgliedrigen 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



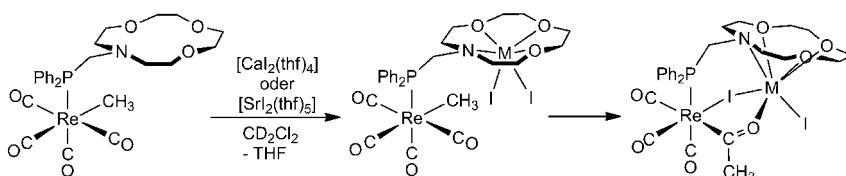
Kupferkatalysiert verläuft die Titelreaktion mit einfach zugänglichen Enolphosphonaten und dem käuflich erhältlichen PhBOX als chiralem Liganden. Dabei wurde eine Vielzahl an Umlagerungsprodukten mit benachbarten tertiären und

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 ($M=\text{Ca, Sr}$) in den Makrocyclus 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

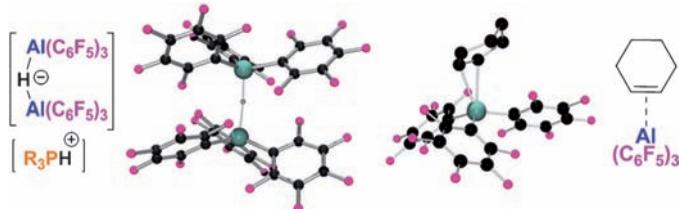
A Versatile Ligand Platform that Supports Lewis Acid Promoted Migratory Insertion



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



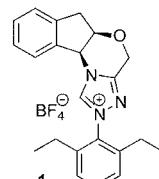
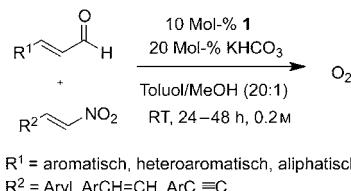
Hydridlieferant: Frustrierte Lewis-Paare aus *t*Bu₃P und Al(C₆F₅)₃ aktivieren H₂ unter Bildung von [tBu₃PH][μ -H](Al(C₆F₅)₃)₂], das mit nichtaktivierten Olefinen zu RAl(C₆F₅)₂ (R = Et oder Cy) und [tBu₃PH][Al(C₆F₅)₄] reagiert. Der vorge-

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 Homoenoate-Addition Reaction of Enals and Nitroalkenes: Asymmetric Synthesis of 5-Carbon-Synthon δ -Nitroesters



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

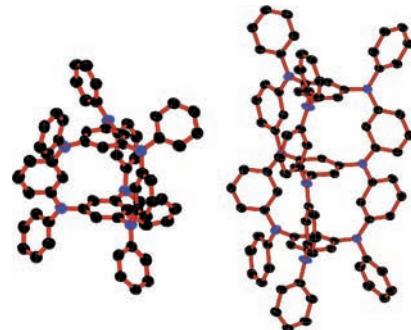
Nitroenine und Nitrostyrole mit einer großen Bandbreite an Enalen über Homoenoatzwischenstufen in δ -Nitroester zu überführen (siehe Schema).

Makrocyclen

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

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

Oligoarylamino-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.

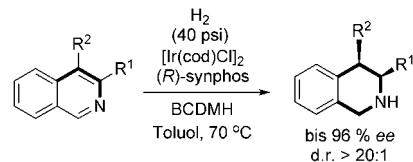


Asymmetrische Hydrierung

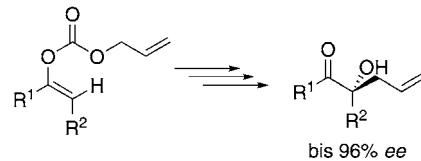
L. Shi, Z.-S. Ye, L.-L. Cao, R.-N. Guo, Y. Hu, Y.-G. Zhou* 8411–8414

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

Eine effiziente Methode zur enantioselektiven 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).



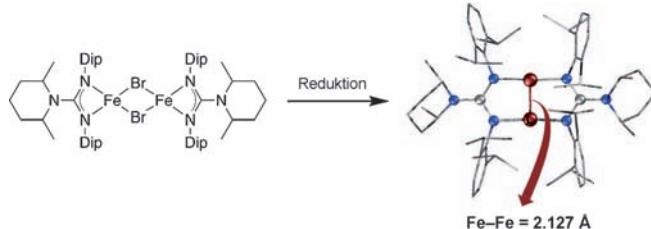
Bestnoten: Über die Titelreaktion sind tertiäre α -Hydroxyketone zugänglich. Die als Ausgangsmaterialien für diesen Schritt verwendeten geschützten 1,2-Endiolcarbonate wurden aus gut verfügbaren Enolcarbonaten hergestellt. Hoch funktionalisierte tertiäre α -Hydroxyketone können in hohen Ausbeuten und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



Synthesemethoden

B. M. Trost,* R. Koller,
B. Schäffner _____ 8415–8418

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



Metall-Metall-Bindungen

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

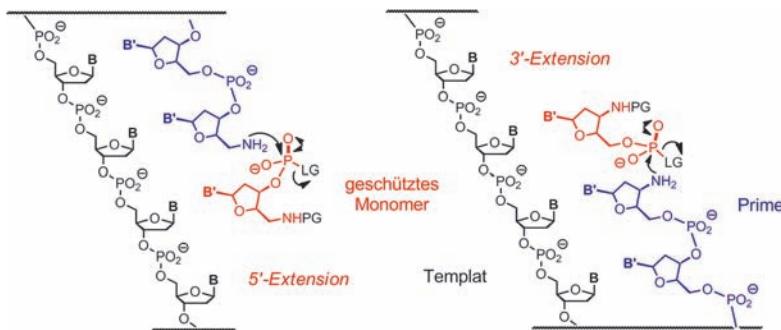


Low-Coordinate Iron(I) and Manganese(I) Dimers: Kinetic Stabilization of an Exceptionally Short Fe–Fe Multiple Bond



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.



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



Einzigartige 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

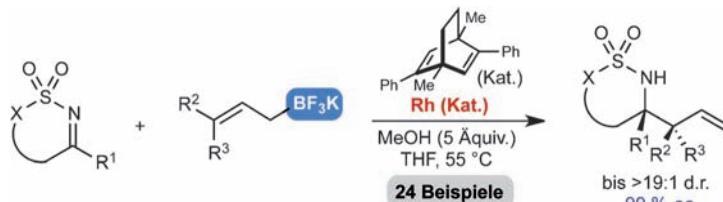
S. T. Heller, E. E. Schultz,
R. Sarpong* _____ 8429–8433

Chemoselective N-Acylation of Indoles and Oxazolidinones with Carbonylazoles



Asymmetrische Allylierung

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



24 Beispiele

bis >19:1 d.r.
99 % ee

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

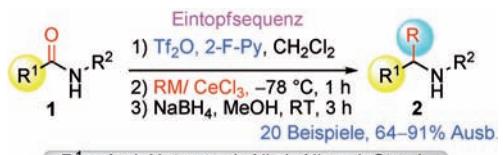
Chirale Allylrhodium-Nucleophile: Die hoch diastereo- und enantioselektive Titelreaktion einer Reihe cyclischer Imines mit mehreren Kaliumallyltrifluoroboraten (siehe Schema) verläuft höchstwahr-

scheinlich über ein Allylrhodium(I)-Intermediat und ist die erste rhodiumkatalysierte enantioselektive 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



20 Beispiele, 64–91% Ausb.

R¹ = Aryl, Heteroaryl, Alkyl, Alkenyl, Styryl;
R² = Aryl, Alkyl; R = Aryl, Alkyl, Alkynyl;
RM = RLi; RMgX

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

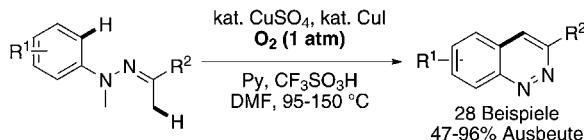
Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. der 125. Jahrgang steht vor der Tür! Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd 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 Polyolefinfolien als mögliche Elektroisolation besprochen, eine Entwicklung, die damals noch in den Kinderschuhen steckte; heute finden Polyolefine zum Beispiel als sogenannte Schrumpfschläuche, die sich unter Hitzeinwirkung 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.



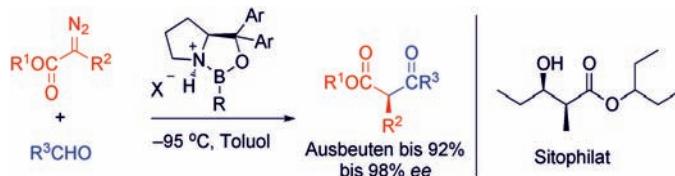
O₂ weist den Weg: Die Titelreaktion verläuft über eine Oxidations-Cyclisierungs-Sequenz und ist damit die erste kupferkatalysierte Kupplungsreaktion von Hydrazonen, die eine C_{sp³}-H-Funktionali-

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

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



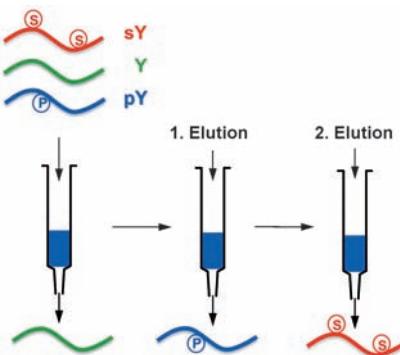
Ein katalytischer Zugang zu chiralen α -Alkyl- β -ketoestern besteht in der Umsetzung von α -Alkyldiazoestern mit Aldehyden (siehe Schema). Die Titelreaktion

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: Molekular 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.

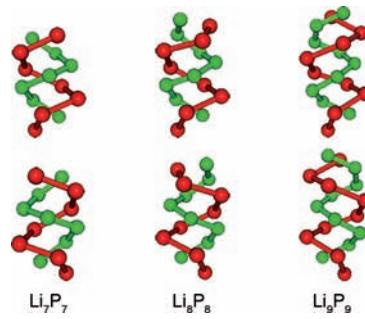
Künstliche Rezeptoren

S. Shinde, A. Bunschoten,
J. A. W. Kruijzer, 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 Li₅P₇ 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

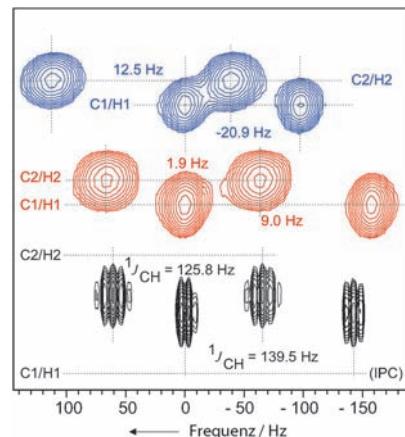


NMR-Spektroskopie

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 enantiomerendifferenzierende Orientierungsmedien eingeführt. F2-gekoppelte HSQC-artige NMR-Spektren beider Enantiomere von Iso-pinocampheol (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).

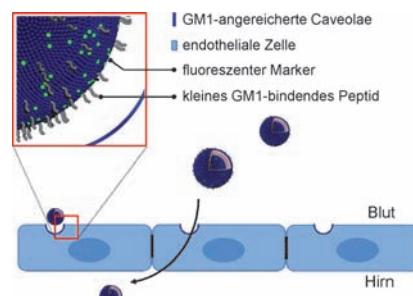


Wirkstoff-Transport

J. V. Georgieva, R. P. Brinkhuis,
K. Stojanov, C. A. G. M. Weijers,
H. Zuilhof, 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 dodekameren Peptid markiert sind, das die Gangloside GM1 und GT1B erkennt, können die Blut-Hirn-Schranke in einem In-vitro-Modell sowie in vivo passieren (siehe Bild). Die Kombination von Polymervesikeln mit einem kleinen GM1-bindenden Peptid und GM1/GT1b-Gangliosiden als Zielstellen für den Transport durch die Blut-Hirn-Schranke ist beispiellos.

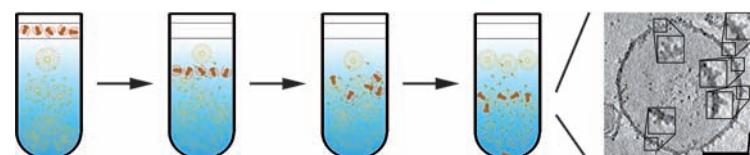


Membranproteine

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

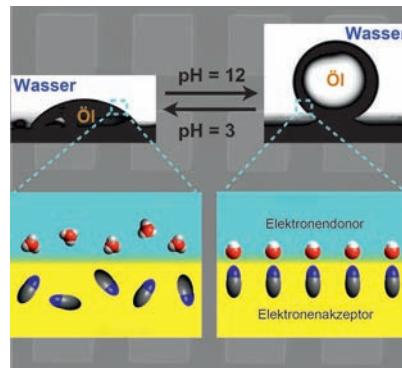
 GRecon: A Method for the Lipid Reconstitution of Membrane Proteins

Dichtegradienten mit Cyclodextrin und tensiddestabilisierten Liposomen in zunehmenden Konzentrationen wurden in einem neuen Ansatz zur Rekonstitution von Membranproteinen mit tensidsolubilisierten 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).

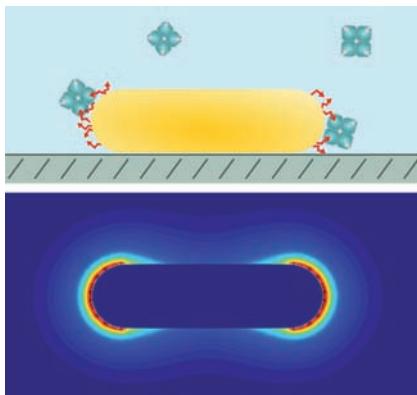


Oberflächenchemie

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

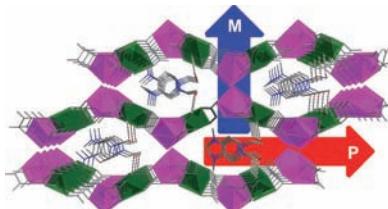


Endfunktionalisierte Nanostäbchen: Mittels Einzelpartikel-Spektroskopie wird gezeigt, dass die Funktionalisierung von Goldnanostäbchen mit Thiolgruppen zu einer Verbreiterung der Plasmonenresonanz durch chemische Dämpfung führt. Durch spezifische Funktionalisierung der Stäbchenenden (siehe Bild) wird 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

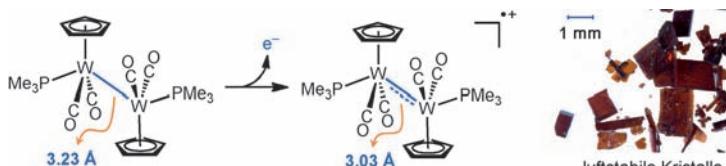


Multiferroische Materialien: Eine neue Klasse von Multiferroika, die auf organisch-anorganischen Hybridmaterialien basiert, wurde synthetisiert. Die ferromagnetischen Eigenschaften haben ihren Ursprung im Koordinationsnetzwerk, während die Ferroelektrizität aus den polaren organischen Ionen resultiert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

Multiferroika

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

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



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



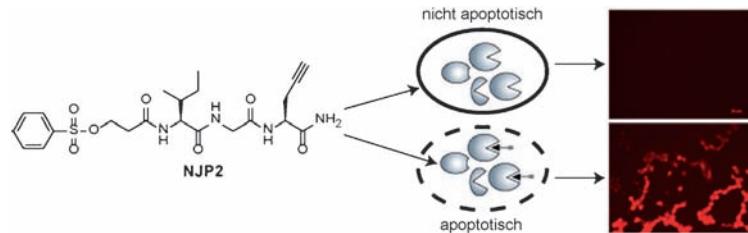
Es geht auch ohne: Während die Radikal-kationen $\{[\text{CpM}(\text{CO})_3]\}_2^{+}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$) nicht zu beobachten sind, können die Derivate $\{[\text{CpM}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)]\}_2^{+}$ isoliert und charakterisiert werden. Laut experimen-tellen Studien und Rechnungen

haben die verkürzten M-M-Bindungen die Ordnung $1\frac{1}{2}$ und weisen keine Brücken-liganden auf. Das ungepaarte Elektron ist mit einer Spindichte von etwa 45 % pro Metallatom über die M-M-Kerne deloka-lisiert.

Peptidinhibitoren

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

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



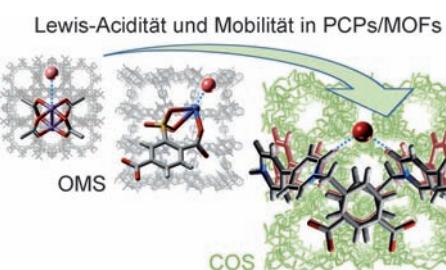
Tot oder lebendig? Die erhöhte Durchlässigkeit apoptotischer Zellen wurde zur Identifizierung eines peptidbasierten kovalenten Inhibitors (NJP2) für die Glutathion-S-Transferase Omega (GSTO1) genutzt. Der Inhibitor ist hoch selektiv für

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 Brückengeliganden mit Viologenstruktur wurde syn-

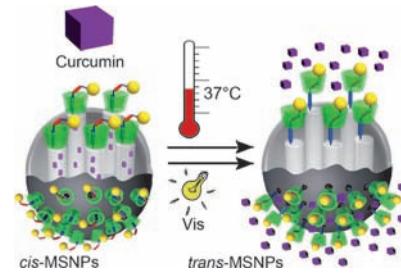
thetisiert. Die COS ist stark Lewis-sauer und flexibel, und die isostere Adsorptionswärme von H_2 ist mit 9.5 kJ mol^{-1} vergleichbar mit dem Wert für Gerüste mit zugänglichen Metallzentren (OMSs).

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 Pörchen 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 Erwärmung oder Bestrahlung mit sichtbarem Licht hin ab.

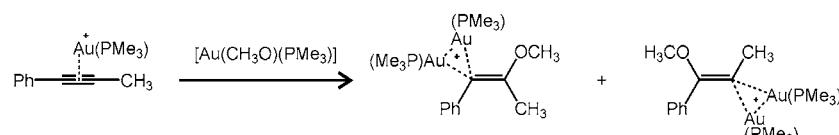


Goldkatalyse

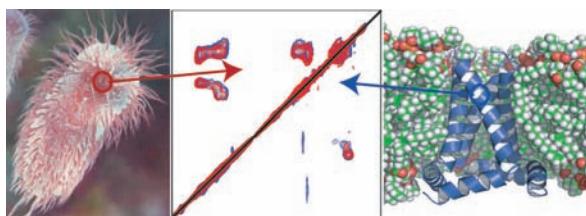
J. Roithová,* Š. Janková, L. Jašíková,
J. Váňa, S. Hybelbauerová — 8503–8507

■ Gold–Gold Cooperation in the Addition of Methanol to Alkynes

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



Mehrphotonendissoziations-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*-Membra-

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



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



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

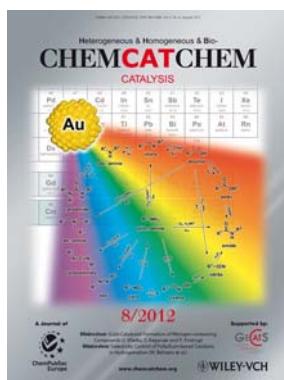


Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

Weitere Informationen zu:



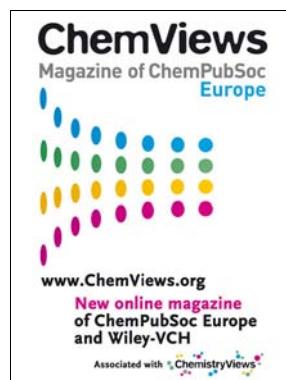
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org