

Service

9342 – 9345

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

„Nach was ich in einer Publikation als erstes schaue, ist eine denkwürdige Entdeckung, die zu einer neuen Idee führt.

Das Wichtigste, was ich von meinen Eltern gelernt habe, ist beständig für seine Ziele zu arbeiten und das Leben zu genießen (egal was passiert) ...“

Dies und mehr von und über Kendall N. Houk finden Sie auf Seite 9346.

Autoren-Profile

Kendall N. Houk _____ 9346 – 9347

Nachrichten

Preise der Royal Society of Chemistry _____ 9348 – 9349



D. W. Stephan



D. S. Wright



J. L. Atwood



F. G. N. Cloke



S. C. E. Tsang



J.-M. Lehn



C. J. Moody



R. K. O'Reilly



R. J. K. Taylor



T. J. Colacot

Nachrufe

Rolf Appel, Emeritus der Universität Bonn und Pionier der Organophosphorchemie sowie Namensgeber der Appel-Reaktion zur Überführung von Alkoholen in die entsprechenden Alkyhalogenide mithilfe von PPh_3 und einem Tetrahalogenomethan, ist am 30. Januar 2012 verstorben.

Rolf Appel (1921–2012)

E. Niecke,* A. C. Filippou* _____ 9350

Bücher

Proton-Coupled Electron Transfer

Sebastião Formosinho, Mónica Barroso

rezensiert von A. Aukauloo 9351

X-ray Photoelectron Spectroscopy

Paul van der Heide

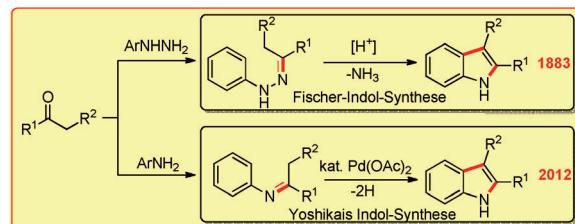
rezensiert von A. Knop-Gericke 9352

Highlights

Indol-Synthese

Z. Shi, F. Glorius* 9354–9356

Effiziente und vielseitige Indol-Synthese aus Enaminen und Iminen mithilfe dehydrierender Kreuzkupplung



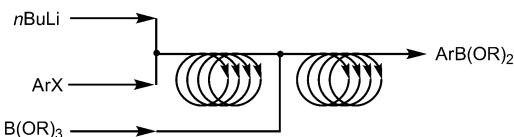
Wie die Fischer! Eine effiziente Pd-katalysierte Indol-Synthese verläuft unter intramolekularer dehydrierender Kreuzkupplung von *N*-Aryliminen und milden Bedingungen mit molekularem Sauerstoff als alleinigem Oxidans. Sie nutzt Aniline

und Ketone als Startmaterialien (und damit den gleichen retrosynthetischen Schnitt wie die Fischer-Indol-Synthese) und dürfte eine verbreitete Route zur Indol-Synthese werden.

Praktikable Lithiierungen

A. A. Desai* 9357–9359

Überwindung der Limitierungen für die Lithiierung von Organoborverbindungen durch kontinuierliche Prozessführung



Was für ein Prozess! Die hier vorgestellten Arbeiten belegen die prinzipielle Möglichkeit, die Lithiierung zur Synthese von

Organoborverbindungen kontinuierlich durchzuführen (siehe Schema).

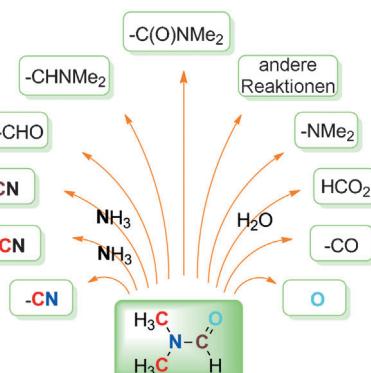
Kurzaufsätze

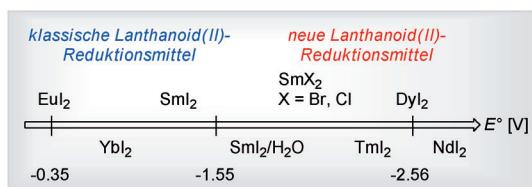
Heterocyclen

S. Ding, N. Jiao* 9360–9371

N,N-Dimethylformamid: ein vielseitiger Baustein für die Synthese

Eierlegende Wollmilchsau: *N,N*-Dimethylformamid (DMF) ist nicht nur ein effizientes polares Lösungsmittel, es kann auch eine Reihe von Gruppen wie CHO, CHNMe₂, C(O)NMe₂ oder NMe₂ für chemische Reaktionen zur Verfügung stellen (siehe Schema). In diesem Kurzaufsatz werden neue Entwicklungen zur Verwendung von DMF als Reaktant vorgestellt.



Aufsätze

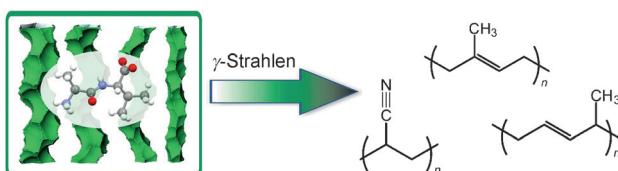
Nimm II: Auf zweiwertigen Lanthanoiden basierende Elektronentransferreagentien jenseits des klassischen Samarium(II)-iodids (SmI_2 , Kagansches Reagens) erhalten zunehmend Aufmerksamkeit als

neue Hilfsmittel bei der Übertragung von Elektronen und dem leistungsfähigen und präzisen Dirigieren radikalischer Reaktionsprozesse (siehe Schema).

Reduktive Kupplung

M. Szostak, D. J. Proter* — **9372–9390**

Jenseits von Samariumdiiodid:
Perspektiven für Lanthanoid(II)-vermittelte Reduktionen

**Kanalisierung einer Polymerisation:**

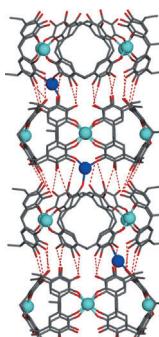
Dipeptidkristalle wurden als „Reaktoren“ für Polymerisationen verwendet. Die Monomere werden in den porösen Kristallen absorbiert, und anschließende γ -Bestrahlung erzeugt Polymere mit hohen

Molekulargewichten. Die Kristallkanäle bewirken einen stereoselektiven Reaktionsverlauf, der 1,4-*trans*-Polydiene und isotaktisches Polyacrylnitril mit entsprechender Fasermorphologie liefert (siehe Schema).

Zuschriften**Polymerisationen in Biozeolithen**

G. Distefano, A. Comotti, S. Bracco,
M. Beretta, P. Sozzani* — **9392–9396**

Porous Dipeptide Crystals as Polymerization Nanoreactors

**Frontispiz**

Metallhaltige Röhren: Die Strukturen mehrerer Eisen-haltiger C-Methylpyrogallol[4]aren(PgC_1)-Nanoaggregate wurden in fester Phase und in Lösung untersucht. Die Aggregate haben eine röhrenförmige Architektur mit Eisen als Gerüstbestandteil (siehe Bild; grau C, rot O, türkis/blau Fe), und magnetische Analysen weisen auf eine gekippte oder spiralförmige Anordnung der Eisenzentren hin.

Röhrenförmige Aggregate

H. Kumari, S. R. Kline,* C. L. Dennis,*
A. V. Mossine, R. L. Paul, C. A. Deakyne,*
J. L. Atwood* — **9397–9400**

Solution-Phase and Magnetic Approach towards Understanding Iron Gall Ink-like Nanoassemblies

**Titelbild**

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte Fest-Symposium

125 JAHRE Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

GDCh

Dienstag, den 12. März 2013

Henry-Ford-Bau / FU Berlin*

Redner



Carolyn R.
Bertozzi



François
Diederich



Alois
Fürstner



Roald Hoffmann
(Nobelpreis 1981)



Susumu
Kitagawa



Jean-Marie Lehn
(Nobelpreis 1987)



E.W. „Bert“
Meijer



Frank
Schirrmacher
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert
Schlögl



George M.
Whitesides



Ahmed Zewail
(Nobelpreis 1999)

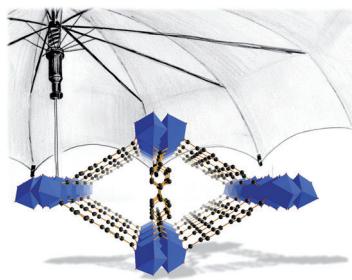
Weitere Informationen:



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

WILEY-VCH

GDCh
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



Gut beschirmte MOFs: Eine neue Serie von hydrophoben isoretikulären porösen Zirconiumoxid-Dicarboxylat-MOFs wurde entwickelt (siehe Bild, Zr blaue Polyeder, O rot, C schwarz). Die Materialien zeichnen sich durch ein eindimensionales Poresystem, eine seltene Kombination von Lewis-Acidität und hydrophobem Charakter sowie eine höhere hydrothermische und mechanische Stabilität als ihre polymorphen UiO-MOF-Gegenstücke aus.

Metall-organische Gerüste

V. Guillerm, F. Ragon, M. Dan-Hardi, T. Devic, M. Vishnuvarthan, B. Campo, A. Vimont, G. Clet, Q. Yang, G. Maurin, G. Férey, A. Vittadini, S. Gross, C. Serre* **9401–9405**

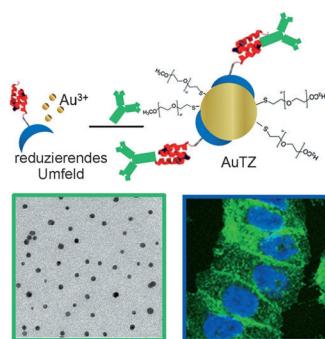
A Series of Isoreticular, Highly Stable, Porous Zirconium Oxide Based Metal–Organic Frameworks



Innentitelbild



Alles hängt irgendwie zusammen: Eine kleine Variante von Protein A (rot im Bild) wurde als Templat für die Synthese und Biofunktionalisierung von Goldnanopartikeln (AuNPs) genutzt. Die funktionalisierten AuNPs konnten in definierter Orientierung an Antikörper (grün, Trastuzumab; TZ) binden, was sie für eine selektive Zellmarkierung aufgrund spezifischer Erkennungsprozesse mit Membranrezeptoren interessant macht.



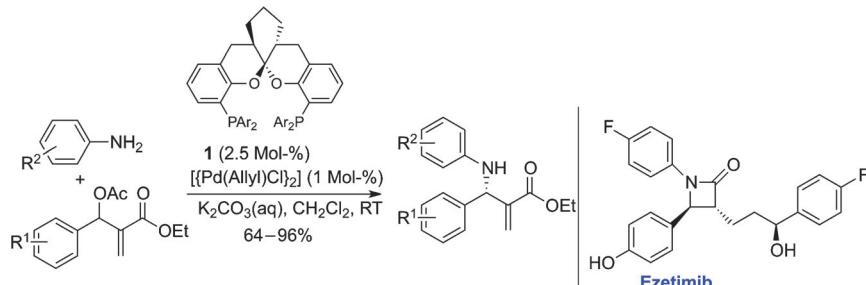
Goldnanopartikel

M. Colombo, S. Mazzucchelli, V. Collico, S. Avvakumova, L. Pandolfi, F. Corsi, F. Porta,* D. Prosperi* **9406–9409**

Protein-Assisted One-Pot Synthesis and Biofunctionalization of Spherical Gold Nanoparticles for Selective Targeting of Cancer Cells



Rücktitelbild



Rückgrat zeigen: Das Spiroketal-Rückgrat des Diphosphan-Liganden **1** gewährleistet gute Regio- und Enantioselektivitäten in der Palladium-katalysierten asymmetrischen allylischen Aminierung von racemischen Morita-Baylis-Hillman Addukten

mit aromatischen Aminen. Die Methode bietet eine einfache und effiziente Synthese von Vorstufen für optisch aktive β-Lactame, einschließlich des Cholesterinsenkers Ezetimib.

Asymmetrische Katalyse

X. M. Wang, F. Y. Meng, Y. Wang, Z. Han, Y. J. Chen, L. Liu,* Z. Wang,* K. Ding* **9410–9416**

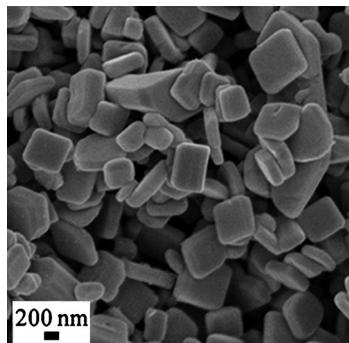
Aromatic Spiroketal Bisphosphine Ligands: Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Amination of Racemic Morita–Baylis–Hillman Adducts



Ferroelektrische Nanoplättchen

C. Y. Chao, Z. H. Ren,* Y. H. Zhu, Z. Xiao, Z. Y. Liu, G. Xu, J. Q. Mai, X. Li, G. Shen, G. R. Han* **9417–9421**

Self-Templated Synthesis of Single-Crystal and Single-Domain Ferroelectric Nanoplates

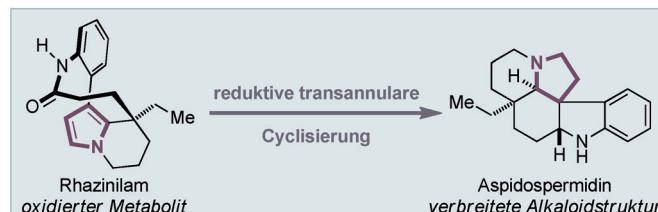


Freistehende einkristalline PbTiO_3 -Nanoplättchen (siehe Bild) wurden durch einfache Hydrothermalsynthese hergestellt. Für die Bildung der Nanoplättchen wird ein „selbsttemplatiertes“ Kristallwachstum postuliert. Sie weisen ferroelektrische eindomäne Strukturen auf, deren Polarisationsbereiche durch Schreib- und Leseprozesse manipuliert werden können. Die Nanoplättchen sind außerdem wirksame Katalysatoren in der Oxidation von Kohlenmonoxid.

Naturstoffsynthese

L. McMurray, E. M. Beck, M. J. Gaunt* **9422–9425**

Chemical Synthesis of Aspidosperma Alkaloids Inspired by the Reverse of the Biosynthesis of the Rhazinilam Family of Natural Products



Pyrrolreduktion: Wiederholte metallkatalysierte C-H-Funktionalisierungen erleichtern die Synthese eines hoch substituierten Pyrroliderivats, das in den Sekundärmetaboliten Rhazinilam umge-

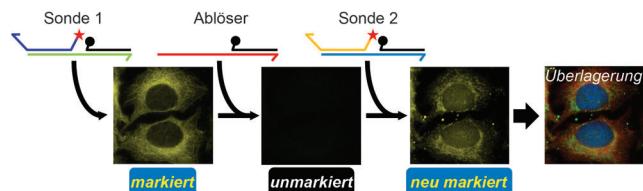
wandelt werden konnte. Eine anschließende reduktive transannulare Reaktionskaskade lieferte das natürliche Pyrrolidin-Alkaloid Aspidospermidin.



Fluoreszenzbildgebung

R. M. Schweller, J. Zimak, D. Y. Duose, A. A. Qutub, W. N. Hittelman, M. R. Diehl* **9426–9430**

Multiplexed In Situ Immunofluorescence Using Dynamic DNA Complexes



DNA-basierte Radierer: Strangverdrängungsreaktionen zwischen dynamischen DNA-Sonden (die Fluoreszenzfarbstoffe (★) und Löscherdomänen (●) tragen) und DNA-Antikörper-Konjugaten erzeugen ablösbare Immunfluoreszenz-Repor-

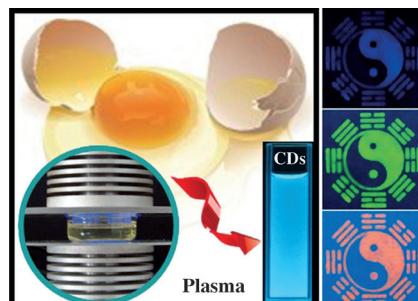
terkomplexe, die in fixierten Zellen zusammengelagert (1. Bild) und getrennt (2. Bild) werden können. Mit diesem System können verschiedene Zielproteine nacheinander in derselben Zelle abgebildet werden (3. Bild).

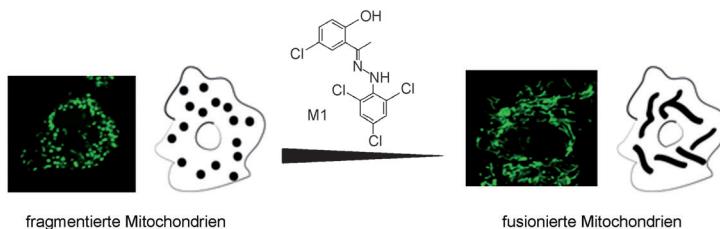
Fluoreszierende Nanopartikel

J. Wang, C.-F. Wang, S. Chen* **9431–9435**

Amphiphilic Egg-Derived Carbon Dots: Rapid Plasma Fabrication, Pyrolysis Process, and Multicolor Printing Patterns

Aus Hühnereiern werden in einem Plasmaverfahren amphiphile Kohlenstoffpunkte (CDs) mit starker blauer Fluoreszenz erhalten. Die CDs eignen sich als „fluoreszierende Kohlenstofftinten“ für den mehrfarbigen Tintenstrahl- und Seiden Siebdruck (siehe Bild).





Wirkstoff-Design

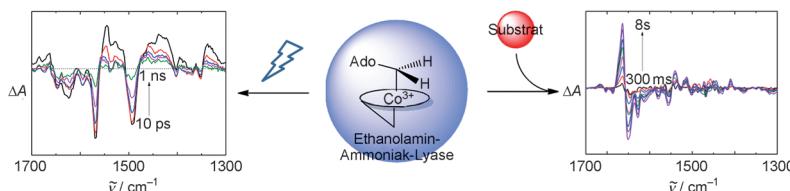
D. Wang, J. Wang, G. M. C. Bonamy,
S. Meeusen, R. G. Brusch, C. Turk,
P. Yang, P. G. Schultz* — 9436–9439

A Small Molecule Promotes
Mitochondrial Fusion in Mammalian Cells



Mitochondriodynamik: Durch ein bildgebendes Verfahren konnte eine niedermolekulare Verbindung, M1, identifiziert werden, die spezifisch die Fusion fragmentierter Mitochondrien fördert und Zellen vor dem durch Mitochondrienfrag-

mentierung ausgelösten Zelltod schützt. Mechanistische Untersuchungen zeigen, dass M1 das Gleichgewicht der Mitochondriodynamik in Richtung der Fusion verschiebt (siehe Bild).



Reaktionsdynamik

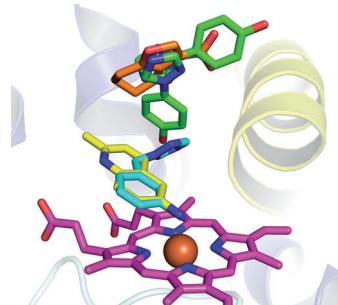
H. J. Russell, A. R. Jones, S. Hay,
G. M. Greetham, M. Towrie,
N. S. Scrutton* — 9440–9444

Protein Motions Are Coupled to the Reaction Chemistry in Coenzyme B₁₂-Dependent Ethanolamine Ammonia Lyase



Die Rolle der Proteindynamik in der Katalyse wird kontrovers diskutiert. Infrarot-Daten aus ultraschneller Blitzlichtphotolyse und Stopped-Flow-Messungen zeigen, dass es nicht nur Schwingungskopplung zwischen dem Cofaktor und

dem Protein der B₁₂-abhängigen Ethanolamin-Ammonium-Lyase zu geben scheint, sondern dass auch Proteinbewegungen auftreten, die an die Reaktion nach dem Anbinden des Substrats gekoppelt sind (siehe Bild).



Teile des Puzzles: Ein fragmentbasierter Ansatz wurde erstmals zur Untersuchung von Cytochrom-P450-Enzymen (CYPs) in der Wirkstoffentwicklung eingesetzt (siehe Schema). Die Experimente bieten neue Einblicke in die Bindungsstellen des CYP121-Enzyms aus *Mycobacterium tuberculosis* und führten zu einer vielversprechenden neuen Leitverbindung.

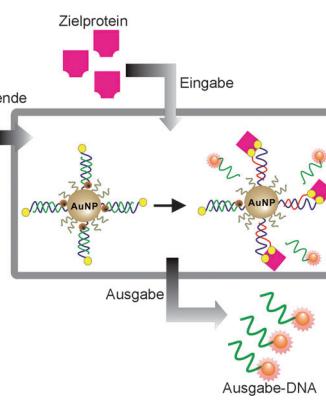
Wirkstoffentwicklung

S. A. Hudson, K. J. McLean, S. Surade,
Y.-Q. Yang, D. Leys, A. Ciulli, A. W. Munro,
C. Abell* — 9445–9450

Application of Fragment Screening and Merging to the Discovery of Inhibitors of the *Mycobacterium tuberculosis* Cytochrome P450 CYP121



Protein rein, DNA raus: Ein „bindungs-induzierter molekularer Übersetzer“ (siehe Bild) kann die Eingabe eines Zielproteins in die Ausgabe einer DNA umwandeln, die detektiert und möglicherweise zum Aufbau von Nanobausteinen genutzt werden kann. Die erfolgreiche molekulare Übersetzung wird durch bindungsinduzierte DNA-Assemblierung auf einem Goldnanopartikel (AuNP) vermittelt, wodurch eine effiziente zielabhängige Strangverdrängung erreicht wird.



DNA-Strukturen

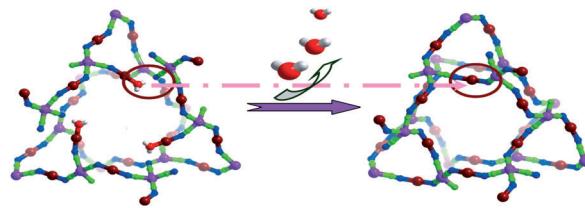
F. Li, H. Zhang, C. Lai, X.-F. Li,
X. C. Le* — 9451–9454

A Molecular Translator that Acts by Binding-Induced DNA Strand Displacement for a Homogeneous Protein Assay



Topologische magnetische Isomere

Q.-L. Wang, H. Southerland, J.-R. Li,
A. V. Prosvirin, H. Zhao,
K. R. Dunbar* — **9455–9458**

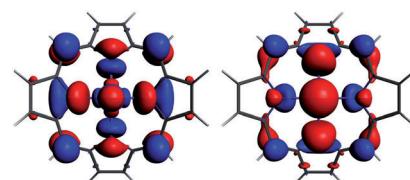


Mit und ohne H_2O : Zwei ungewöhnliche Magnete aus $[\text{Mo}(\text{CN})_7]^{4-}$ -Baueinheiten und Mn^{II} -Brücken bilden in topologischer Hinsicht unterschiedliche 3D-Gerüste. Die Umwandlung des einen Gerüsts in

das andere wird durch Dehydratisierung ausgelöst und verläuft als Einkristall-zu-Einkristall-Prozess (siehe Bild; Mn dunkelrot, Mo rosa, C grün, N blau, O rot).

Koordinationschemie

C.-C. Chen, P. P.-Y. Chen* — **9459–9463**

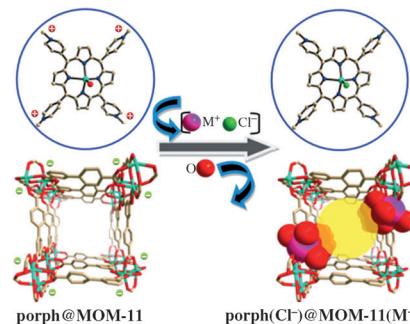


Sattelförmiger Eisen (III)-Porphyrin-Komplex

Berechenbares Ergebnis: DFT-Rechnungen und Spinverteilungsanalysen wurden angewendet, um für planare und sattelförmige Eisen(III)-Porphyrin-Komplexe (siehe Bild) die Spinpopulation und das Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen Metall- und Porphyrinorbitalen zu bestimmen. Die Ergebnisse erklären die großen Unterschiede in der chemischen Verschiebung der *meso*-Kohlenstoffatome, die für verschiedene Porphyrinliganden beobachtet wurden.

Metall-organische Gerüststrukturen

Z. Zhang, W.-Y. Gao, L. Wojtas, S. Ma,
M. Eddaoudi,
M. J. Zaworotko* — **9464–9468**

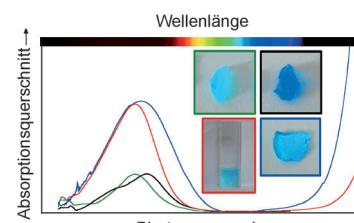


Alles wird verstaut: Biphenyl-3,4',5-tricarboxylat reagiert mit $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ in Gegenwart von *meso*-Tetra(*N*-methyl-4-pyridyl)porphintetatosylat zu dem mikroporösen Metall-organischen Material (MOM) porph@MOM-11, das kationische Porphyrine und Lösungsmittel in abwechselnden offenen Kanälen einlager. Porph@MOM-11 verfügt über Bindestellen für Kationen und Anionen, was die kooperative stöchiometrische Aufnahme anorganischer Salze (M^+Cl^-) erleichtert.

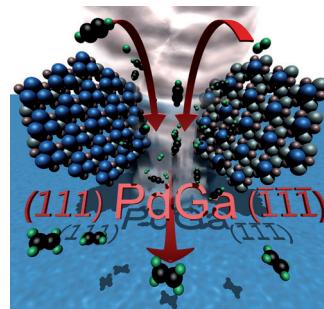
Koordinationschemie

S. Gómez-Salces, F. Aguado,* R. Valiente,
F. Rodríguez — **9469–9472**

Starke Farben: Die Solvationsstruktur von Kupfer(II)-Ionen in Wasser kann mit optischer Absorptionsspektroskopie bestimmt werden. Im Fokus steht dabei die Absorptionsintensität (grün: $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, schwarz: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, rot: Cu^{2+} in wässriger Lösung und blau: Cu^{2+} im Glas). Ein dynamisches Modell, das auf einem Jahn-Teller-verzerrten Komplex beruht, beschreibt die Koordination der Kupfer(II)-Ionen in Hydrat-Kristallen und wässriger Lösung.



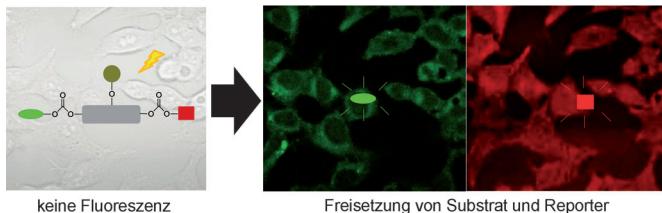
Kratzen an der Oberfläche: Die hohe Selektivität von PdGa-Katalysatoren für die partielle Hydrierung von Acetylen wurde mit einem kombinierten experimentellen und computergestützten Ansatz untersucht. Die gegenüberliegenden (111)- und ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)-Oberflächen zeigen eine sehr unterschiedliche Anordnung katalytischer Zentren.



Intermetallische Verbindungen

- J. Prinz, R. Gaspari, C. A. Pignedoli,
J. Vogt, P. Gille, M. Armbrüster, H. Brune,
O. Gröning, D. Passerone,
R. Widmer* **9473–9477**

Isolated Pd Sites on the Intermetallic PdGa(111) and PdGa($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) Model Catalyst Surfaces



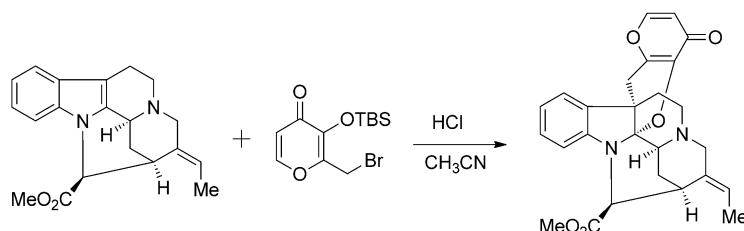
Selbstzerstörerisches Verhalten: Ein verzweigter, photoaktivierbarer Spacer mit der Fähigkeit zur Selbstzerlegung (siehe Schema, graues Rechteck) setzt bei Photoaktivierung schnell und simultan eine

gewünschte Verbindung (grün) und einen Fluorophor (rot) frei. Gemäß einer kinetischen Analyse ist dies die schnellste bisher bekannte Zerlegung eines Spacers.

Chemische Biologie

- R. Labruère, A. Alouane, T. Le Saux,
I. Aujard, P. Pelupessy, A. Gautier,
S. Dubraille, F. Schmidt,*
L. Jullien* **9478–9481**

„Self-Immolative“ Spacer for Uncaging with Fluorescence Reporting



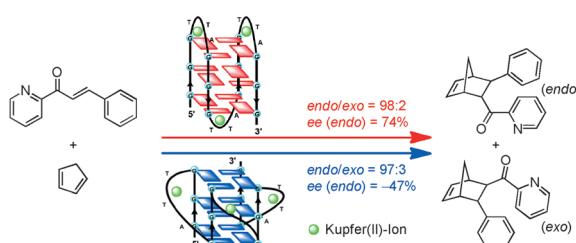
Fusionspläne: Alkaloid-Pyrone wurden über eine neuartige Pyron-Anellierung von β -Carbolinen und Indolen mit 3-Siloxo-4-pyronen hergestellt. Dieses

Verfahren ermöglichte eine Synthese des Alkaloid-Pyrons Pleiomaltinin ausgehend von Pleiocarpamin.

Naturstoffsynthese

- R. E. Ziegler, S.-J. Tan, T.-S. Kam,
J. A. Porco, Jr.* **9482-9485**

Development of an Alkaloid–Pyrone Annulation: Synthesis of Pleiomaltinine



DNA hat das Kommando: Eine enantioselektive Diels-Alder-Reaktion gelingt mit Katalysatoren auf der Basis humaner telomerer G-Quadruplex-DNA (G4DNA).

Die absolute Konfiguration des Produkts lässt sich umkehren, indem die Konformation der G4DNA von antiparallel nach parallel gewechselt wird.

DNA-basierte Katalyse

- C. Wang, G. Jia, J. Zhou, Y. Li, Y. Liu, S. Lu,
C. Li* **9486–9489**

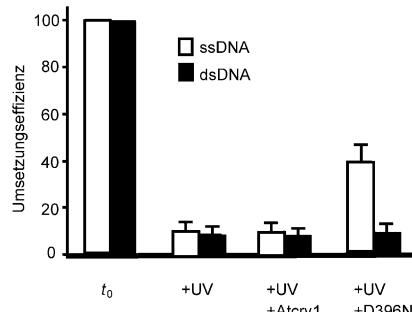
Enantioselective Diels–Alder Reactions with C-Quadruplex DNA-Based Catalysts

Enzymmechanismen

S. Burney, R. Wenzel, T. Kottke, T. Roussel, N. Hoang, J.-P. Bouly, R. Bittl, J. Heberle, M. Ahmad* — **9490–9494**



Single Amino Acid Substitution Reveals Latent Photolyase Activity in *Arabidopsis* cry1



Enzym-Verwandlung: Der Austausch einer einzigen Aminosäure (D396N) in einer konservierten Sequenz von *Arabidopsis*-Cryptochrom-1 (Atcry1) vermittelt diesem Enzym die Fähigkeit zur Reparatur von Einzelstrang-DNA in vitro und eine Photolyase-Aktivität (siehe Diagramm). Die Proteinmutante bewirkt die Photoreduktion von Flavin zur vollständig reduzierten anionischen Form und ähnelt in dieser Hinsicht Photolyasen und nicht mehr Wildtyp-Cryptochromen.

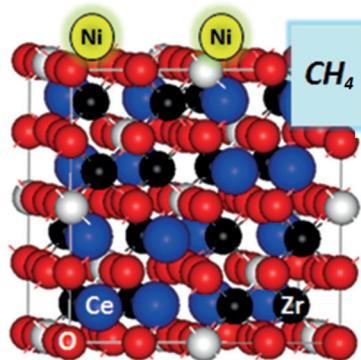
Methanreformierung

M. Tada,* S. Zhang, S. Malwadkar, N. Ishiguro, J. Soga, Y. Nagai, K. Tezuka, H. Imoto, S. Otsuka-Yao-Matsuo, S. Ohkoshi, Y. Iwasawa* — **9495–9499**



The Active Phase of Nickel/Ordered $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ Catalysts with a Discontinuity ($x=7–8$) in Methane Steam Reforming

Höchst einflussreich: Eine einzigartige diskontinuierliche Eigenschaft und eine aktive Phase wurden für Legierungs-katalysatoren aus Ni und geordnetem $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ ($x=7–8$) bei der Methandampf-reformierung beobachtet. Die katalytische Leistung von Ni/ $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ hing erheblich von der Phase und dem Sauerstoffgehalt des $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ -Trägers ab.

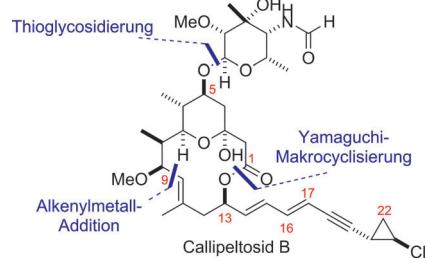


Naturstoffe

J. R. Frost, C. M. Pearson, T. N. Snaddon, R. A. Booth, S. V. Ley* — **9500–9505**



Convergent Total Syntheses of Callipeltosides A, B and C



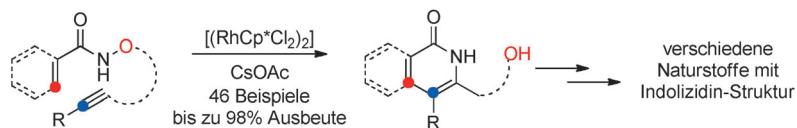
Drei auf einen Streich: Die Synthese der gesamten Callipeltosid-Familie von Naturstoffen wird beschrieben. Der Schlüsselschritt ist die Kupplung des Dienin- mit dem Pyran-Fragment durch eine diastereoselektive Alkenylzink-Addition, die einen raschen Zugang zum gemeinsamen Aglycon ermöglicht. Die Konjugation des jeweiligen L-konfigurierten Zuckers führte zur ersten Totalsynthese von Callipeltosid B (siehe Schema) und zu den Synthesen der Callipeltoside A und C.

C–H-Aktivierung

X. Xu, Y. Liu, C.-M. Park* — **9506–9510**

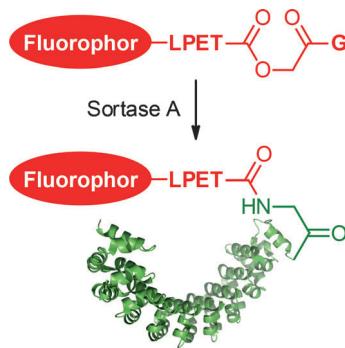


Rhodium(III)-Catalyzed Intramolecular Annulation through C–H Activation: Total Synthesis of (\pm) -Antofine, (\pm) -Septicine, (\pm) -Tylophorine, and Rosettacin



Anellierung: Die effiziente Synthese von 3-Hydroxalkyl-Isochinolonen und 6-Hydroxyalkyl-2-Pyridonen wird durch die intra-molekulare Anellierung von Hydroxam-säureestern mit angebundenen Alkin-Einheiten ermöglicht (siehe Schema, Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl). Die Reak-

tion zeichnet sich durch hohe Regioselektivität, große Substratbreite und exzellente Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen aus, verläuft unter milden Bedingungen mit geringer Katalysatorkonzentration und benötigt kein externes Oxidationsmittel.

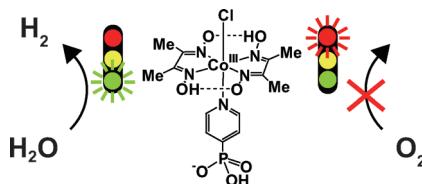


Die Reversibilität von Transpeptidase-reaktionen bereitet Probleme bei der N-terminalen Markierung von Proteinen. Depsipteptidesubstrate der Sortase A setzen bei der Ligation Alkohol-Begleitprodukte frei, die schlechte Nukleophile für die Rückreaktion sind. Proteine mit einem ungehinderten N-terminalen Glycinrest können mit einem nur geringen Überschuss des Markierungsreagens effizient markiert werden (siehe Schema).

Proteinmodifikation

D. J. Williamson, M. A. Fascione,
M. E. Webb,*
W. B. Turnbull* **9511–9514**

Efficient N-Terminal Labeling of Proteins
by Use of Sortase



Wasserspaltung

F. Lakadamyali, M. Kato, N. M. Muresan,
E. Reisner* **9515–9518**

Selective Reduction of Aqueous Protons
to Hydrogen with a Synthetic Cobaloxime
Catalyst in the Presence of Atmospheric
Oxygen



Innen-Rücktitelbild



Protonen bevorzugt: Ein Cobalt-Katalysator wurde entwickelt, der bei Raumtemperatur, in pH-neutralem Wasser und in der Gegenwart von atmosphärischem O_2 elektro- und photokatalytisch H_2 entwi-

ckelt (siehe Schema). Der Katalysator hat eine respektable Faraday'sche Ausbeute unter N_2 und unter 21 % O_2 in N_2 und kann unter homogenen und heterogenen Bedingungen eingesetzt werden.



Schnell, einfach und sicher können Tri-fluoroborate aus MF (M: z. B. K), RCO_2H und einer Borsäure in handelsüblichen Glasgeräten hergestellt werden – im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren mit korrosiven HF/MF- oder MHF_2 -Reagentien (siehe Bild; links/rechts). Die Verwendung von L-(+)-Weinsäure als Alkalimetallschwamm ist entscheidend und ermöglicht die Isolierung von RBF_3M durch eine einfache Sequenz aus Rühren, Filtrieren und Verdampfen.

Synthesemethoden

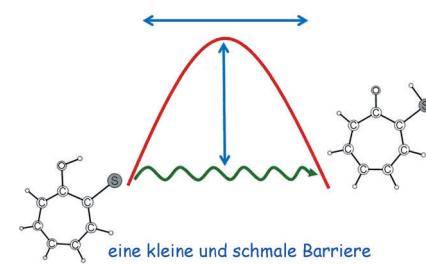


A. J. J. Lennox,
G. C. Lloyd-Jones* **9519–9522**

Preparation of Organotrifluoroborate
Salts: Precipitation-Driven Equilibrium
under Non-Etching Conditions



Erfolgreich getunnelt: Der schnelle und temperaturabhängige intramolekulare Protonentransfer in Thiotropolon erfolgt ausschließlich durch quantenmechanisches Tunneln (siehe Bild). In Tropolon ist die Tunnelbarriere dagegen kleiner und breiter, was zu niedrigeren Protonen-Transfersgeschwindigkeiten bei Temperaturen unter 240 K führt.



Quantenmechanik

D. Jose, A. Datta* **9523–9526**

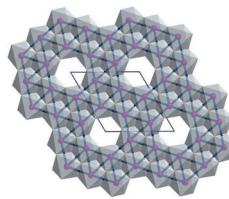
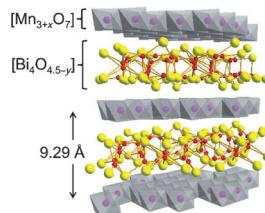
Tunneling Governs Intramolecular Proton Transfer in Thiotropolone at Room Temperature



Festkörperstrukturen

A. Aliev, M. Huvé, S. Colis, M. Colmont,
A. Dinić, O. Mentré* — 9527–9531

Two-Dimensional Antiferromagnetism in
the $[Mn_{3+x}O_7][Bi_4O_{4.5-y}]$ Compound with
a Maple-Leaf Lattice



Die modulare Verbindung $[Mn_{3+x}O_7][Bi_4O_{4.5-y}]$ enthält ein selten beobachtetes Ahornblatt-Gitter aus kantenverknüpften $Mn^{3+/4+}$ -Ionen (siehe Bild). Die Verbindung zeigt einen magnetischen Übergang

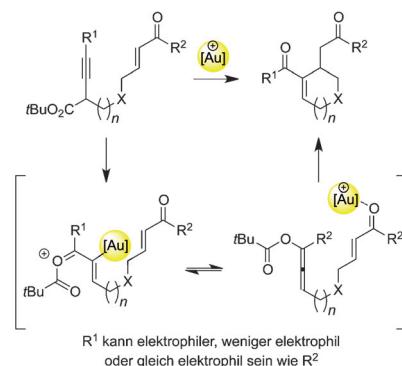
bei 210 K ohne Anzeichen einer Néel-Ordnung, was auf 2D-Antiferromagnetismus innerhalb der Gitterebenen hinweist.

Synthesemethoden

J. W. Cran,* M. E. Krafft — 9532–9536

Regioselective Cyclizations Utilizing
a Gold-Catalyzed [3,3] Propargyl Ester
Rearrangement

Oder umgekehrt? Eine neue Strategie ermöglicht die regioselektive Synthese ungesättigter Carbocyclen durch chemo-selektive Aktivierung eines zwitterionischen Rauhut-Currier-Surrogats, das durch die goldkatalysierte [3,3]-sigmatrope Umlagerung von Propargylestern entsteht. Indem die regiochemischen Verhältnisse im Propargylester umgekehrt werden, gelingt die Synthese endo- oder exocyclischer Enone.



DOI: 10.1002/ange.201206198

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 hervorrufen: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Cyclobutadien ist wegen seiner hohen Reaktivität nur schwer zu fassen. Im Jahr 1962 waren weder die Isolierung des Cyclobutadiens selbst noch die eines seiner Derivate gelungen, und Theoretiker hatten vom Versuch der Synthese dieser antiaromatischen Verbindung abgeraten. Doch mit „*der Skepsis des Experimentators gegenüber der Zuverlässigkeit von Berechnungen*“ ausgestattet, machten sich Rudolf Criegee und andere trotzdem daran, Cyclobutadien und seine Derivate herzustellen. Über seine Arbeiten zur Synthese von Tetramethylcyclobutadien berichtet Criegee nun in Heft 18; er muss allerdings mit den Worten schließen: „*Somit müssen [...] andere Wege beschritten werden, um die*

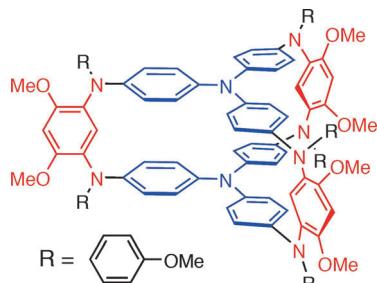
Existenz eines Cyclobutadiens nachzuweisen. Fest steht [...] allerdings, daß auch Tetramethyl-cyclobutadien – wenn es überhaupt existiert – nicht nur keine aromatenähnliche, sondern eine sehr energiereiche Verbindung sein muß.“ Die Generierung (wenngleich nicht Isolierung) von Cyclobutadien gelang Rowland Pettit 1965 dann tatsächlich, und zwar durch Zersetzung eines entsprechenden Eisenkomplexes wie Cyclobutadieneisentricarbonyl.

Und was gab's noch? Nils Wiberg stellt Thriphenylazidosilan und Diphenyldiazidosilan aus Natriumazid und den jeweiligen Chlorsilanen her, und auch Wolfgang Sundermeyer reiht sich hier

mit der Synthese von Dimethyldiazosilinan ein. Alle diese Azide erweisen sich als recht beständig. Selbstentzündlich an Luft sind hingegen die fünf neuen, vom Borchemiker Heinrich Nöth vorgestellten Triorganosilyldialkylaminoborane.

Als äußerst beständig erwiesen sich auf jeden Fall die wertvollen Beiträge, die all die genannten Persönlichkeiten im Laufe ihrer Karriere zur Chemie, nicht nur in Deutschland, geleistet haben!

Lesen Sie mehr in Heft 18/1962

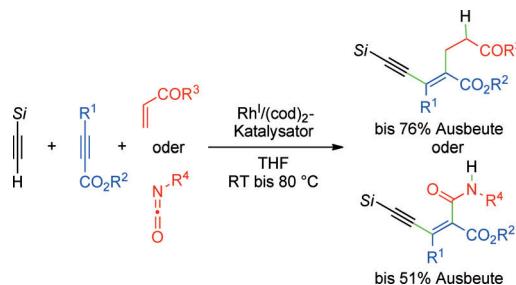


Die Redoxeigenschaften und elektronischen Strukturen polykationischer Spezies wurden anhand eines Triphenylamin (TPA)-Doppeldeckers studiert. Diese Verbindung ist stark elektronendonierend, und der Spin im Radikalkation ist über das gesamte Gerüst delokalisiert, trotz Fehlens direkter transannularer π - π -Wechselwirkungen zwischen den beiden TPA-Decks. Ungeachtet der *meta*-Phenylen-Verbrückung hat das diradikalische Dikation einen Singulettcharakter.

Radikalionen

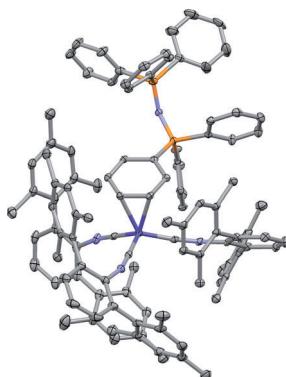
Y. Yokoyama, D. Sakamaki, A. Ito,*
K. Tanaka, M. Shiro ————— 9537–9540

A Triphenylamine Double-Decker: From a Delocalized Radical Cation to a Diradical Dication with an Excited Triplet State



Geschickte Kreuzung: Ein kationischer $\text{Rh}^1/(\text{cod})_2$ -Komplex katalysiert die chemo-, regio- und stereoselektive Titelreaktion mit elektronenarmen Alkenen zu

substituierten 1,3-Dienen. Eine analoge gekreuzte Dreikomponentenaddition mit Isocyanaten statt Alkenen wurde ebenfalls entwickelt.



Traditionsbruch: Das Kation $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{PPPh}_3]^+$ ($[\text{PPN}]^+$) bildet eine stabilisierende η^2 -Aren-Wechselwirkung mit dem koordinativ ungesättigten Tris(isocyanid)-Monoanion $[\text{Co}(\text{CNAr}^{\text{Mes}^2})_3]^-$ ($\text{Ar}^{\text{Mes}^2} = 2,6-(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{C}_6\text{H}_3$); Co violett, N hellviolet, P orange). Das resultierende Zwitterion ist eine Quelle für $[\text{Co}(\text{CNAr}^{\text{Mes}^2})_3]^-$ -Anionen für nukleophile Additionen, Kohlenstoff-Element-Bindungsaktivierungen und vielstufige Decarbonylierungen.

Mehrkomponentenreaktionen

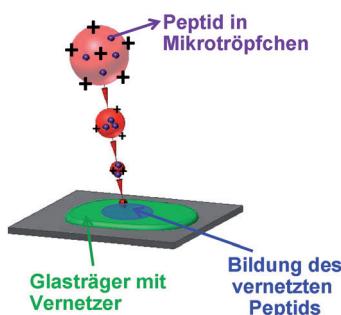
Y. Hoshino, Y. Shibata,
K. Tanaka* ————— 9541–9545

Rhodium-Catalyzed Three-Component Cross-Addition of Silylacetylenes, Alkynyl Esters, and Electron-Deficient Alkenes or Isocyanates

Metallate

A. E. Carpenter, G. W. Margulieux,
M. D. Millard, C. E. Moore,
N. Weidemann, A. L. Rheingold,
J. S. Figueroa* ————— 9546–9550

Zwitterionic Stabilization of a Reactive Cobalt Tris-Isocyanide Monoanion by Cation Coordination



Synthese mit Ionen unter Umgebungsbedingungen: Peptide werden fast augenblicklich und quantitativ vernetzt, wenn man sie als Lösung in Mikrotröpfchen auf eine Oberfläche mit dem Vernetzungsreagens sprüht (siehe Bild). Die Reaktion kann in einer offenen Laborumgebung durchgeführt werden, und auch die umgekehrte Vorgehensweise ist möglich.

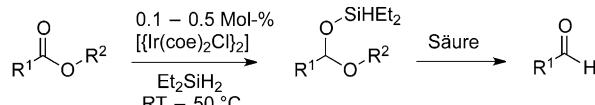
Ion-Oberfläche-Reaktionen

A. K. Badu-Tawiah, A. Li, F. P. M. Ijjuju,
R. G. Cooks* ————— 9551–9555

Peptide Cross-Linking at Ambient Surfaces by Reactions of Nanosprayed Molecular Cations

Homogene Katalyse

C. Cheng, M. Brookhart* — 9556–9558



Efficient Reduction of Esters to Aldehydes through Iridium-Catalyzed Hydrosilylation

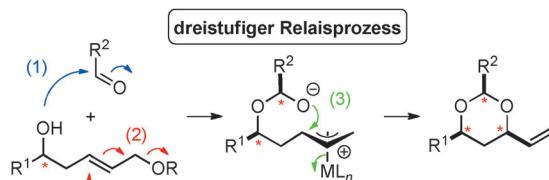
DIBALH wird übertrumpft: Eine neue Methode für die Reduktion von Estern zu Aldehyden über Silylacetal-Zwischenstufen umfasst eine einstufige Hydrosilylierung mit dem leicht verfügbaren Iridium-Komplex $[\text{Ir}(\text{coe})_2\text{Cl}]_2$ als Katalysator (siehe Schema; $\text{coe} = \text{Cycloocten}$).

Durch die geringen Katalysatormengen, milden Reaktionsbedingungen, hohen Umsätze und das breite Substratspektrum ist die Methode eine überlegene Alternative zur Esterreduktion mit DIBALH.

Dominoreaktionen

L. Wang, D. Menche* — 9559–9562

Kurze Synthese von Acetal-geschützten 1,3-syn-Diolen durch einen Tandemprozess aus Halbacetalbildung und Tsuji-Trost-Reaktion



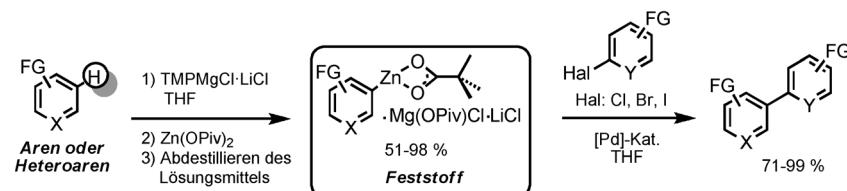
Eine neue Dominosequenz ermöglicht den schnellen Aufbau von Acetal-geschützten 1,3-syn-Diolen. Wie in einer konvergenten Synthese eines Polyolfragments aus dem Makrolid-Antibiotikum

RK-397 gezeigt, öffnet das Verfahren einen schnellen und stereoselektiven Zugang zu Diol-Motiven, die in Polyketiden vorkommen.

Organozinkreagentien

C. I. Stathakis, S. Bernhardt, V. Quint, P. Knochel* — 9563–9567

Luftstabile feste aromatische und heterocyclische Zinkreagentien durch hochselektive Metallierungen für Negishi-Kreuzkupplungen



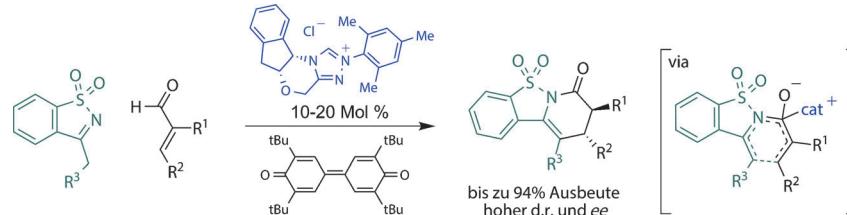
Durch dirigierte Metallierung mit TMPPMgCl-LiCl ($\text{TMP} = 2,2,6,6\text{-Tetramethylpiperidin}$) und nachfolgende Transmetallierung mit $\text{Zn}(\text{OPiv})_2$ lassen sich (Hetero)arylzinkpivalate herstellen. Bei

Entfernen des Solvens erhält man einfach handhabbare Pulver, die über 4 h an Luft einen Großteil ihrer Aktivität bewahren und exzellent in Negishi-Kreuzkupplungen reagieren.

NHC-Katalyse

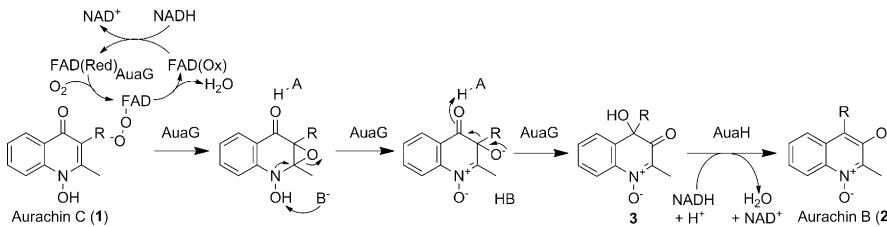
A. G. Kravina, J. Mahatthananchai, J. W. Bode* — 9568–9572

Enantioselektive NHC-katalysierte Anellierung von trisubstituierten Enalen und cyclischen *N*-Sulfonyliminen über α,β -ungesättigte Acylazolumionen



Bitte alle einsteigen! Eine neue Reaktion von Enalen und cyclischen Sulfonyliminen – als Nukleophile! – ist die erste hoch enantioselektive NHC-katalysierte Anellierung von trisubstituierten Enalen. Das

katalytisch erzeugte α,β -ungesättigte Acylazolumion geht eine Reaktion mit dem Enamintautomer des Imins über eine Aza-Claisen-Umlagerung ein.



Doppelt Aua: Die Biosynthese von Aurachinen umfasst eine ungewöhnliche Farnesylwanderung. In-vitro-Analysen des Enzymsystems zufolge katalysiert AuaG eine Sequenz aus Epoxidierung und Semipinakol-Umlagerung (siehe Schema);

dann wird von der Ketoreduktase AuaH die Rearomatisierung katalysiert. AuaGH erweist sich somit als Enzymsystem mit dualer Funktion für die Durchführung von Semipinakol-Umlagerungen.

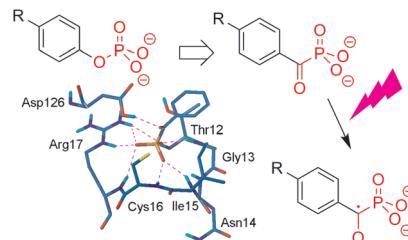
Biosynthese

Y. Katsuyama, K. Harmrolfs, D. Pistorius,
Y. Li, R. Müller* — **9573–9576**



Eine Semipinakol-Umlagerung – katalysiert durch ein Enzymsystem mit difunktioneller FAD-abhängiger Monoxygenase

Ein Lichtschalter für Phosphotyrosin erkennende Domänen: Die Bestrahlung des bioisosteren Benzoylphosphonats genügt, um die biologische Aktivität von Zielproteinen „auszuknipsen“ oder gezielt eine kovalente Markierung anzubringen (siehe Schema). Mögliche Anwendungen für photoaktive Bioisostere finden sich in der funktionellen Zellbiologie, der Bioanalytik und der Proteomforschung.



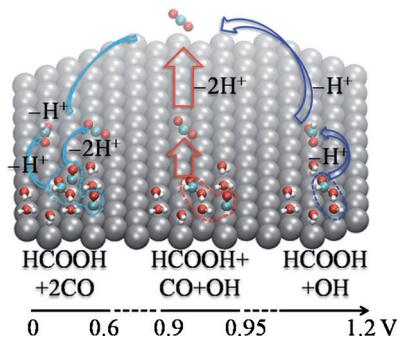
Photoaktive Bioisostere



A. Horatscheck, S. Wagner, J. Ortwein,
B. G. Kim, M. Lisurek, S. Beligny,
A. Schütz, J. Rademann* — **9577–9583**



Benzoylphosphonat-basierte, photoaktive Phosphotyrosinpeptidmimetika zur funktionellen Modulierung von Proteintyrosinphosphatasen und hochspezifischen Markierung von SH2-Domänen



Die synergistische Rolle von koadsorbiertem CO und OH zur Promotierung der HCOOH-Elektrooxidation an Pt(111) wurde untersucht, indem die Details der mechanistischen Reaktionsabläufe mithilfe der Dichtefunktionaltheorie aufgelöst wurden. Anhand abgeleiteter kinetischer Modelle konnten die Oberflächenphänomene entlang der experimentellen Cyclovoltammetriemessungen von 0.0 bis 1.2 V auf atomarer Ebene aufgelöst werden.

Elektrokatalyse

W. Gao, J. E. Mueller, Q. Jiang,
T. Jacob* — **9584–9589**



Die Rolle von koadsorbiertem CO und OH bei der Elektrooxidation von Ameisensäure auf Pt(111)



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://www angewandte de) erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://www angewandte de) oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



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



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).