

Laden Sie die **Angewandte App**
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker



Stöbern und lesen Sie in der Angewandten mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad

- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.



„... Frankreich hat eine lange Tradition der Forschung und Innovation in der Chemie, und seine chemische Industrie, die fünftgrößte der Welt, ist nach wie vor eine wichtige Säule seiner wirtschaftlichen Entwicklung ...“
Lesen Sie mehr dazu im Editorial von Alain Fuchs.

Editorial

A. Fuchs* ————— 12802 – 12803

Chemie in Frankreich – Nährboden für neue „Denkschulen“

Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

12822 – 12824



*„Chemie macht Spaß, weil neue Erkenntnisse mich beflügeln.
Mit achtzehn wollte ich entweder Mathematiker oder Chemiker werde. ...“*
Dies und mehr von und über Masahiro Miura finden Sie auf Seite 12826.

Autoren-Profil

Masahiro Miura ————— 12826

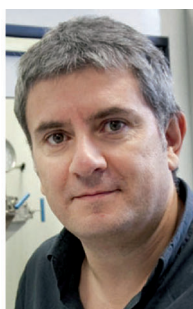
Nachrichten



N. Martín



J. M. Poblet



E. Peris



P. Ballester

2012er Preise der Real Sociedad Española de Química _____ **12827 – 12828**



J. M. Pingarrón



E. Barea



E. J. Cocinero



M. del C. G. López



S. O. Gutiérrez



A. Fürstner



M. Armand



S. Álvarez

Bücher

Isocyanide Chemistry

Valentine G. Nenajdenko

rezensiert von G. C. Tron _____ **12829**

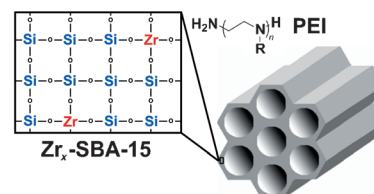
Highlights

CO₂-Abscheidung

J. P. Sculley, H.-C. Zhou* **12830 – 12832**

Verbesserung von aminhaltigen Materialien für die Gasabscheidung aus der Luft

Der Zirkoniumanteil ist eine neue Variable in den ohnehin schon sehr komplexen aminhaltigen porösen Kieselensäuresystemen für die CO₂-Abscheidung. SBA-15 mit eingebauten Zr-Ionen und Poly(ethylenimin)-Beladung wurde simuliertem Abgas (10% CO₂) und Umgebungsluft (400 ppm CO₂) ausgesetzt. Dabei zeigte das Zr-dotierte Material nicht nur eine höhere Leistungsfähigkeit als das nichtmodifizierte System, sondern auch eine verbesserte Desorptionskinetik.

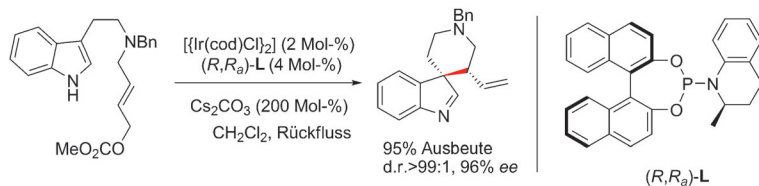


Aufsätze

Asymmetrische Katalyse

C.-X. Zhuo, W. Zhang,*
S.-L. You* 12834–12858

Katalytische asymmetrische
Desaromatisierungen



Aromaverlust: Arene können durch katalytische asymmetrische Desaromatisierung effizient in enantiomerenangereicherte, vielseitige Ringsysteme überführt werden. Bekannte Reaktionstypen sind die oxidative Desaromatisierung, Desaromatisierung durch Diels-Alder-Reaktionen,

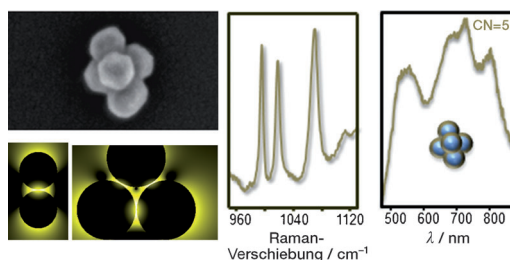
alkylierende Desaromatisierung elektronenreicher Arene, Übergangsmetallkatalysierte Desaromatisierung (siehe Beispiel) und Reaktionskaskaden mit asymmetrischer Desaromatisierung als Schlüsselschritt.

Zuschriften

Nanopartikel-Cluster

N. Pazos-Perez, C. S. Wagner,
J. M. Romo-Herrera, L. M. Liz-Marzán,
F. J. García de Abajo,* A. Wittemann,*
A. Fery,*
R. A. Alvarez-Puebla* 12860–12865

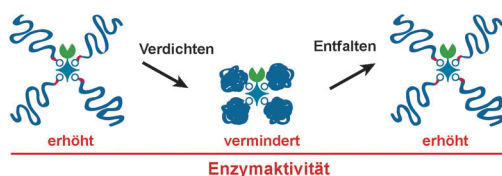
Organized Plasmonic Clusters with High
Coordination Number and Extraordinary
Enhancement in Surface-Enhanced
Raman Scattering (SERS)



Hochsymmetrische Goldnanopartikelcluster mit Koordinationszahlen (CNs) bis zu sieben wurden unter Nutzung einer Block-Copolymer-Beschichtung herge-

stellt und durch Dichtegradientenzentrifugation getrennt. Die Cluster wurden mit SEM und optischer Spektroskopie untersucht (siehe Bild).

Frontispiz



Der lange Arm des Enzyms: In riesigen DNA-Protein-Konjugaten kann ein einzelnes β -Lactamase-Enzym (grün) bis zu vier λ -phagen-DNA-Sequenzen von 48.5 kbp Länge (blau) als Arme tragen.

Die Konjugation an die langen DNA-Stränge erhöht die Aktivität des Enzyms um einen Faktor von zwei bis vier, der über Veränderungen der DNA-Struktur dynamisch moduliert werden kann.

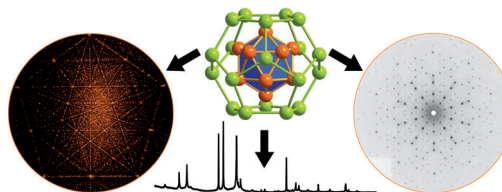
DNA-Enzym-Konjugate

S. Rudiuk, A. Venancio-Marques,
D. Baigl* 12866–12870

Enhancement and Modulation of
Enzymatic Activity through Higher-Order
Structural Changes of Giant DNA-Protein
Multibranch Conjugates

VIP Intermetallphasen

V. Smetana, Q. Lin, D. K. Pratt,
A. Kreyssig, M. Ramazanoglu,
J. D. Corbett, A. I. Goldman,
G. J. Miller* 12871 – 12874



A Sodium-Containing Quasicrystal: Using Gold To Enhance Sodium's Covalency in Intermetallic Compounds

Gold macht stabil: $\text{Na}_{13}\text{Au}_{12}\text{Ga}_{15}$, ein natriumhaltiges thermodynamisch stabiles quasikristallines Material, wurde bei einer systematischen Studie des polaren Na-Au-Ga-Intermetallsystems entdeckt. Sein Elektron/Atom-Verhältnis von 1.75

ist für Bergman-Ikosaederphasen extrem klein, doch der substanzielle Au-Anteil sorgt für eine Hume-Rothery-Stabilisierung und neuartige polar-kovalente Na-Au-Wechselwirkungen.

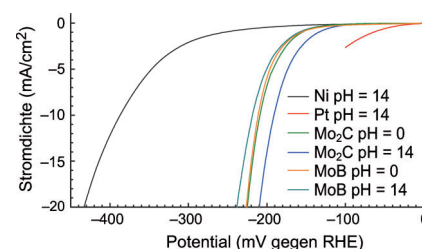
Rücktitelbild

Wasserspaltung

H. Vrubel, X. Hu* 12875 – 12878

Molybdenum Boride and Carbide Catalyze Hydrogen Evolution in both Acidic and Basic Solutions

Her mit dem H_2 ! Molybdänborid (MoB) und -carbid (Mo_2C) sind ausgezeichnete Katalysatoren für die elektrochemische Wasserstofferzeugung – bei pH 0 wie bei pH 14.



Testentwicklung

G. G. Lewis, M. J. DiTucci,
S. T. Phillips* 12879 – 12882

Quantifying Analytes in Paper-Based Microfluidic Devices Without Using External Electronic Readers



Eine Frage der Zeit: Zwei quantitative Tests erfordern nur Zeitmessungen und die Fähigkeit zu sehen bzw. zu zählen, um einen spezifischen Analyten zu quantifizieren. Die Strategien beruhen auf Änderungen in den Benetzungseigenschaften

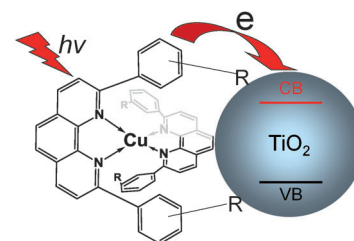
von Papier, wenn das hydrophobe Detektionsreagens **1** mit dem Analyten zu hydrophilen Produkten reagiert. Diese Änderung der Benetzungseigenschaften ermöglicht die selektive und quantitative Detektion des Analyten.

Photosensibilisatoren

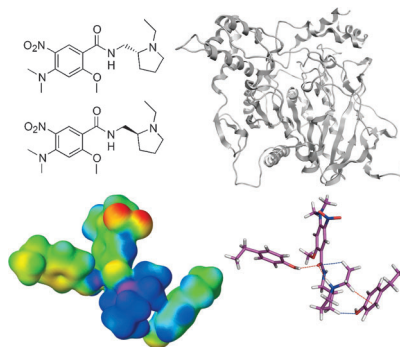
J. Huang, O. Buyukcakil, M. W. Mara,
A. Coskun, N. M. Dimitrijevic, G. Barin,
O. Kokhan, A. B. Stickrath, R. Ruppert,
D. M. Tiede, J. F. Stoddart, J.-P. Sauvage,*
L. X. Chen* 12883 – 12887

Highly Efficient Ultrafast Electron Injection from the Singlet MLCT Excited State of Copper(I) Diimine Complexes to TiO_2 Nanoparticles

Cu-Komplex als Photosensibilisator: Die Dynamik eines photoinduzierten Ladungstransfers von einem Kupfer(I)-Diimin-Komplex auf TiO_2 -Nanopartikel wurde mit einer Kombination aus mehreren zeitaufauflösenden Spektroskopiemethoden untersucht. Ein effizienter und sehr schneller Elektronentransfer aus dem MLCT-Singulettzustand resultiert aus einer Verzerrung der tetraedrischen Koordinationsumgebung und den sperrigen Gruppen an den Liganden.



Schau genau hin: Ein Paar enantiomerer Liganden hatte unerwartet ähnliche Bindungsaffinitäten für Acetylcholinesterase. Die Enantiomeren wiesen verschiedene thermodynamische Profile auf, und die Analyse der nichtkovalenten Wechselwirkungen in den Protein-Ligand-Komplexen offenbarte, dass diese Unterschiede zum Teil auf nichtklassische Wasserstoffbrücken zwischen den Liganden und aromatischen Seitenketten des Proteins zurückzuführen sind.



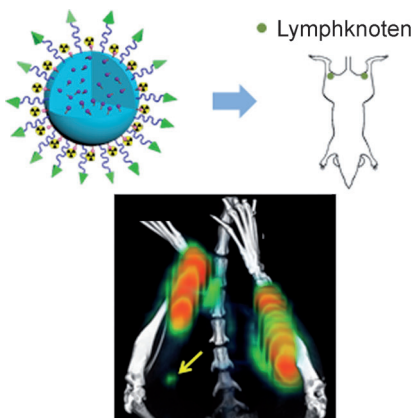
Molekulare Erkennung

L. Berg, M. S. Niemiec, W. Qian, C. D. Andersson, P. Wittung-Stafshede, F. Ekström,*
A. Linusson* 12888 – 12892

Similar but Different: Thermodynamic and Structural Characterization of a Pair of Enantiomers Binding to Acetylcholinesterase



Infrarotsichtgerät: Eine Sonde auf der Grundlage von Siliciumdioxidnanokonjugaten ermöglicht die duale Bildgebung von Lymphknoten mit sowohl PET als auch Nahinfrarotfluoreszenztechniken. 20 nm große Nanokonjugate (siehe Schema) mit einem Aptamer (grüne Dreiecke), das auf 4T1-Brustkrebszellen abzielt, erhöhten die Effizienz beim Nachweis von Wächter-Lymphknoten mit metastatischen Tumoren.



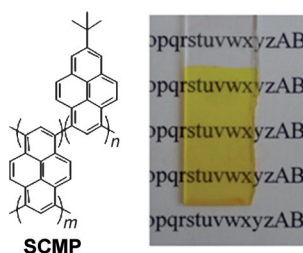
PET/NIR-Bildgebung

L. Tang, X. Yang, L. W. Dobrucki, I. Chaudhury, Q. Yin, C. Yao, S. Lezmi, W. G. Helferich,* T. M. Fan,*
J. Cheng* 12893 – 12898

Aptamer-Functionalized, Ultra-Small, Monodisperse Silica Nanoconjugates for Targeted Dual-Modal Imaging of Lymph Nodes with Metastatic Tumors



Löslich und porös: Lösliche konjugierte mikroporöse Polymere (SCMPs) können durch Synthese von diskreten hochverzweigten Molekülen hergestellt werden. Die Materialien werden aus der Lösung als dünne Filme (siehe Bild) abgeschieden, was eine Reihe von Verarbeitungsmöglichkeiten eröffnet, die für unlösliche CMP-Netzwerke nicht zugänglich sind. Lösliche konjugierte Dendrimere sind porös und geben Einblick in den strukturellen Ursprung von Mikroporosität.



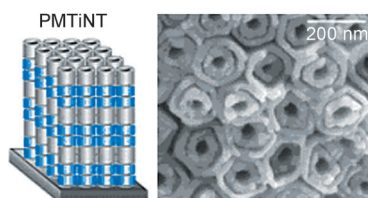
Poröse Polymere

G. Cheng, T. Hasell, A. Trewin, D. J. Adams,
A. I. Cooper* 12899 – 12903

Soluble Conjugated Microporous Polymers



Cu-Pt-Dimetallschalen auf der Oberfläche doppelwandiger TiO₂-Nanoröhren (PMTiNT) sind effiziente Photokatalysatoren für die Raumtemperatur-Umwandlung von CO₂ in leichte Kohlenwasserstoffe wie CH₄, C₂H₄ und C₂H₆. Mit dem System Cu_{0.33}-Pt_{0.67}/PMTiNT unter AM1.5-Bestrahlung gelang die Photoreduktion von verdünntem CO₂ (1 % in N₂) mit gemittelten Kohlenwasserstoffbildungsgeschwindigkeiten von 3.7 mLg⁻¹h⁻¹ oder 6.1 mmolm⁻²h⁻¹.



CO₂-Photoreduktion

X. Zhang, F. Han, B. Shi, S. Farsinezhad, G. P. Dechaine,
K. Shankar* 12904 – 12907

Photocatalytic Conversion of Diluted CO₂ into Light Hydrocarbons Using Periodically Modulated Multiwalled Nanotube Arrays



Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte Fest-Symposium

GDCh
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:



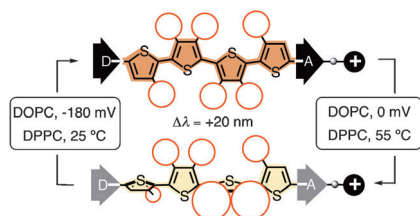
angewandte.org/symposium

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



 WILEY-VCH


GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



Hummerfärbung und die Chemie des Sehens lieferten Inspiration für Fluoreszenzsonden, die auf Membranpotential, Fluidität und Spannung reagieren. Entplanarisierung durch Erhöhung des sterischen Anspruchs entlang des Gerüsts (rote Kreise) und Fluorophorpolarisierung durch endständige Donoren (D) und Akzeptoren (A) sowie Ladung (+) werden gekoppelt, um solche Sonden zu erhalten, wie Studien mit unilamellaren Vesikeln aus Phospholipiden (DOPC, DPPC) zeigen.

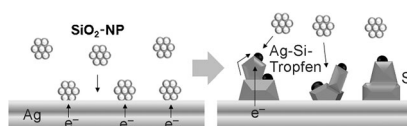
Fluoreszenzsonden

A. Fin, A. Vargas Jentzsch, N. Sakai, S. Matile* — 12908–12911

Oligothiophene Amphiphiles as Planarizable and Polarizable Fluorescent Membrane Probes



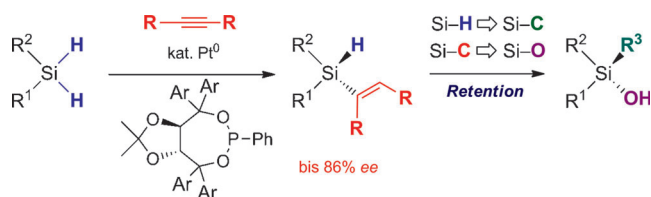
Silicium für Solarzellen: Relativ reines, polykristallines und photoaktives Silicium wurde direkt aus Quarznanopartikeln (NP) durch Elektroabscheidung auf einer Silberelektrode in geschmolzenem CaCl_2 erhalten (siehe Bild). Dieser Prozess basiert auf der Bildung einer Silber-Silicium-Legierung und der Reduktion von Quarz zu Silicium. Das abgeschiedene Silicium zeigt bei photoelektrochemischen Messungen ein p-artiges Verhalten.



Elektrochemie

S. K. Cho, F.-R. F. Fan, A. J. Bard* — 12912–12916

Electrodeposition of Crystalline and Photoactive Silicon Directly from Silicon Dioxide Nanoparticles in Molten CaCl_2



Chirale Silane

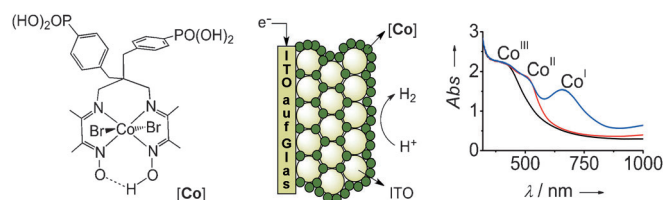
K. Igawa, D. Yoshihiro, N. Ichikawa, N. Kokan, K. Tomooka* — 12917–12920

Catalytic Enantioselective Synthesis of Alkenylhydrosilanes



Asymmetrische Silane: Eine Synthese von nichtracemischen Alkenylhydrosilanen wurde entwickelt, die auf der Desymmetrisierung eines Dihydrosilans durch Alkenylierung mit einem Alkin in Gegenwart eines asymmetrischen Katalysators

beruht. Das Produkt kann durch stereoselektive Umsetzung seiner Hydrid- und/oder Alkenyl-Einheit in andere funktionalisierte nichtracemische Silane umgewandelt werden.



Ein optisch transparenter mesoporöser ITO-Film wurde mit dem neuartigen Cobaltkatalysator [Co] für die Elektroreduktion wässriger Protonen derivatisiert. An der Hybridelektrode wurde in wässriger Elektrolytlösung bei pH 7 mit

hoher Stromdichte elektrochemisch H_2 entwickelt. Nach spektroelektrochemischen Untersuchungen bleibt der immobilisierte molekulare Katalysator beim Anlegen eines niedrigen Potentials an der Elektrode intakt.

Hybridmaterialien

N. M. Muresan, J. Willkomm, D. Mersch, Y. Vaynzof, E. Reisner* — 12921–12925

Immobilization of a Molecular Cobaloxime Catalyst for Hydrogen Evolution on a Mesoporous Metal Oxide Electrode



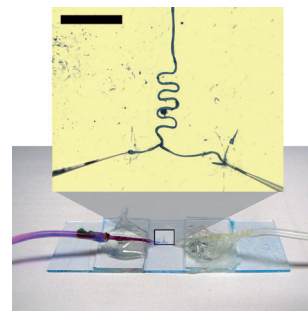
Polyoxometallate

G. J. T. Cooper, R. W. Bowman,
E. P. Magennis, F. Fernandez-Trillo,
C. Alexander, M. J. Padgett,*
L. Cronin* ————— 12926 – 12930



Directed Assembly of Inorganic
Polyoxometalate-based Micrometer-Scale
Tubular Architectures by Using Optical
Control

Laserinduzierte Strömungsmuster dienen dazu, die Selbstorganisation gelöster anorganischer Polyoxometallatcluster in robuste, hohle röhrenförmige Netzwerke und Mikromaterialien zu steuern, und zwar in Echtzeit (siehe Bild; Maßstab: 500 μm). Die erhaltenen hohlen Materialien können für die Entwicklung von Funktionseinheiten genutzt werden, in denen die selbstorganisierten Röhren als mikroskopische Strömungskanäle fungieren.



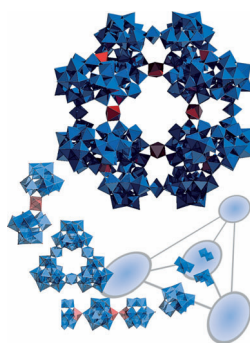
Titelbild

Polyoxometallate

A. R. de la Oliva, V. Sans, H. N. Miras,
J. Yan, H. Zang, C. J. Richmond,
D.-L. Long, L. Cronin* — 12931 – 12934



Assembly of a Gigantic Polyoxometalate
Cluster $\{\text{W}_{200}\text{Co}_8\text{O}_{660}\}$ in a Networked
Reactor System



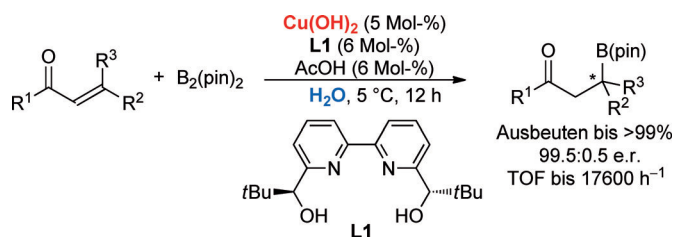
Ein Riesensprung: Erstmals wurde ein vernetztes Reaktorsystem für die Entdeckung und Synthese von Polyoxometallaten, einschließlich dem riesigen Titelsystem (siehe Bild; Co rot, W blau), genutzt. Das System besteht aus drei als Dreieck angeordneten Reaktoren und einem zentralen dreifach verknüpften Reaktor. Es wurde für das Screening mehrfacher Eintopfreaktionen und von Reaktionsvariablen für die automatisierte Synthese von Polyoxometallaten genutzt.

Asymmetrische Katalyse

S. Kobayashi,* P. Xu, T. Endo, M. Ueno,
T. Kitanosono ————— 12935 – 12938



Chiral Copper(II)-Catalyzed
Enantioselective Boron Conjugate
Additions to α,β -Unsaturated Carbonyl
Compounds in Water



Kupfer bringt Bor ins Spiel: Die enantioselective 1,4-Addition eines Diborreagens an α,β -ungesättigte Verbindungen in Wasser verläuft glatt in Gegenwart katalytischer Mengen an $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und eines

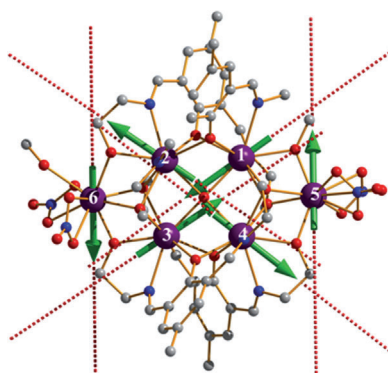
chiralen 2,2'-Bipyridin-Liganden. Cyclische und acyclische α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen, β,β -disubstituierte Enone, α,β -ungesättigte Ester und Amide sowie ein Nitril wurden umgesetzt.

Einzelmolekülmagnete

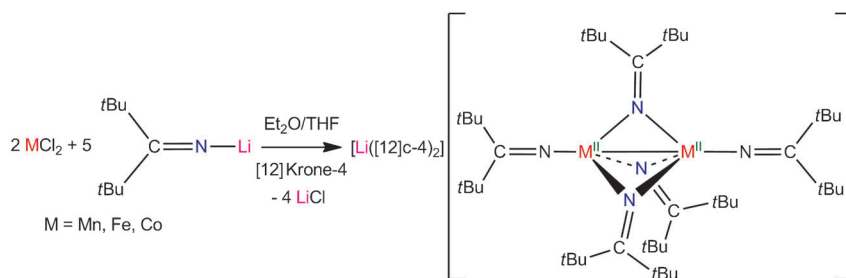
S. Y. Lin, W. Wernsdorfer, L. Ungur,
A. K. Powell, Y. N. Guo, J. Tang,* L. Zhao,
L. F. Chibotaru,*
H. J. Zhang* ————— 12939 – 12943



Coupling Dy_3 Triangles to Maximize the
Toroidal Moment



Eine sechskernige Dysprosium(III)-Verbindung aus zwei Dy_3 -Dreieckseinheiten mit gegenüberliegenden Kanten (Dy violett, C grau, N blau, O rot) behält ihren nichtmagnetischen Grundzustand bei und verhält sich wie ein Einzelmolekülmagnet. Diese Struktur und starke Kopplungen über das $\mu_4\text{-O}^{2-}$ -Ion stabilisieren eine ähnliche Anordnung von Toroidmomenten im Grundzustand, wodurch das Toroidmoment des Komplexes maximiert wird.



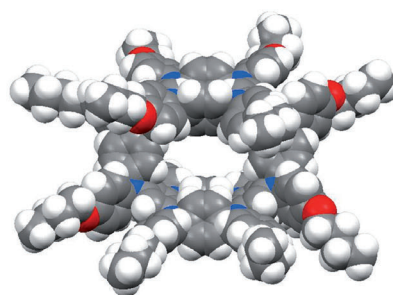
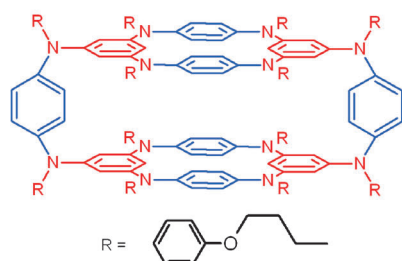
Metallketimide

R. A. Lewis, S. Morochnik, A. Chapovetsky, G. Wu, T. W. Hayton* — 12944–12947

Synthesis and Characterization of $[\text{M}_2(\text{N=CtBu}_2)_5]^-$ (M = Mn, Fe, Co): Metal Ketimide Complexes with Strong Metal–Metal Interactions

Hilfreiche Unterstützung: Die Zugabe von 2.5 Äquiv. $\text{Li(N=CtBu}_2\text{)}$ zu MCl_2 (M = Mn, Fe, Co) und der anschließende Zusatz von [12]Krone-4 führen zur Bildung von $[\text{Li}([12]\text{Krone-4})_2][\text{M}_2(\text{N=CtBu}_2)_5]$ in guten Ausbeuten. Diese Komplexe weisen kleine

M–M–Abstände und eine starke magnetische Wechselwirkung zwischen den Metallzentren auf, was belegt, dass Ketimide geeignete Hilfsliganden für den Aufbau von Metall–Metall-Bindungen sind.



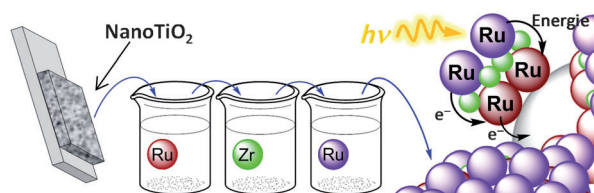
Cyclophane

D. Sakamaki, A. Ito,* K. Furukawa, T. Kato, M. Shiro, K. Tanaka* — 12948–12953

A Polymacrocycle with a Pseudobeltane Motif: Towards a Cylindrical Multispin System

Molekularer Scheibenwischer: Das abgebildete polymakrocyclische Oligoarylamin kann mehrere Redoxstufen einnehmen. Die Pseudo-Beltan-Struktur mit *para*-Phenylendiamin-Brücken verleiht seinem

Radikalkation die Fähigkeit, zwischen zwei seitlich verschobenen Strukturen zu wechseln. Die Tetraazacyclophan-Einheiten sind dagegen starre Komponenten des Polymakrocyclus.



Einfache Organisation: Die schichtweise Ablagerung funktionalisierter Farbstoffe/Katalysatoren auf der Oberfläche nanokristalliner Oxide, bei der Phosphonat- und Carboxylatgruppen sowie Zr^{IV} als Brückenionen eingesetzt werden, ist eine

vielseitige Methode mit beträchtlicher Flexibilität. Die resultierenden Doppelschichtstrukturen zeichnen sich durch einen schnellen Energie- und Elektronentransport zwischen den Schichten aus (siehe Bild).

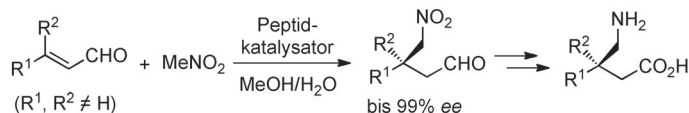
Elektronentransport

K. Hanson, D. A. Torelli, A. K. Vannucci, M. K. Brennaman, H. Luo, L. Alibabaei, W. Song, D. L. Ashford, M. R. Norris, C. R. K. Glasson, J. J. Concepcion, T. J. Meyer* — 12954–12957

Self-Assembled Bilayer Films of Ruthenium(II)/Polypyridyl Complexes through Layer-by-Layer Deposition on Nanostructured Metal Oxides

Peptidkatalyse

K. Akagawa, K. Kudo* — 12958 – 12961



Peptidkatalysator = Pro-D-Pro-Aib-(Trp)₂-(Leu)₆-OH



Construction of an All-Carbon Quaternary Stereocenter by the Peptide-Catalyzed Asymmetric Michael Addition of Nitromethane to β -Disubstituted α,β -Unsaturated Aldehydes

Michael mit Pep: Eine asymmetrische Michael-Addition von Nitromethan an β -disubstituierte α,β -ungesättigte Aldehyde wurde in Gegenwart eines harzgebundenen Peptidkatalysators ausgeführt.

Während niedermolekulare Katalysatoren nur geringe Ausbeuten ergaben, verlief die peptidvermittelte Reaktion in wässrigem Medium effektiv und hoch enantioselektiv.

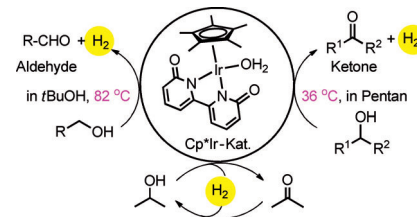
Dehydrierung

R. Kawahara, K. Fujita,*
R. Yamaguchi* — 12962 – 12966



Cooperative Catalysis by Iridium Complexes with a Bipyridonate Ligand: Versatile Dehydrogenative Oxidation of Alcohols and Reversible Dehydrogenation–Hydrogenation between 2-Propanol and Acetone

Im Rückwärtsgang: Ein effizientes und vielseitiges katalytisches System für die dehydrierende Oxidation von Alkoholen unter äußerst milden Bedingungen basiert auf einem Cp^*Ir -Katalysator mit Bipyridonat-Liganden (siehe Schema, Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl). Reversible und wiederholbare Transformationen zwischen 2-Propanol und Aceton wurden durch katalytische Dehydrierung/Hydrierung erreicht.

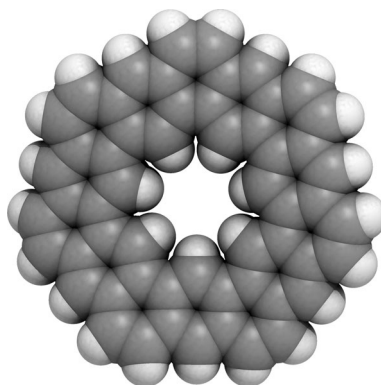


Kekulen

B. Kumar, R. L. Viboh, M. C. Bonifacio,
W. B. Thompson, J. C. Buttrick,
B. C. Westlake, M.-S. Kim, R. W. Zoellner,
S. A. Varganov, P. Mörschel, J. Teteruk,
M. U. Schmidt,
B. T. King* — 12967 – 12972



Septulene: The Heptagonal Homologue of Kekulene



Über sieben Stufen musst Du gehen: Septulene (siehe Struktur), das sieben-eckige Homologe von Kekulene, wurde in sieben Stufen durch Ringschlussmetathese synthetisiert. Trotz der sieben-zähligen Symmetrie und der daraus resultierenden nichtalternierenden Struktur ähneln seine spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften stark denen von Kekulene. Die Sesselkonformation im Kristall ist eine Folge von Packungseffekten.

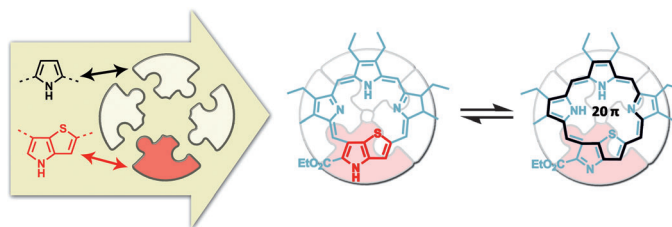
Innen-Rücktitelbild

Porphyrinoide

Y. Chang, H. Chen, Z. Zhou, Y. Zhang,
C. Schütt, R. Herges,
Z. Shen* — 12973 – 12977

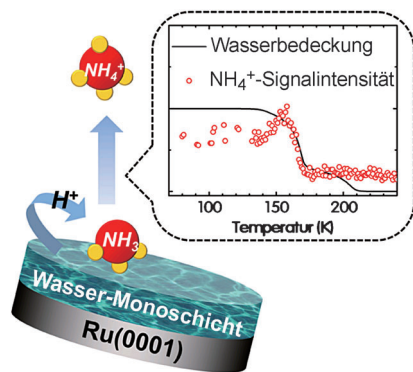


A 20 π -Electron Heteroporphyrin Containing a Thienopyrrole Unit



Ein Heteroporphyrin mit einer Thienopyrrol-Einheit wurde hergestellt, dessen nichtaromatischer Charakter klar durch UV/Vis-Absorption, ^1H -NMR-Spektroskopie und theoretische Studien nachgewiesen wurde.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass das Molekül eine ebene Konformation einnimmt, in der die äußeren C-C-Bindungsängen des Makrocyclen deutlich abwechseln.

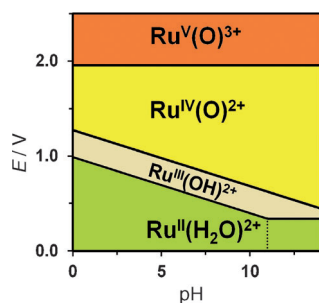


Saures Wasser: Die erste Wasser-Monoschicht auf einer Ru(0001)-Oberfläche ist im Vergleich zu den anderen Schichten ungewöhnlich sauer. Dies wurde durch IR- und massenspektrometrische Untersuchungen der Wasserschicht mit Ammoniak als Sonde für den Säuregrad der Oberfläche gemessen. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Säure-Base-Chemie an Wasser-Metall-Grenzschichten anders ist als in wässrigen Lösungen.

Wasser-Feststoff-Grenzschichten

Y. Kim, E.-s. Moon, S. Shin, H. Kang* 12978 – 12981

Acidic Water Monolayer on Ruthenium(0001)

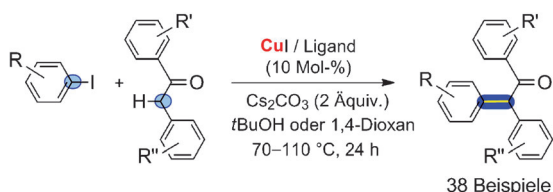


Es geht auch genauer! Die neuen Dichtefunktionale M11-L und M11 sowie das SMD-Solvatationsmodell wurden verwendet, um für zwei Ruthenium-basierte Wasseroxidationskatalysatoren und ihre Derivate die Reduktionspotential-pH-Diagramme aufzustellen (siehe Beispiel). Die beobachtete verbesserte Genauigkeit eröffnet neue Perspektiven für die Anwendung der Theorie im Design von Übergangsmetallkatalysatoren.

Computergestützte Elektrochemie

A. V. Marenich, A. Majumdar, M. Lenz, C. J. Cramer,* D. G. Truhlar* 12982 – 12986

Construction of Pourbaix Diagrams for Ruthenium-Based Water-Oxidation Catalysts by Density Functional Theory



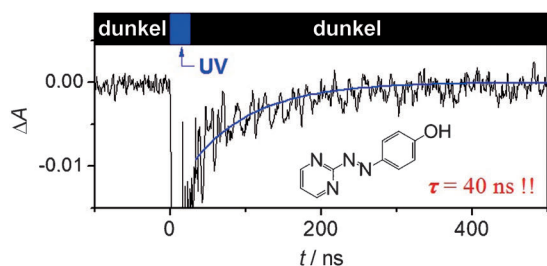
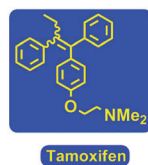
Ohne Aktivierung: Die erste effiziente direkte α -Arylierung einer nichtaktivierten oder ungeschützten Familie enolisierbarer Ketone mit einfachen Aryliodiden beruht auf einem Kupferkatalysator. Die Methode

ermöglicht eine leichte und kurze Synthese von Tamoxifen, dem am häufigsten zur Behandlung von Brustkrebs verabreichten Wirkstoff. R, R', R'' = elektro-nenschiebende oder -ziehende Gruppen.

Synthesemethoden

G. Danoun, A. Tlili, F. Monnier, M. Taillefer* 12987 – 12991

Direct Copper-Catalyzed α -Arylation of Benzyl Phenyl Ketones with Aryl Iodides: Route towards Tamoxifen



Geschwindigkeit ist alles: Damit ein Azofarbstoff für die Echtzeit-Datenübermittlung geeignet ist, muss er nach Photoisomerisierung in seine metastabile *cis*-Form eine schnelle thermische Isomerisierung zurück zur *trans*-Form eingehen.

Das gezeigte Azopyrimidin hat eine Relaxationszeit τ von nur 40 ns unter physiologischen Bedingungen und ist hoch biokompatibel, wie durch das Wachstum von *Escherichia coli* in seiner Gegenwart belegt wird (siehe Bild).



E. coli

Schnelle Photoschalter

J. Garcia-Amorós, M. Díaz-Lobo, S. Nonell, D. Velasco* 12992 – 12995

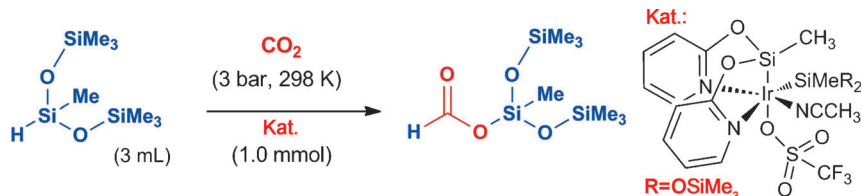
Fastest Thermal Isomerization of an Azobenzene for Nanosecond Photoswitching Applications under Physiological Conditions

CO₂-Hydrosilylierung

R. Lalrempuia, M. Iglesias, V. Polo,
P. J. Sanz Miguel,
F. J. Fernández-Alvarez,*
J. J. Pérez-Torrente,
L. A. Oro* — 12996 – 12999



Effective Fixation of CO₂ by Iridium-Catalyzed Hydrosilylation



CO₂ als Rohstoff: Ein luft- und feuchtigkeitsstabiler Iridium(III)-Katalysator vermittelt die Hydrosilylierung von CO₂. Diese Reaktion verläuft effizient unter milden Bedingungen, höchstwahrschein-

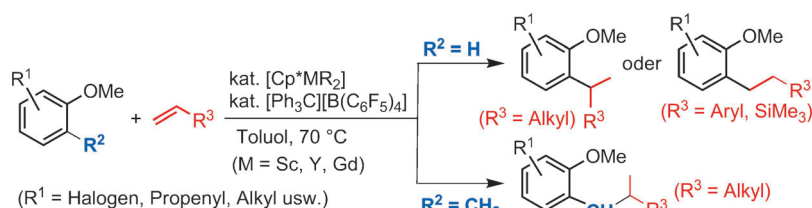
lich über einen Außensphären-Mechanismus, wie theoretische Rechnungen andeuten, und führt hochselektiv zu Silylformiat.

C-H-Alkylierung

J. Oyamada, Z. Hou* — 13000 – 13004



Regioselective C–H Alkylation of Anisoles with Olefins Catalyzed by Cationic Half-Sandwich Rare Earth Alkyl Complexes



Aus Halbsandwich-förmigen Dialkyl-seltenerdmetallkomplexen und [Ph₃C]-[B(C₆F₅)₄] erhaltene kationische Alkylseltenerdmetallspezies sind Katalysatoren für die regioselective C-H-Alkylierung von

Anisolen mit Alkenen. Die Reaktion liefert je nach Substrat *ortho*-monoalkylierte Derivate oder Produkte, die an der Benzylposition substituiert sind.

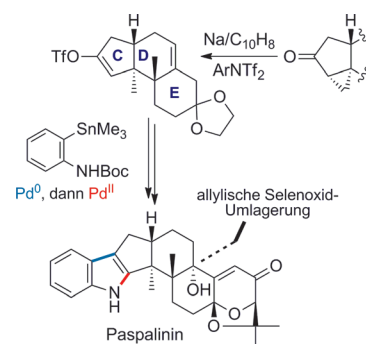
Naturstoffsynthese

M. Enomoto, A. Morita,
S. Kuwahara* — 13005 – 13008



Total Synthesis of the Tremorgenic Indole Diterpene Paspalinine

Kurz und stereoselektiv: Die Einführung eines Indolrings in zwei Stufen mit hoher Ausbeute über eine Stille-Kreuzkupplung und eine Pd^{II}-vermittelte oxidative Heterocyclisierung wurde in der Totalsynthese von Paspalinin genutzt. Das *trans-anti-trans*-annelierte CDE-Ringsystem des heptacyclischen Naturstoffes wurde hochstereoselektiv nach hydroxydritierter Cyclopropanierung und allylischer Selenoxid-Umlagerung erhalten.

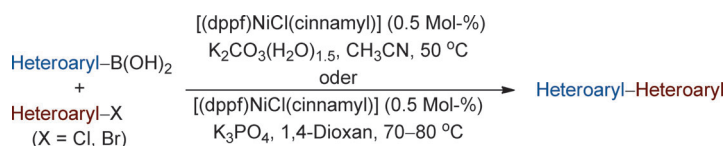


Heterobiaryl-Kreuzkupplung

S. Ge, J. F. Hartwig* — 13009 – 13013

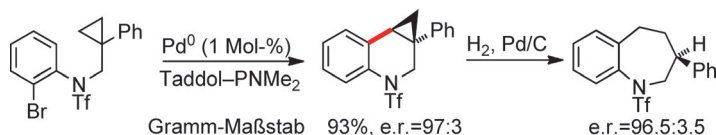


Highly Reactive, Single-Component Nickel Catalyst Precursor for Suzuki–Miyaura Cross-Coupling of Heteroaryl Boronic Acids with Heteroaryl Halides



Vielseitig: Die Kupplung zahlreicher Stickstoff- und Schwefel-Heteroarylhalogenide mit fünfgliedrigen Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Heteroarenboronsäuren gelingt in hohen Ausbeuten mit nur 0.5 Mol-% des Ein-Komponenten-

Nickelpräkatalysators [(dppf)NiCl(cinnamyl)] (dppf = 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen). Die Reaktion ist mit funktionellen Gruppen gut verträglich und lässt sich im großen Maßstab ohne Handschuhkasten durchführen.



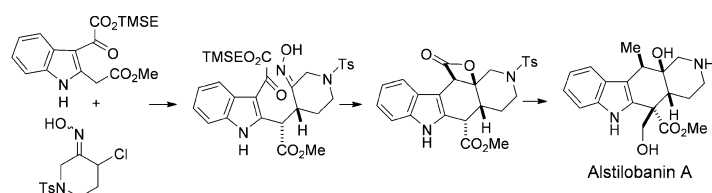
Aktiviert: Die Titelreaktion verläuft mit 1 Mol-% Palladium sehr effizient und gibt Tetrahydrochinoline mit exzellenter Enantioselektivität (siehe Schema). Der die Enantioselektivität bestimmende konzentrierte Metallierungs-Deprotonierungs-

Schritt geschieht über einen seltenen siebengliedrigen Palladacyclus. Cyclopropyl-substituierte Tetrahydrochinoline können regio- und enantioselektiv zu chiralen Tetrahydrobenzazepinen reduziert werden.

C-H-Aktivierung

T. Saget, N. Cramer* — 13014–13017

Palladium(0)-Catalyzed Enantioselective C–H Arylation of Cyclopropanes: Efficient Access to Functionalized Tetrahydroquinolines



Das tetracyclische Monoterpen-Alkaloid Alistilobanin A wurde in racemischer Form erhalten. Wichtige Stufen seiner Totalsynthese sind eine neuartige konjugierte Addition eines Esterenolats an ein Nitro-

soalken sowie eine intramolekulare formale [2+2]-Cycloaddition zur Bildung eines β -Lactons für die *cis*-verknüpfte 2-Azadecalin-Einheit des Alkaloids. TMSE = Trimethylsilylethoxy, Ts = 4-Toluolsulfonyl.

Naturstoffsynthese

Y. Feng, M. M. Majireck, S. M. Weinreb* — 13018–13021

Total Synthesis of the Unusual Monoterpenoid Indole Alkaloid (\pm)-Alistilobanin A



DOI: 10.1002/ange.201209091

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.

Anlässlich des hundertjährigen Bestehens der „Farbwerke Hoechst AG. (vormals Meister Lucius & Brüning)“ am 11. Januar 1963 setzte sich Heft 24/1962 fast ausschließlich aus Beiträgen von Mitarbeitern der Firma zusammen. Die Aufsätze geben einen Einblick in die anwendungsorientierte industrielle Forschung der damaligen Zeit.

So finden sich in diesem Heft Aufsätze zu Reaktiv- und Polykondensationsfarbstoffen. Reaktivfarbstoffe besitzen Vinylsulfonylgruppen, die kovalente Bindungen mit Amino- oder Hydroxygruppen hochmolekularer Naturstoffe

wie Wolle und Cellulose eingehen. Polykondensationsfarbstoffe dagegen enthalten solubilisierende Gruppen wie Thiosulfate und lassen sich in Gegenwart von Kondensationsmitteln auf Cellulose zu höhermolekularen unlöslichen Farbstoffen polykondensieren. Obwohl die mit der letzteren Farbstoffklasse erzielten Färbungen als „besonders echt“ beschrieben wurden, sind heute fast nur noch Farbstoffe aus der ersten Klasse in Verwendung (z.B. Remazol).

Ein weiterer Aufsatz in Heft 24/1962 behandelt die Ester von 2,6-Dinitro-*sec*-butylphenol (DNBP, auch Dinoseb)

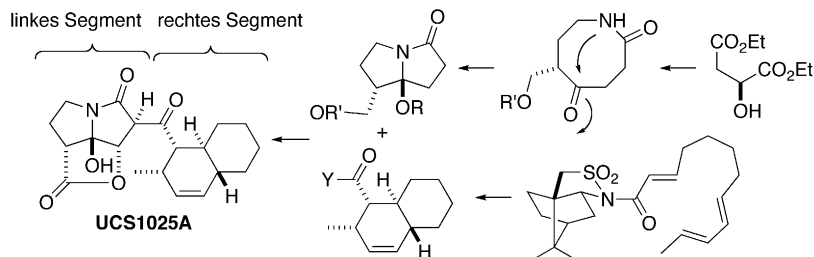
als Pflanzenschutzmittel. Der Dimethylacrylsäureester von DNBP wurde damals als wenig giftig für Warmblüter und für Bienen ungefährlich eingestuft. Nachdem ein dänisches Containerschiff bei einer Havarie 200-Liter-Fässer mit DNBP in der Nordsee verlor, wurde die Substanz 1986 in Amerika von der Environmental Protection Agency verboten. Heute weiß man, dass DNBP Geburtsfehler sowie Sterilität bei Männern verursacht, weshalb es in vielen Ländern nicht mehr zugelassen ist.

Naturstoffe

K. Uchida, T. Ogawa, Y. Yasuda,
H. Mimura, T. Fujimoto, T. Fukuyama,
T. Wakimoto, T. Asakawa, Y. Hamashima,
T. Kan* — 13022 – 13025



Stereocontrolled Total Synthesis of
(+)-UCS1025A



Alles im Griff: Eine stereokontrollierte Totalsynthese des Telomerasehemmers (+)-UCS1025A wird vorgestellt. Schlüsselschritte sind eine intramolekulare Diels-Alder-Reaktion, eine Tandemse-

quenz aus Staudinger- und Aza-Wittig-Reaktion und die stereoselektive Einführung der Halbaminal-Einheit unter Beteiligung einer Nachbargruppe.

Gemischte Oxidkatalysatoren

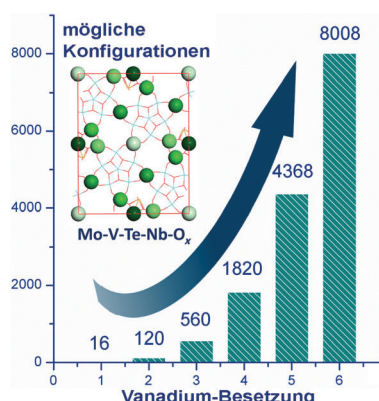
G. Fu, X. Xu, P. Sautet* — 13026 – 13030



Vanadium Distribution in Four-Component Mo-V-Te-Nb Mixed-Oxide Catalysts from First Principles: How to Explore the Numerous Configurations?



Innentitelbild



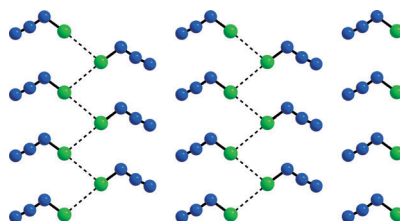
Die Vanadium-Besetzung (im Bild grün skaliert) und die Wahrscheinlichkeit von V-V-Paaren in einem gemischten Mo-V-Te-Nb-Oxid wurden aus dem gewichteten Mittelwert aller (bis zu 8000) möglichen Konfigurationen auf der Basis mit DFT abgeschätzter Energien bestimmt. Dieses schnelle Verfahren bietet Einblick in den Ursprung der katalytischen Aktivität solcher Festkörper.

Halogenazide

B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz,*
G. Jansen — 13031 – 13035



Festkörperstrukturvergleich der Halogenazide XN_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)



Empfindliche Kristalle: ClN_3 bildet im festen Zustand eine Polymerstruktur mit Interhalogenwechselwirkungen (siehe Bild; N blau, Cl grün), wie sie in der Festkörperstruktur des elementaren Halogens beobachtet wird.

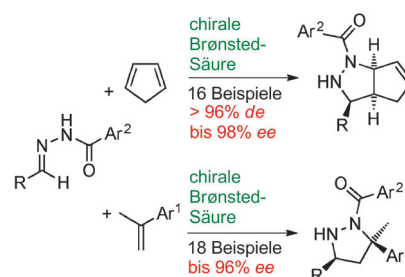
Organokatalyse

M. Rueping,* M. S. Maji, H. B. Küçük,
I. Atodiresei — 13036 – 13040



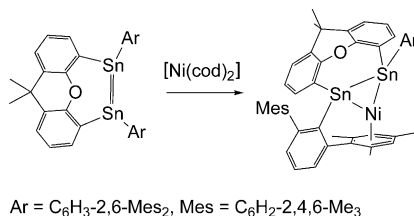
Asymmetrische Brønsted-Säure-katalysierte Cycloadditionen – effiziente enantioselektive Synthese von Pyrazolidinen, Pyrazolinen und 1,3-Diaminen aus *N*-Acylhydrazonen und Alkenen

Eine allgemeine, metallfreie, hoch enantioselektive Brønsted-Säure-katalysierte [3+2]-Cycloaddition von Hydrazonen mit Alkenen wurde entwickelt, die zu nützlichen Pyrazolidin-Derivaten führt (siehe Schema). Die erhaltenen optisch aktiven Pyrazolidine können auf vielfältige Weise chemisch modifiziert werden, was unter anderem die enantioselektive Synthese wichtiger 1,3-Diamine ermöglicht.



η^2 -Koordination an eine Sn-Sn-Bindung:

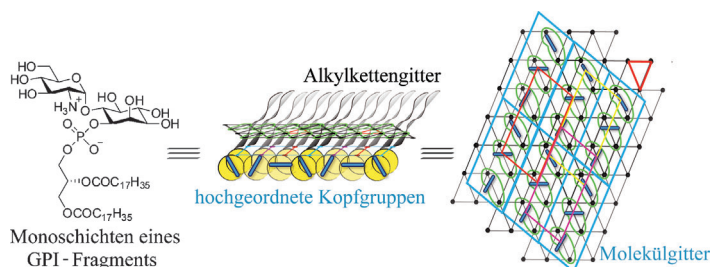
Ein intramolekulares Distannen wurde direkt unter Verwendung von 4,5-Dilithio-9,9-dimethylxanthen synthetisiert und bildet bei der Reaktion mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ einen neuartigen Ni^0 -Komplex mit einem Sn_2Ni -Dreieck (siehe Schema; cod = 1,5-Cyclooctadienyl).



Distannen-Nickel-Komplex

J. Henning,
L. Wesemann* 13041 – 13045

η^2 -Koordinerendes Distannen – ein neuartiger Nickel(0)-Komplex



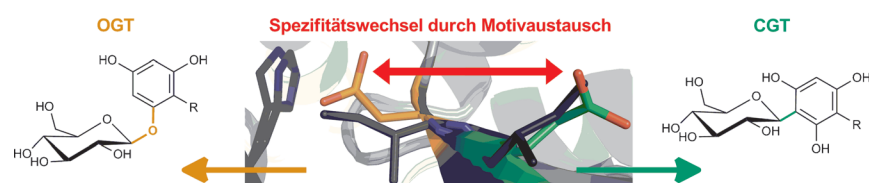
Köpfe und Ketten: GPI-Glycolipid-Monoschichten an der Grenzfläche Luft/Flüssigkeit sind durch eine Ordnung ganzer Moleküle, wie mit GIXD beobachtet, charakterisiert. Starke Wasserstoffbrücken vermitteln die Ordnung der Kopfgruppen,

die zur Bildung eines Übergitters führt. Diese Kräfte sind sehr wahrscheinlich der Schlüssel für die Wechselwirkungen von GPI-verankerten Proteinen und/oder GPIs in Zellmembranen.

Glycophospholipid-Monoschichten

C. Stefaniu,* I. Vilotijevic, M. Santer,
D. Varón Silva, G. Brezesinski,
P. H. Seeberger* 13046 – 13050

Subgelphasenstruktur in Monoschichten von Glycosylphosphatidylinositol-Glycolipiden



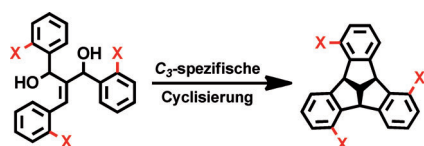
Einblicke in den Mechanismus des enzymatischen C-Glykosyltransfers: Unterschiedliche Motive im aktiven Zentrum pflanzlicher Glukosyltransferasen der Familie GT-1 scheinen die C- oder O-Glykosylierung von phenolischen Akzeptoren wie Phloretin zu bewirken. Ein Motivaus-

tausch ermöglichte ein wechselseitiges Schalten zwischen C- und O-Glykosyltransferase-Aktivität. Ein plausibler Mechanismus des enzymatischen C-Glykosyltransfers ist die direkte nukleophile Substitution am anomeren Kohlenstoffatom.

Enzymmechanismen

A. Gutmann,
B. Nidetzky* 13051 – 13056

Ein Motiv im aktiven Zentrum fungiert als Schalter zwischen O- und C-Glykosyltransferase-Aktivität



Schalen bauen: Eine neue Synthese des schalenförmigen Kohlenwasserstoffs Tribenzotriquinacen wird vorgestellt (siehe Schema). Das Syntheschema ermöglicht den einfachen Zugang zu ortho-funktionalisierten und C_3 -chiralen Derivaten, die für die supramolekulare Chemie und asymmetrische Katalyse von Interesse sind.

Schalenförmige Moleküle

G. Markopoulos, L. Henneicke, J. Shen,
Y. Okamoto, P. G. Jones,
H. Hopf* 13057 – 13060

Tribenzotriquinacene: eine vielseitige Synthese und C_3 -chirale Plattformen

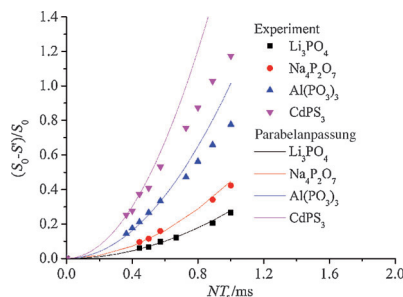


NMR-Spektroskopie

J. Ren, H. Eckert* — 13061 – 13065



Eine homonukleare Rotationsecho-Doppelresonanzmethode zur Messung aufgelöster Abstandsverteilungen in $I = 1/2$ -Spinpaaren, -Spinclustern und -Vielspinsystemen



Auf der Anregung von Doppelquantenkohärenzen mit einer POST-C7-Pulssequenz beruht die im Titel bezeichnete Festkörper-NMR-Methode zur Wiedereinkopplung der homonuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Ähnlich wie bei der heteronuklearen Rotationsecho-Doppelresonanz (REDOR)-Methode liefert das Differenzsignal bei kurzen Evolutionszeiten spektroskopisch aufgelöste mittlere quadrierte Dipolkopplungskonstanten.

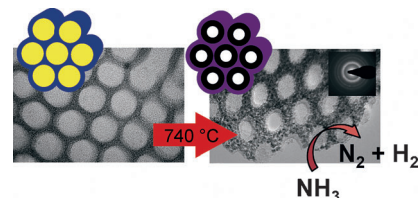
Geordnete Carbide

T. Lunkenbein, D. Rosenthal, T. Otremba, F. Girgsdies, Z. Li, H. Sai, C. Bojer, G. Auffermann, U. Wiesner, J. Breu* — 13066 – 13070



Über die Zugänglichkeit zu geordneten porösen Molybdänoxycarbide/Kohlenstoff-Nanokompositen

Ein direkter Zugang zu hexagonal geordneten mesoporösen Molybdänoxycarbide/Kohlenstoff (MoC/C)-Nanokompositen basiert auf der thermischen Behandlung von mesostrukturiertem Polybutadien-block-poly(2-vinylpyridin) (PB-*b*-P2VP) und Molybdätophosphorsäure. Hierbei wurde PB-*b*-P2VP als strukturdirigierendes Agens und Kohlenstoffquelle verwendet. Die gefundene hohe spezifische Oberfläche der Nanokomposite eröffnet ein breites Anwendungsspektrum, z. B. bei der katalytischen Zersetzung von NH_3 .



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



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



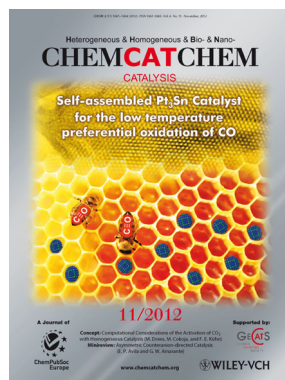
Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

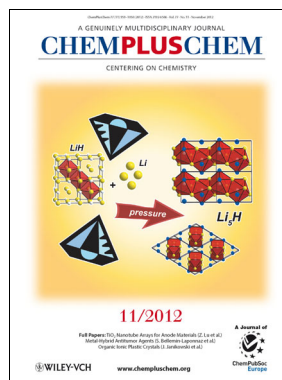
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org