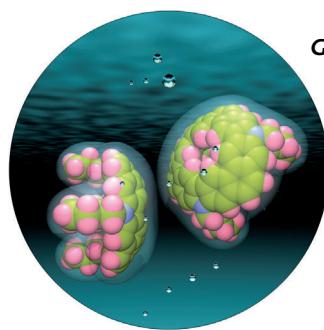
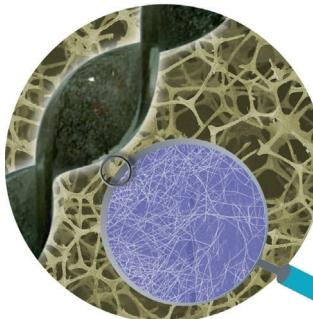




... mit Polyn-Gerüst sind gut bekannt, über die Eigenschaften ihrer Cumulen-Formen weiß man jedoch wenig. In ihrer Zuschrift auf S. 1862 ff. bieten R. R. Tykwiński und Mitarbeiter durch Synthese, spektroskopische Untersuchungen und kristallographische Analysen von Cumulenen mit bis zu neun aufeinander folgenden Doppelbindungen ([9]Cumulen) neue Einblicke in die Eigenschaften von Cumulenen, z. B. ihre Bindungslängenalternanz. Grafik: Annie Tykwiński, nach einem Konzept von D. Wendinger.

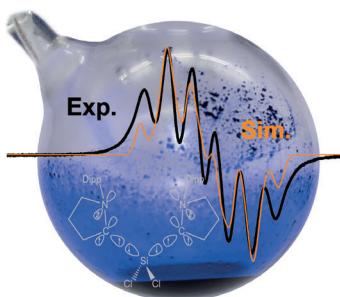
Leitfähige Materialien

Über einen neuen Typ dehnbarer Leiter berichten S. H. Yu et al. in ihrer Zuschrift auf S. 1698 ff. Die Leiter beruhen auf einem binären Strukturdesign, das ihre elektronischen Eigenschaften und elektromechanische Stabilität verbessert.



Geodätische Polyarene

In der Zuschrift auf S. 1757 ff. beschreiben D. Myśliwiec und M. Stępień die Synthese von Chrysaorol. Unter Verwendung einer „Einfaltungsstrategie“ wurde das gespannte System ausgehend von einer Carbazol-basierten makrocyclischen Vorstufe erhalten.



Hauptgruppenchemie

Ein luftstables Biradikal des Siliciums wurde aus einer Silicium(II)-Vorstufe hergestellt. In ihrer Zuschrift auf S. 1845 ff. beobachteten H. W. Roesky, I. Tkach, D. Stalke et al. die Knüpfung einer C-C-Bindung während der Reaktion bei Raumtemperatur.

So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-331
Telefon: (+49) 62 01-606-315

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner
E-Mail: chem-reprints@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-331
Telefon: (+49) 62 01-606-327

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke
E-Mail: rights-and-licences@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-332
Telefon: (+49) 62 01-606-280

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner
E-Mail: angewandte@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-331
Telefon: (+49) 62 01-606-315

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com
Telefax: (+49) 62 01-606-184
Telefon: 0800 1800536
(innerhalb Deutschlands)
+44(0) 1865476721
(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz
E-Mail: mschulz@wiley-vch.de
jpiess@wiley-vch.de
Telefax: (+49) 62 01-606-550
Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinental-europa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter www.gdch.de oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die Angewandte App

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im
App Store**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.

**Service**

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten

1660 – 1663

Autoren-Profile

„Chemie macht Spaß, weil sie ihr eigenes Objekt erzeugt (Berthelot).

Meine liebste Art einen Urlaub zu verbringen, ist mit

einem Mietwagen, viel Zeit und ohne feste Reiseroute. ...“

Dies und mehr von und über Mathias Christmann
finden Sie auf Seite 1666.

Mathias Christmann ————— 1666

Nachrichten

L. Emsley



M. Ephritikhine



L. Jullien



C. Bruneau



F. Babonneau

Preise der französischen Akademie der
Wissenschaften ————— 1667 – 1668Neue Mitglieder der
Deutschen Akademie der
Naturforscher Leopoldina — 1667 – 1668

M. Suhm



M. Driess



A. G. Beck-Sickinger



G. Rimbach

Bücher

Applied Homogeneous Catalysis

Arno Behr, Peter Neubert

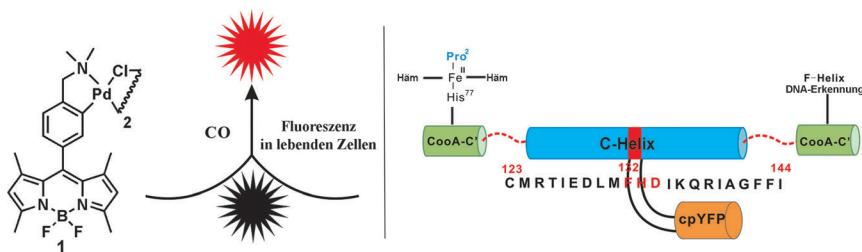
rezensiert von P. S. Pregosin ————— 1669

Highlights

Bioanalytik

L. Yuan, W. Lin,* L. Tan, K. Zheng,
W. Huang ————— 1670–1672

Fluoreszenzsonden zur Messung von
Kohlenmonoxid in lebenden Zellen



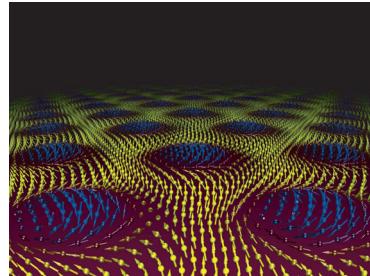
Zwei Methoden, ein Prinzip: Zwei Fluoreszenzsonden wurden kürzlich zum Nachweis von CO in lebenden Zellen beschrieben: ein fluoreszierender Biosensor aus einem zirkulär permutierten gelb-

fluoreszierenden Protein (cpYFP) und ein niedermolekulares fluoreszierendes Sondenmolekül (1). Beide Sonden wurden auf der Grundlage der Bindungsfähigkeit von CO an Übergangsmetallionen entworfen.

Magnetische Eigenschaften

C. Felser* ————— 1673–1676

Skyrmionen



Topologisch stabile magnetische schraubenartige Nanostrukturen – Skyrmionen – wurden durch Anwendung des Topologie-Konzepts entworfen. Im Realraum finden sich diese Teilchen in nicht-zentrosymmetrischen Verbindungen wie MnSi. Skyrmionen bieten Perspektiven für Anwendungen in der Spintronik, z. B. in der Datenspeicherung.

Aufsätze

Bakterizid Silber

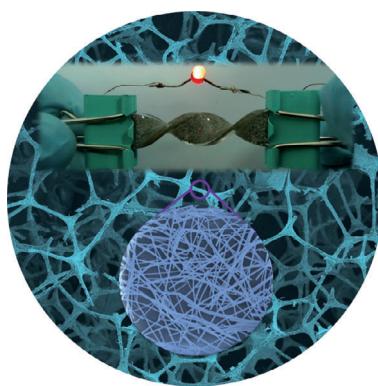
S. Chernousova, M. Epple* 1678–1696

Silber als antibakterielles Agens: Ion,
Nanopartikel, Metall

Silber gegen Bakterien: Silber findet in vielfältiger Form Verwendung als antibakterieller Stoff. Standen früher schwerlösliche Silbersalze im Zentrum, so werden heute zunehmend Silber-Nanopartikel (kubische Silber-Nanopartikel siehe elektronenmikroskopische Aufnahme) verwendet. Da Silber auch zelltoxisch ist, stellt sich die Frage nach dem therapeutischen Fenster im Fall von Konsumgütern und in der Medizin.



Zuschriften



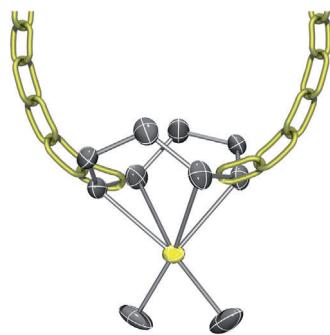
Dehnbare leitfähige Materialien der Zusammensetzung Polyurethanschwamm/Silbernanodraht/Poly-(dimethylsiloxan) (PUS-AgNW-PDMS) sind leicht nach einem neuartigen Strukturdesign für binäre Netzwerke erhältlich, das die elektronischen Eigenschaften deutlich verbessert. Die PUS-AgNW-PDMS-Elastomere verfügen über eine höhere elektromechanische Stabilität als zuvor beschriebene dehnbare Leiter.

Leitfähige Materialien

J. Ge, H. B. Yao, X. Wang, Y. D. Ye,
J. L. Wang, Z. Y. Wu, J. W. Liu, F. J. Fan,
H. L. Gao, C. L. Zhang,
S. H. Yu* **1698 – 1703**

Stretchable Conductors Based on Silver Nanowires: Improved Performance through a Binary Network Design

Frontispiz

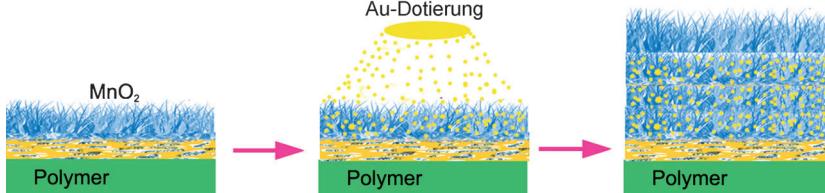


Gold: Ein Au^{III}-Alken-Komplex wurde hergestellt und NMR-spektroskopisch und röntgenkristallographisch charakterisiert. Die Bindungseigenschaften wurden mit theoretischen Methoden untersucht. Die ungleichen Bindungslängen in [(cod)AuMe₂]⁺ resultieren daraus, dass die Präferenz des 1,5-Cyclooctadiens (cod) für nichtparallele Doppelbindungen die Rückbindung durch das Metall, die eine parallele Doppelbindung begünstigt, überwiegt.

Goldkomplexe

E. Langseth, M. L. Scheuermann,
D. Balcells, W. Kaminsky, K. I. Goldberg,
O. Eisenstein, R. H. Heyn,
M. Tilset* **1704 – 1707**

Generation and Structural Characterization of a Gold(III) Alkene Complex



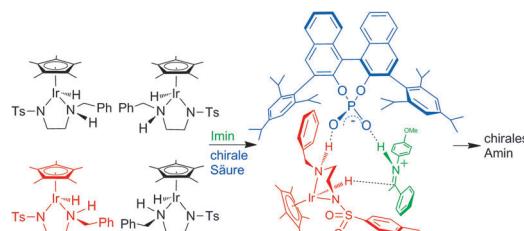
Elektrochemischer Energiespeicher: Das Leistungsverhalten von MnO₂ als pseudokapazitives Material wurde durch Dotieren mit Goldatomen gesteigert (siehe

Bild). Die resultierende MnO₂-Elektrode zeigte eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit und eine bemerkenswerte Stabilität unter cyclovoltammetrischer Zyklierung.

Elektrochemie

J. L. Kang, A. Hirata, L. J. Kang, X. Zhang,
Y. Hou, L. Y. Chen, C. Li, T. Fujita, K. Akagi,
M. W. Chen* **1708 – 1711**

Enhanced Supercapacitor Performance of MnO₂ by Atomic Doping



Einer von vier: Eine chirale Phosphorsäure vermittelt die asymmetrische Hydrierung von Iminen mit einem achiralen Iridiumkatalysator. Nichtkovalente

Wechselwirkungen mit dem Substrat führen zu einem hochorganisierten ternären Komplex, in dem das Hydrid enantioselektiv transferiert wird.

Asymmetrische Hydrierung

W. Tang, S. Johnston, J. A. Iggo,*
N. G. Berry, M. Phelan, L. Lian, J. Bacsa,
J. Xiao* **1712 – 1716**

Cooperative Catalysis through Noncovalent Interactions



Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte Fest-Symposium

125 JAHRE Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Am Dienstag, den 12. März 2013

Henry-Ford-Bau / FU Berlin*

Eingeladene 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)



Jetzt
anmelden:

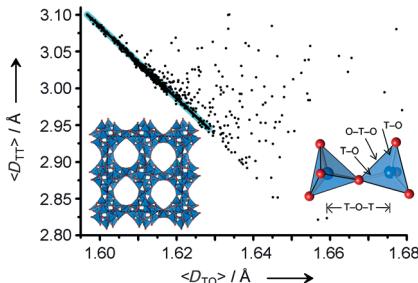
angewandte.org/symposium

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



WILEY-VCH

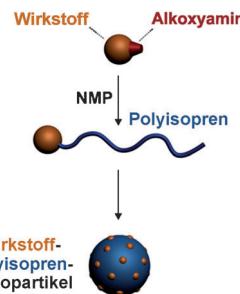
GDCh
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



Lokale interatomare Abstände in existierenden Zeolithen gehorchen spezifischen Regeln. Daraus ließ sich ein Satz verlässlicher Kriterien für die gezielte Suche nach Synthesekandidaten im riesigen Pool hypothetischer Zeolithe ableiten. Ein Beispiel sind die mittleren T-T- und T-O-Abstände ($\langle D_{TT} \rangle$ bzw. $\langle D_{TO} \rangle$; T ist Si, Al, P oder ein anderes Element) in existierenden Zeolithen, die einen linearen Zusammenhang haben (siehe Diagramm, blaue Linie).

Gummi-Zauberkugeln: Neuartige, gegen Krebs wirkende Nanopartikel aus wohldefinierten amphiphilen Polymer-Wirkstoff-Konjugaten entstehen durch kontrolliertes Wachstum einer hydrophoben Polyisoprenkette ausgehend von einem Wirkstoff-Makroinitiator unter Anwendung Nitroxid-vermittelter Polymerisation (NMP; siehe Bild). Die Konjugate ordnen sich zu Nanopartikeln an, die eine hohe Wirkstoff-Beladung sowie eine signifikante Aktivität gegen Krebs *in vitro* und *in vivo* aufweisen.

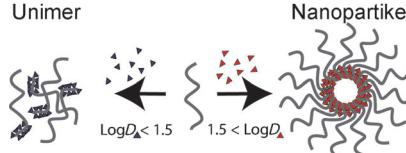
Chimäre Polypeptide mit einem kovalent gebundenen hydrophoben Molekül an einem Ende der Biopolymerkette können zu thermoresponsiven Nanopartikeln zusammenlagern, die als Wirkstofftransportsysteme geeignet sind. Moleküle mit einem Verteilungskoeffizienten größer als 1.5 verleihen den Polymeren genügend Amphiphilie, um deren Selbstorganisation zu Nanopartikeln mit Größen unter 100 nm zu bewirken (siehe Bild).



Zeolithstrukturen

Y. Li, J. Yu,* R. Xu ————— 1717–1721

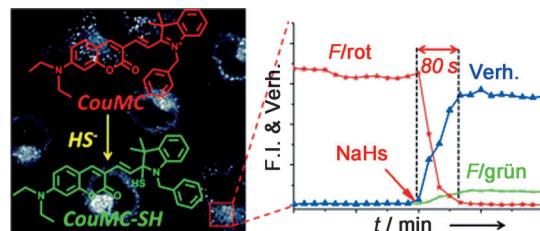
Criteria for Zeolite Frameworks Realizable for Target Synthesis



Wirkstofftransportsysteme

J. R. McDaniel, J. Bhattacharyya, K. B. Vargo, W. Hassouneh, D. A. Hammer, A. Chilkoti* ————— 1727–1731

Self-Assembly of Thermally Responsive Nanoparticles of a Genetically Encoded Peptide Polymer by Drug Conjugation



Schnell: Mithilfe einer neuen Sonde, die Mitochondrien markieren kann, lässt sich ein von außen induzierter, schneller Anstieg der H_2S -Konzentration (80 s) in MCF-7-Zellen durch ratiometrische Bild-

gebung visualisieren. Die selektive nukleophile Addition von HS^- an das Merocyaninderivat bei neutralem pH-Wert ist entscheidend für die schnelle H_2S -Detektion.

Fluoreszenzbildgebung

Y. Chen, C. Zhu, Z. Yang, J. Chen, Y. He, Y. Jiao, W. He,* L. Qiu, J. Cen, Z. Guo* ————— 1732–1735

A Ratiometric Fluorescent Probe for Rapid Detection of Hydrogen Sulfide in Mitochondria

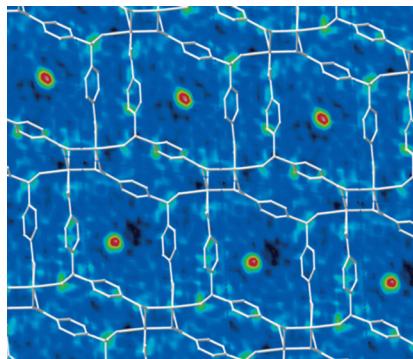


CO₂-Adsorption

A. M. Plonka, D. Banerjee, W. R. Woerner,
Z. Zhang, N. Nijem, Y. J. Chabal, J. Li,*
J. B. Parise* ————— 1736–1739



Mechanism of Carbon Dioxide Adsorption in a Highly Selective Coordination Network Supported by Direct Structural Evidence



Gefangen in einem porösen Material: Die Position von adsorbiertem CO₂ in einem nanopräsen Koordinationsgerüst wurde durch eine Kombination verschiedener Methoden, wie Einkristallröntgenbeugung, In-Situ-Pulverdiffraktometrie und theoretische Studien, bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass das adsorbierende CO₂-Moleköl in einer Tasche zwischen zwei Phenylringen bleibt und mit der aromatischen Elektronendichte wechselwirkt (siehe Bild).

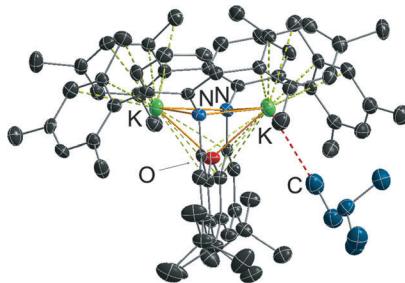
Innentitelbild

Alkalimetalle

N. R. Andreychuk,
D. J. H. Emslie* ————— 1740–1743



Potassium–Alkane Interactions within a Rigid Hydrophobic Pocket



Kaliumkomplexe eines extrem starren und sperrigen NON-Donorliganden wurden hergestellt. Die Festkörperstrukturen (siehe Bild) zeigen bemerkenswert kleine Kalium-Alkan-Abstände, und DFT-Rechnungen belegen eine elektrostatische kationeninduzierte Kalium-Alkan-Wechselwirkung, die durch Wechselwirkungen zwischen dem Alkan und dem umgebenden Ligandengerüst unterstützt wird.

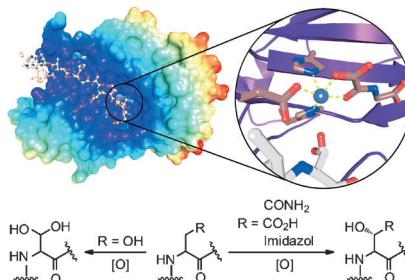


Bioorganische Chemie

M. Yang, A. P. Hardy, R. Chowdhury,
N. D. Loik, J. S. Scotti, J. S. O. McCullagh,
T. D. W. Claridge, M. A. McDonough,
W. Ge,* C. J. Schofield* ————— 1744–1748



Substrate Selectivity Analyses of Factor Inhibiting Hypoxia-Inducible Factor



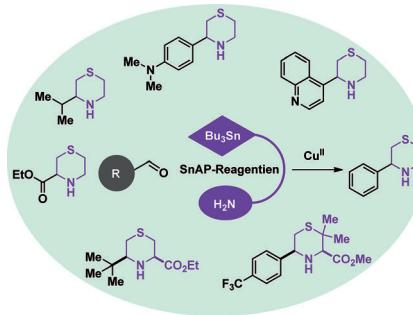
Substrat-spezifische Wirksamkeit: Biochemische und kristallographische Analysen zeigen, dass die HIF-Hydroxylase (HIF = Hypoxie-induzierbarer Faktor) promiskuitiv bezüglich der Hydroxylierung in der β-Position von Aminosäureresten ist und zusätzlich zu Asn, Asp und His auch Leu und Ser hydroxyliert. Das Ser-Substrat wird zu einem epimerischen β-geminalen Diolprodukt oxidiert (siehe Bild).

Gesättigte Heterocyclen

C.-V. T. Vo, G. Mikutis,
J. W. Bode* ————— 1749–1752

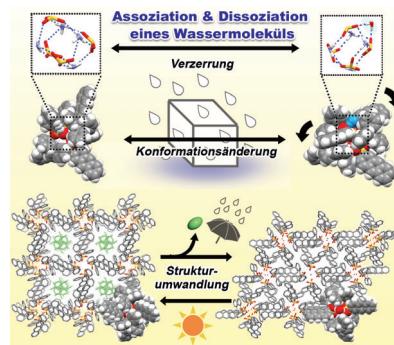


SnAP Reagents for the Transformation of Aldehydes into Substituted Thiomorpholines—An Alternative to Cross-Coupling with Saturated Heterocycles



Die Umwandlung von Aldehyden in N-unsubstituierte 3-Thiomorpholine bildet eine einfache Alternative zu metallkatalysierten Kreuzkupplungen, die zur Funktionalisierung gesättigter N-Heterocyclen im Allgemeinen ungeeignet sind. Eine kupfervermittelte radikalische Cyclisierung ist der Schlüssel für die milden Bedingungen, die hohe Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen und den großen Substratbereich, den diese Reagenzien bieten.

Ist doch nur Wasser ... Ein würfelförmiges Wasserstoffbrückennetzwerk in einem fluoreszierenden supramolekularen Cluster verzerrt sich dynamisch bei der spezifischen Anlagerung eines Wassermoleküls. Die Verzerrung wird über eine Konformationsänderung des Clusters verstärkt und resultiert in einer Strukturumwandlung des Wirtgerüsts. Der Prozess bewirkt einen wassergesteuerten Gastausschluss und ein verändertes Fluoreszenzverhalten.



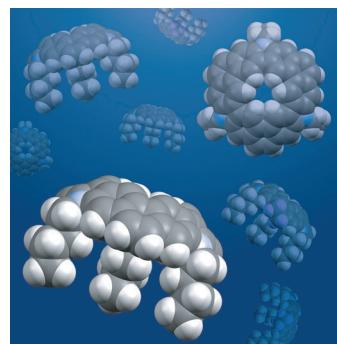
Supramolekulare Chemie

A. Yamamoto, T. Hamada, I. Hisaki,
M. Miyata, N. Tohnai* — 1753–1756

Dynamically Deformable Cube-like Hydrogen-Bonding Networks in Water-Responsive Diamondoid Porous Organic Salts



Molekulare Quallen: Eine neue Familie schalenförmiger aromatischer Verbindungen ist „aufgetaucht“ (siehe Bild). Im Unterschied zu den richtigen Quallen verfügen Chrysaorole über ein starres „Skelett“, das aus fusionierten Carbazol-Einheiten aufgebaut ist. Ihre Synthese umfasst einen Einfaltungsschritt, der eine makrocyclische Vorstufe in die schalenförmige Zielverbindung überführt.



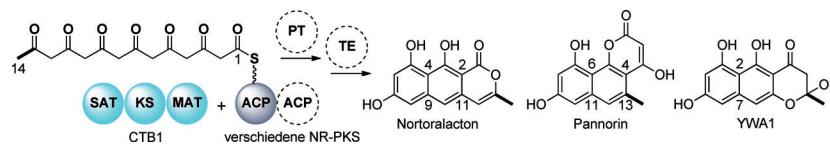
Geodätische Polyarene

D. Myśliwiec, M. Stępień* — 1757–1761

The Fold-In Approach to Bowl-Shaped Aromatic Compounds: Synthesis of Chrysaoroles



Innen-Rücktitelbild



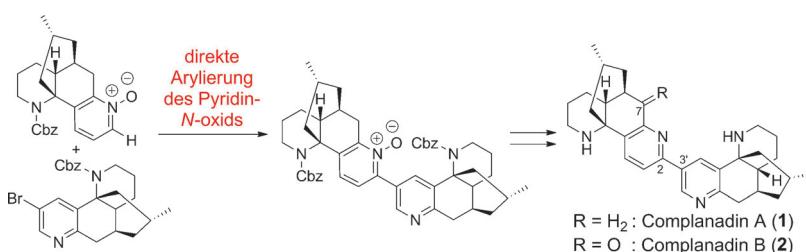
Nach den Regeln spielen: Der kombinatorische Domänenauftausch zwischen „abgebauten“ nichtreduzierenden Polyketid-Synthasen (NR-PKSs) deckt die Regeln auf, nach denen der Zusammenbau der Produkte erfolgt. Die von einzelnen kata-

lytischen Domänen ausgeübte Kontrolle ist genügend groß, damit Heterokombinationen von Domänen unterschiedlicher NR-PKSs Produkte in vorhersagbarer Weise synthetisieren.

Kombinatorische Biosynthese

A. L. Vagstad, A. G. Newman, P. A. Storm,
K. Belecki, J. M. Crawford,
C. A. Townsend* — 1762–1765

Combinatorial Domain Swaps Provide Insights into the Rules of Fungal Polyketide Synthase Programming and the Rational Synthesis of Non-Native Aromatic Products



Doppelte Freude: Totalsynthesen der dimeren Alkaloide (–)-Complanadin A (**1**) und B (**2**) gelangen ausgehend von (–)-Lycodin. Die unsymmetrische Struktur wurde durch direkte Arylierung eines

Pyridin-N-oxids aufgebaut. Die absoluten Konfigurationen und spezifischen Drehwerte der Complanadine wurden ermittelt. Cbz = Benzyloxycarbonyl.

Naturstoffsynthese

L. Zhao, C. Tsukano,* E. Kwon,
Y. Takemoto, M. Hirama — 1766–1769

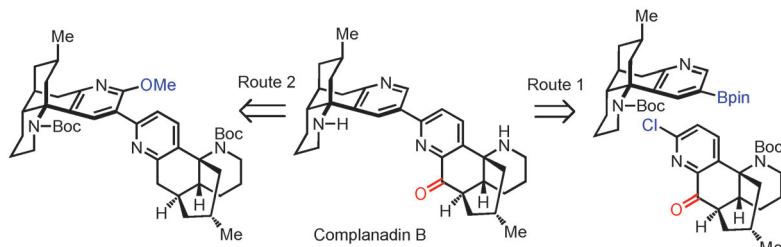
Total Syntheses of Complanadines A and B



Naturstoffe

J. N. Newton, D. F. Fischer,
R. Sarpong* **1770–1774**

Synthetic Studies on Pseudo-Dimeric Lycopodium Alkaloids: Total Synthesis of Complanadin B



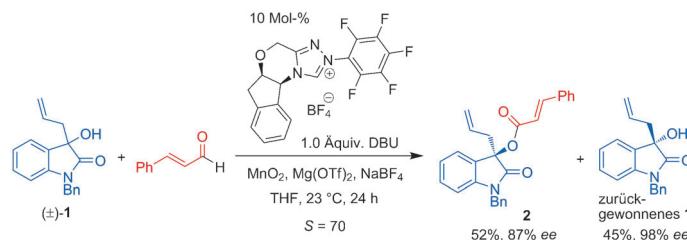
Mit zwei Ansätzen gelang die Totalsynthese des dimeren *Lycopodium*-Alkaloids Complanadin B. Bei Route 1 (siehe Schema) wird eine Keto-Lycodin-Einheit

mit einer weiteren Lycodin-Einheit gekuppelt, während Route 2 auf einer selektiven Oxygenierung an einer von zwei pseudo-benzylischen Positionen beruht.

Asymmetrische Katalyse

S. Lu, S. B. Poh, W.-Y. Siau,
Y. Zhao* **1775–1778**

Kinetic Resolution of Tertiary Alcohols: Highly Enantioselective Access to 3-Hydroxy-3-Substituted Oxindoles



Enantioselektiv: Die erste hoch enantioselektive kinetische Racematspaltung von 3-Hydroxyoxindolen wurde mittels oxidativer Veresterung in Gegenwart eines N-

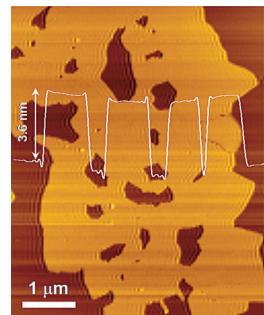
heterocyclischen Carbens erreicht (siehe Bild). Die Methode liefert 3-substituierte Oxindole in hervorragender Eantiomerereinheit. S=Selektivität

Konjugierte Polymere

Z. Lin, X. Wang* **1779–1782**

Nanostructure Engineering and Doping of Conjugated Carbon Nitride Semiconductors for Hydrogen Photosynthesis

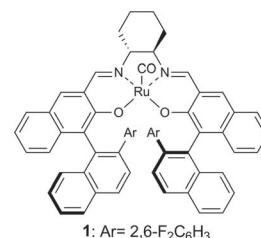
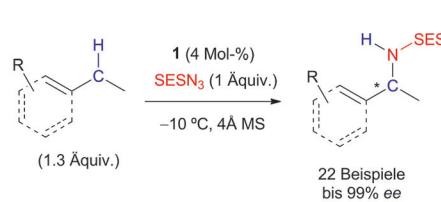
Optimiert: Die simultane Modifizierung der Bulk-, Oberflächen- und elektro-nischen Struktur eines Kohlenstoffnitrid-polymers gelang durch direkte Cokondensation von Harnstoff und Ph₄BNa. Mit diesem Verfahren werden bordotierte Kohlenstoffnitridnanoblätter erhalten (siehe Bild), die den Lichteinfang optimieren und die Oberflächenreaktivität bei der Wasserstoffphotosynthese erhöhen.



C–H-Aminierung

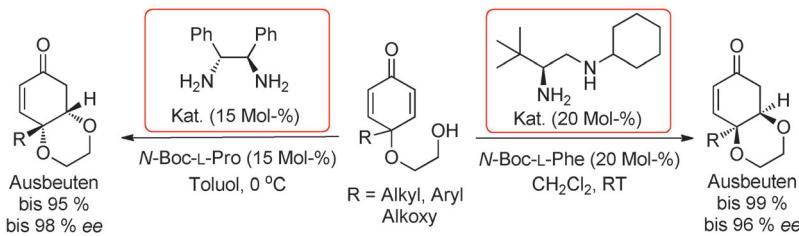
Y. Nishioka, T. Uchida,
T. Katsuki* **1783–1786**

Enantio- and Regioselective Intermolecular Benzylic and Allylic C–H Bond Amination



Bis ins kleinste Detail: Der Ruthenium-carbonyl-Salen-Komplex **1** katalysiert die hoch enantioselektive und regioselektive Aminierung benzylierer und allylierer C–H-Bindungen mit 2-(Trimethylsilyl)-

ethansulfonylazid (SESN₃) als Nitrenquelle. Eine Ethylgruppe konnte sogar in Gegenwart einer *n*-Propyl-Gruppe selektiv aminiert werden.



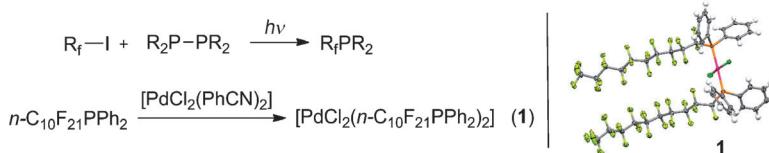
Unter Iminiumaktivierung liefert die Titelreaktion enantiomerenangereicherte 1,4-Dioxan-Derivate in Ausbeuten bis 99 % und mit bis zu 98 % ee. Die Methode bietet einen schnellen und stereo-

selektiven Zugang zu stereochemisch diversen und komplexen Tetracyclen mit Bicyclo[2.2.2]octan-2-on-Kern und mehreren Chiralitätszentren.

Asymmetrische Katalyse

W. Wu, X. Li, H. Huang, X. Yuan, J. Lu, K. Zhu, J. Ye* 1787–1791

Asymmetric Intramolecular Oxa-Michael Reactions of Cyclohexadienones Catalyzed by a Primary Amine Salt



'F' steht für Aktivität: Durch die Titelreaktion können perfluoralkyierte Phosphane einfach und direkt synthetisiert werden. Das auf diesem Weg erhaltene Phosphan $n-C_{10}F_{21}PPh_2$ bildet mit einer

Palladium(II)-Vorstufe den Komplex **1**, und der Ligand kann mehrere Male für eine Kupplungsreaktion wiederverwendet werden.

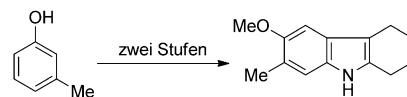
Synthesemethoden

S.-i. Kawaguchi, Y. Minamida, T. Ohe, A. Nomoto, M. Sonoda, A. Ogawa* 1792–1796

Synthesis and Properties of Perfluoroalkyl Phosphine Ligands: Photoinduced Reaction of Diphosphines with Perfluoroalkyl Iodides



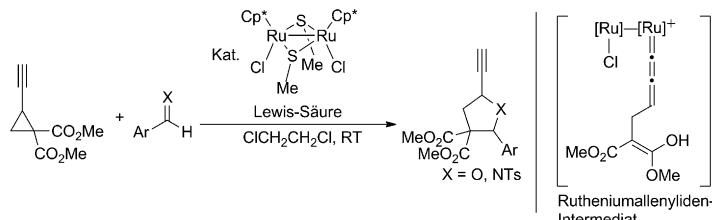
Neuer Dreh: Ohne salpetrige Säure, ohne Diazonium und ohne Übergangsmetall kommt die hier vorgestellte Variante der Fischer-Indolsynthese aus. Die Kondensation von Chinonmonoketalen mit aliphatischen Hydrazinhydrochloriden liefert Indole über Alkylaryldiazen-Intermediate. Diese Ergänzung der klassischen Fischer-Synthese macht Indole in zwei Stufen aus breit verfügbaren Phenolen unter milden Bedingungen zugänglich.



Indolsynthese

J. Zhang, Z. Yin, P. Leonard, J. Wu, K. Sioson, C. Liu, R. Lapo, S. Zheng* 1797–1801

A Variation of the Fischer Indolization Involving Condensation of Quinone Monoketals and Aliphatic Hydrazines



Eine komplexe Angelegenheit: Die Ruthenium-katalysierte [3+2]-Cycloaddition von Ethynylcyclopropanen mit Aldehyden und Aldiminen liefert die entsprechenden 2-Ethyltetrahydrofurane oder

-pyrrolidine in hohen bis exzellenten Ausbeuten. Für beide Fälle stützen DFT-Rechnungen die Bildung eines Rutheniumallenyliden-Komplexes als Schlüsselintermediat. $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$.

Synthesemethoden

Y. Miyake, S. Endo, T. Moriyama, K. Sakata,* Y. Nishibayashi* 1802–1806

Ruthenium-Triggered Ring Opening of Ethynylcyclopropanes: [3+2] Cycloaddition with Aldehydes and Aldimines Involving Metal Allenylidene Intermediates



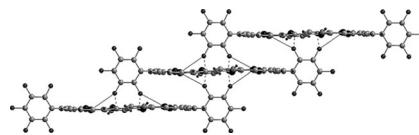
Antiaromatizität

T. Y. Gopalakrishna, J. S. Reddy,
V. G. Anand* ————— 1807–1811



Antiaromatic Supramolecules: F···S,
F···Se, and F···π Intermolecular
Interactions in 32 π Expanded Isophlorins

Stabile planare antiaromatische expandierte vinyloge Isophlorine mit nichtkovalenten Fluor-Chalkogen-Wechselwirkungen werden beschrieben. Kovalent gebundene Fluorsubstituenten ragen in die großen Makrocyclus hinein und gehen dort nichtbindende Wechselwirkungen ein (siehe Bild).

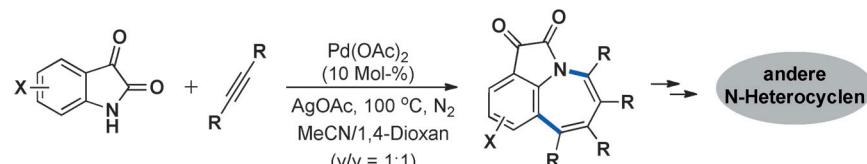


Benzazepin-Synthese

L. Wang, J. Y. Huang, S. Y. Peng, H. Liu,
X. f. Jiang,* J. Wang* ————— 1812–1816



Palladium-Catalyzed Oxidative
Cycloaddition through C–H/N–H
Activation: Access to Benzazepines



Wohlbekannte Strukturmotive aus der medizinischen Chemie, die Benzazepine, können glatt durch palladiumkatalysierte

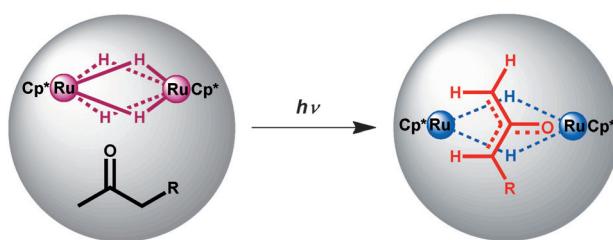
oxidative Cycloaddition von Isatinen mit verschiedenen Alkinen aufgebaut werden.

Photoangeregte Hydrid-Cluster

H. Suzuki,* R. Shimogawa, Y. Muroi,
T. Takao, M. Oshima,
G. Konishi ————— 1817–1820



Bimetallic Activation of 2-Alkanones
through Photo-Induced α -Hydrogen
Abstraction Mediated by a Dinuclear
Ruthenium Tetrahydride Complex



Wasserstoff-Abstraktion im Rampenlicht:
UV-Bestrahlung (365 nm) von zweikernigem Rutheniumtetrahydrid, $[(\text{Cp}^*\text{Ru})(\mu\text{-H})_4(\text{RuCp}^*)]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), in einem 2-Alkanon wie Aceton oder 2-Butanon führt zur Wasserstoff-Abstraktion in

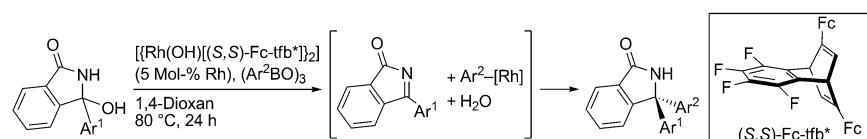
den α - und α' -Positionen zur Carbonylgruppe. Es entstehen zweikernige Oxatrimethylenmethan-Komplexe, $[(\text{Cp}^*\text{Ru})(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^1\text{-CH}_2\text{COCHR})(\mu\text{-H})_2(\text{RuCp}^*)]$ ($\text{R} = \text{H}$ und CH_3).

Asymmetrische Arylierung

T. Nishimura,* A. Noishiki, Y. Ebe,
T. Hayashi* ————— 1821–1824

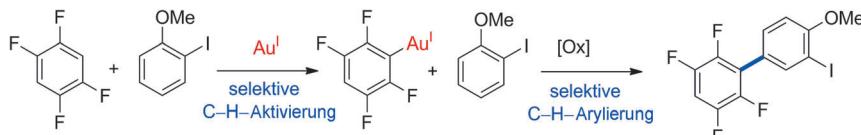


Hydroxorhodium/Chiral Diene Complexes as Effective Catalysts for the Asymmetric Arylation of 3-Aryl-3-hydroxyisoindolin-1-ones



Wasser ist „out“, Aryl ist „in“: Die asymmetrische Synthese von Isoindolin-1-onen mit α -Triaryl-substituiertem stereogenem Zentrum gelang durch die enantioselektive Addition von Arylborationen an 3-Aryl-

3-hydroxyisoindolin-1-one. Der Katalysator, ein Hydroxorhodiumkomplex mit chiraalem Dienliganden, erzeugt *in situ* cyclische N-Carbonylketimine durch Dehydrierung.



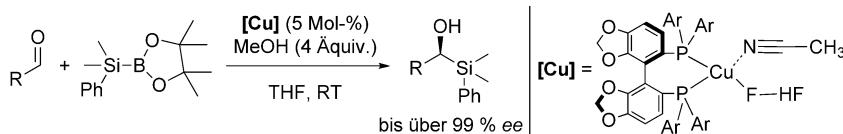
Gold bringt uns zusammen: Indem die orthogonale Reaktivität von Au^{I} und Au^{III} bei der C-H-Aktivierung elektronenärmer bzw. -reicher Arene genutzt wurde, gelang ein neuer Zugang zu Biarylen durch

doppelte C-H-Aktivierung. Stöchiometrische Studien belegen, dass diese oxidativen Kupplungen bei niedriger Temperatur mit hoher Selektivität ablaufen.

Oxidative Kupplung

X. C. Cambeiro, T. C. Boorman, P. Lu,
I. Larrosa* **1825 – 1828**

Redox-Controlled Selectivity of C–H Activation in the Oxidative Cross-Coupling of Arenes



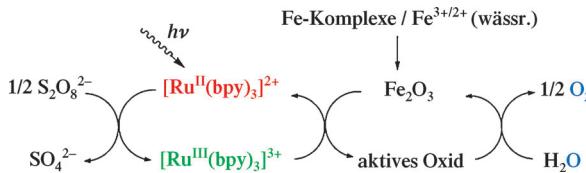
Dran mit dem Silan! Eine Reihe neuer chiraler Kupfer(I)-Komplexe mit Bifluorid-Gegenion wurde hergestellt und in den ersten enantioselektiven Silylgruppen-

übertragungen auf einen Aldehyd eingesetzt. Dieses Vorgehen führt schnell zu nichtracemischen α -Hydroxysilanen in hohen Enantioselektivitäten.

Enantioselektive Silylierung

V. Cirriez, C. Rasson, T. Hermant,
J. Petrignet, J. Díaz Álvarez, K. Robeyns,
O. Riant* **1829 – 1832**

Copper-Catalyzed Addition of Nucleophilic Silicon to Aldehydes



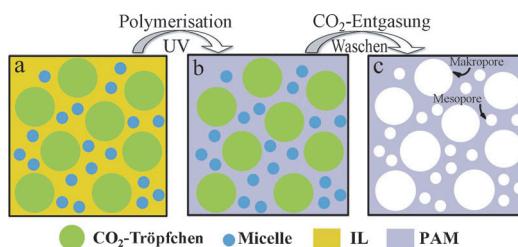
Eiserne Helfer: Die chemische und durch sichtbares Licht ausgelöste Oxidation von Wasser durch Eisenkomplexe und Eisen-salze bei pH 7–9 wurde untersucht. Die Eisenkomplexe und -salze sind die Präka-

talsatoren (siehe Schema), aus denen α - Fe_2O_3 -Nanopartikel als der eigentliche Katalysator für die Wasseroxidation mit einer Umsatzzahl über 1000 erzeugt werden.

Wasseroxidation

G. Chen, L. Chen, S. M. Ng, W. L. Man,
T. C. Lau* **1833 – 1835**

Chemical and Visible-Light-Driven Water Oxidation by Iron Complexes at pH 7–9: Evidence for Dual-Active Intermediates in Iron-Catalyzed Water Oxidation



Hochporöse Polymere mit hierarchischen makro- und mesoporösen Strukturen wurden mit der Titelmethode unter UV-Bestrahlung synthetisiert. Die Porosität der Polymere kann über den CO_2 -Druck

einstellt werden, und die Polymere haben potenzielle Anwendungen in der Katalyse. IL = ionische Flüssigkeit, PAM = Polyacrylamid.

Heterogene Katalyse

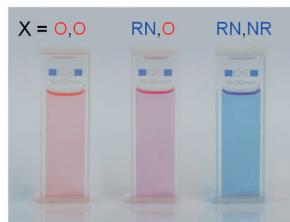
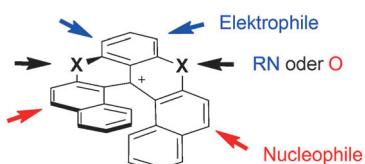
L. Peng, J. Zhang,* J. Li, B. Han, Z. M. Xue,
G. Yang **1836 – 1839**

Macro- and Mesoporous Polymers Synthesized by a CO_2 -in-Ionic Liquid Emulsion-Templating Route



Helicene

F. Torricelli, J. Bosson, C. Besnard,
M. Chekini, T. Bürgi,
J. Lacour* — 1840–1844



Modular Synthesis, Orthogonal Post-Functionalization, Absorption, and Chiroptical Properties of Cationic [6]Helicenes

Orthogonale elektrophile und nucleophile aromatische Substitutionen ermöglichen die Synthese und selektive Funktionalisierung neuartiger kationischer Diaza-, Azaoxo- und Dioxo[6]helicene (siehe Schema). Reduktionen, Kreuzkupplungen

oder Kondensationen erhöhen die Diversität zusätzlich und öffnen einen Zugang zu Spezies mit Absorptionen bis in den Nahinfrarotbereich. Die Diaza-Salze können als einzelne Enantiomere erhalten werden.

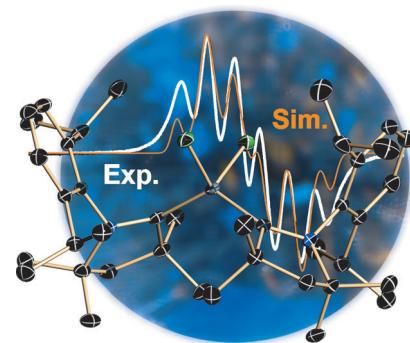
VIP

Biradikale

K. C. Mondal, H. W. Roesky,*
M. C. Schwarzer, G. Frenking,* I. Tkach,*
H. Wolf, D. Kratzert, R. Herbst-Irmer,
B. Niepötter, D. Stalke* — 1845–1850

Umwandlung eines Singulett-Silylens in ein stabiles Biradikal

Silicium wird farbig: Stabile Biradikale wurden aus durch ein N-heterocyclisches Carben stabilisiertem SiCl_2 und einem cyclischen Alkyl(amino)carben hergestellt und als zwei Polymorphe charakterisiert. Die tiefblauen Kristalle des einen Polymorphen sind etwa eine Woche lang luftstabil. In THF-Lösung zerfallen sie jedoch schnell an der Luft. In einer Nebenreaktion reagieren die unterschiedlichen Carbenspezies miteinander unter C-H-Aktivierung und C-C-Bindungsknüpfung in Anwesenheit des Biradikals.



Rücktitelbild

Hydroaminoalkylierung

J. Dörfler, S. Doye* — 1851–1854

Aminopyridinato-Titan-Katalysatoren für die Hydroaminoalkylierung von Alkenen und Styrolen



Das lineare Produkt als Hauptprodukt liefern Hydroaminoalkylierungen von Styrolen, wenn als Katalysatoren *in situ* generierte Aminopyridinato-Titan-Komplexe eingesetzt werden (siehe Schema). Die Reaktion ermöglicht nicht nur die Um-

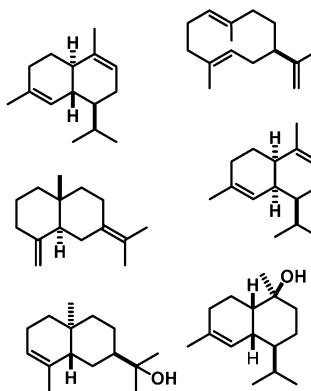
setzung von *N*-Methylanilinen, sondern es können erstmals auch andere *N*-Alkyl-aniline und sogar Dialkylamine eingesetzt werden. Die besten erreichten Selektivitäten zugunsten eines linearen Produktes liegen im Bereich > 90:10.

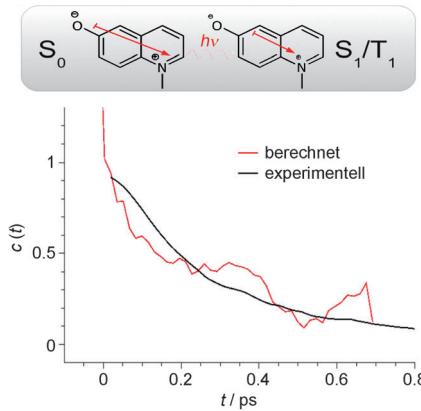
Terpen-Biosynthese

P. Rabe, J. S. Dickschat* — 1855–1857

Schnelle chemische Charakterisierung bakterieller Terpen-Synthasen

Moderne Sequenziertechniken liefern immer mehr genetische Informationen über bakterielle Terpen-Cyclasen. Die chemische Charakterisierung dieser Enzyme muss mit dieser Entwicklung Schritt halten; zu diesem Zweck wurde eine effiziente Methode für die Charakterisierung bakterieller Terpen-Cyclasen durch heterologe Expression in *E. coli* und direkte Duftstoffanalyse entwickelt. So wurden die Produkte sechs bakterieller Terpen-Cyclasen identifiziert (siehe Strukturen).



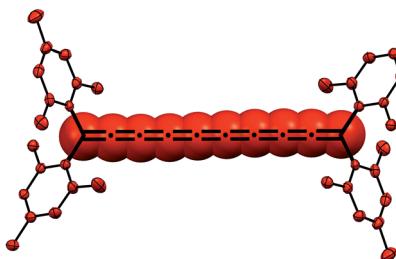


Wasserdynamik: Moleküldynamiksimulatoren in Kombinationen mit zeitabhängigen DFT-Rechnungen sind in der Lage, den experimentell beobachteten Verlauf der zeitabhängigen Stokes-Verschiebung einer molekularen Sonde (MQ) im Femtosekundenbereich auf molekularer Ebene zu erklären. Eine wichtige Komponente der Stokes-Verschiebung geht von einer Gruppe von Wassermolekülen aus, die stark mit dem molekularen Dipol von MQ wechselwirken.

Moleküldynamiksimulationen

C. Allolio, M. Sajadi, N. P. Ernsting,
D. Sebastiani* — 1858–1861

Unter dem Ab-initio-Mikroskop:
molekulare Beiträge in der
Femtosekunden-Stokes-Verschiebung
eines Reichardt-Farbstoffs



BLA=0? Nicht so schnell! Eine Serie von Tetraarylcumulen bis zum [9]Cumulen wurde synthetisiert und kristallographisch analysiert. Die Röntgenstrukturanalysen zeigen eine signifikante Reduktion der Bindungslängenalternanz (BLA) mit zunehmender Moleküllänge, jedoch scheint sich diese Tendenz einem Grenzwert anzunähern, bevor eine Cumulenstruktur mit BLA=0 erreicht wird.

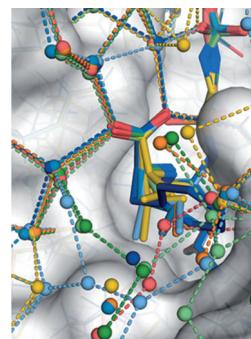
Cumulene

J. A. Januszewski, D. Wendiger,
C. D. Methfessel, F. Hampel,
R. R. Tykwiński* — 1862–1867

Synthese und Struktur von
Tetraarylcumulen: Charakterisierung
der Bindungslängenalternanz in
Abhängigkeit der Moleküllänge

Titelbild

Der hydrophobe Effekt wird üblicherweise mit einer schrittweisen Verdrängung von Wassermolekülen aus der Proteinbindetasche durch hydrophobe Ligandengruppen erklärt. Meist wird er als Entropiegetrieben angenommen, Studien am Modellsystem Thermolysin ergeben nun jedoch sowohl starke Änderungen in der Enthalpie wie Entropie. Letztendlich sind es Änderungen in den Bindungseigenschaften der Wassermoleküle, die das thermodynamische Profil des hydrophoben Effekts bestimmen.

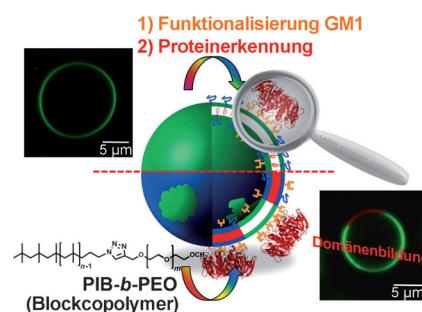


Protein-Ligand-Komplexe

A. Biela, N. N. Nasief, M. Betz, A. Heine,
D. Hangauer,* G. Klebe* — 1868–1876

Zerlegung des hydrophoben Effekts auf
molekularer Ebene: Die Rolle von Wasser,
Enthalpie und Entropie bei der
Ligandenbindung an Thermolysin

Molekulare Wechselwirkungen zwischen Choleratoxin B und GM1-funktionalisierten Phospholipid-Hybridmembranen können über die Membranzusammensetzung kontrolliert werden. Die Bindung des Proteins an einheitlich gemischte oder phasenseparierte Hybridmembranen spiegelt deren hohe Biofunktionalität und Kompatibilität wider. Konfokale Lasermikroskopie und Fluoreszenzspektroskopie ermöglichen eine genaue Untersuchung der Protein-Rezeptor-Wechselwirkung.



Hybridvesikel

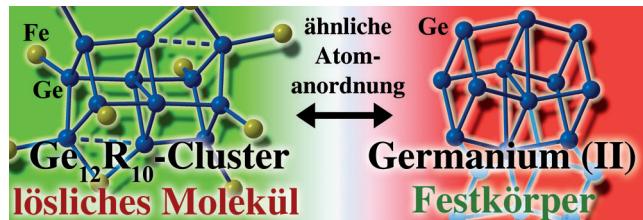
M. Schulz, S. Werner, K. Bacia,*
W. H. Binder* — 1877–1882

Kontrolle molekularer Rezeptor-Protein-Erkennung durch laterale Phasenseparation in Lipid-Polymer-Hybridvesikeln

Hauptgruppenchemie

C. Schenk, F. Henke,
A. Schnepf* **1883 – 1887**

[Ge₁₂{FeCp(CO)₂}₈{FeCpCO}] – ähnliche
Atomanordnungen im Ge₁₂-Clusterkern
und in der Hochdruckmodifikation
Germanium (II)



Ähnlich und doch grundverschieden: Die Reaktion einer GeBr-Lösung mit K[FeCp(CO)₂] (Cp = Cyclopentadienyl) führt zu [Ge₁₂{FeCp(CO)₂}₈{FeCp(CO)}]⁻ (1), denen die Anordnung der Germaniumatome im Clusterkern als Ausschnitt aus der Hochdruckmodifikation Germanium (II) beschrieben werden kann. Massenspektrometrische Untersuchungen an [Ge₆{FeCp(CO)₂}₆{FeCp(CO)}]⁻ (2) sowie theoretische Untersuchungen an 1 und 2 geben einen Einblick in den Bildungsweg von 1.

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

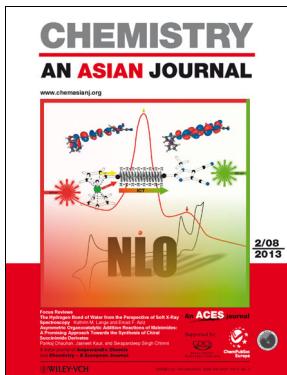
Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.

Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

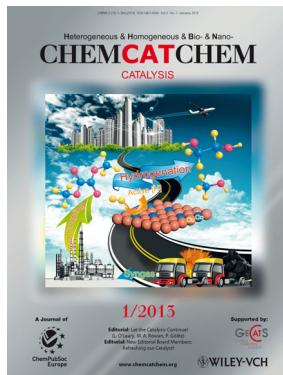
Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).



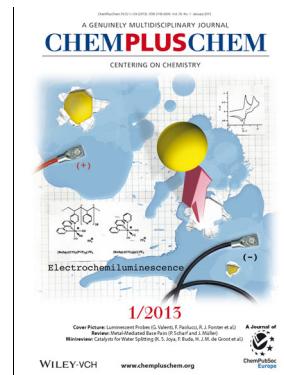
Weitere Informationen zu:



www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.ChemViews.org

New online magazine
of ChemPubSoc Europe
and Wiley-VCH

Associated with ChemistryViews®