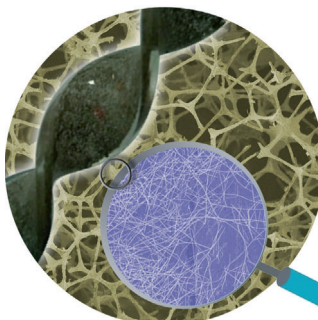


... mit Polyin-Gerüst sind gut bekannt, über die Eigenschaften ihrer Cumulen-Formen weiß man jedoch wenig. In ihrer Zuschrift auf S. 1862 ff. bieten R. R. Tykwinski und Mitarbeiter durch Synthese, spektroskopische Untersuchungen und kristallographische Analysen von Cumulen mit bis zu neun aufeinander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

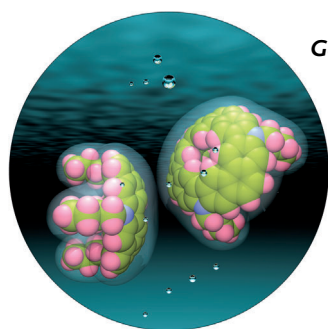
Leitfähige Materialien

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.



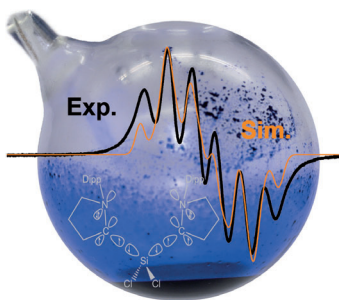
Geodätische Polyarene

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



Hauptgruppenchemie

Ein luftstabiles 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

jspiess@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 Kontinentaleuropa. 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.

GDCh

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 Schwesterzeitschriften der Angewandten

1660 – 1663

Autoren-Profil



„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 – 1668

Neue 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

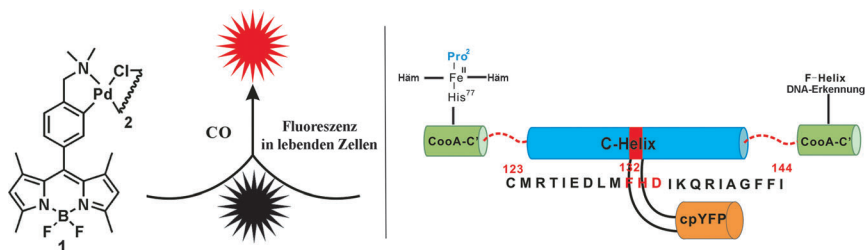
rezensiert von P. S. Pregosin ————— 1669

Highlights

Bioanalytik

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

Fluoreszenzsonden zur Messung von Kohlenmonoxid in lebenden Zellen



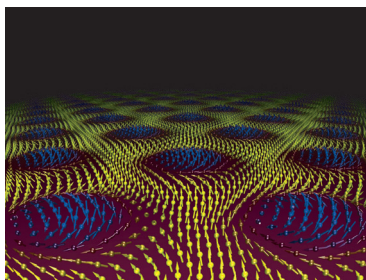
Zwei Methoden, ein Prinzip: Zwei Fluoreszenzsonden wurden kürzlich zum Nachweis von CO in lebenden Zellen beschrieben: ein fluoreszierender Biosensor aus einem zirkulär permutierten gelb-

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. Eppler* 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.



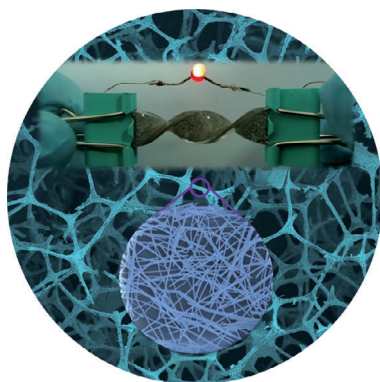
Zuschriften

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

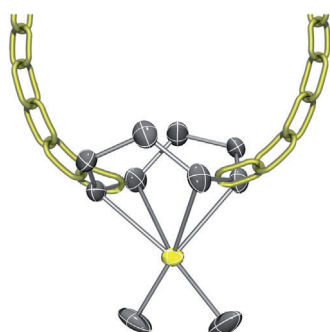


Dehnbare leitfähige Materialien der Zusammensetzung Polyurethanschwamm/Silbernanodraht/Poly(dimethylsiloxan) (PUS-AgNW-PDMS) sind leicht nach einem neuartigen Strukturdesign für binäre Netzwerke erhältlich, das die elektronischen Eigenschaften deutlich verbessert. Die PUS-AgNW-PDMS-Elastomere verfügen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

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

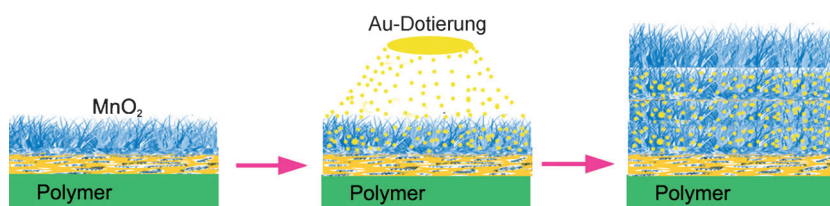


Gold: Ein Au^{III} -Alken-Komplex wurde hergestellt und NMR-spektroskopisch und röntgenkristallographisch charakterisiert. Die Bindungseigenschaften wurden mit theoretischen Methoden untersucht. Die ungleichen Bindungslängen in $[(\text{cod})\text{AuMe}_2]^+$ resultieren daraus, dass die Präferenz des 1,5-Cyclooctadiens (cod) für nichtparallele Doppelbindungen die Rückbindung durch das Metall, die eine parallele Doppelbindung begünstigt, überwiegt.

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 MnO_2 by Atomic Doping



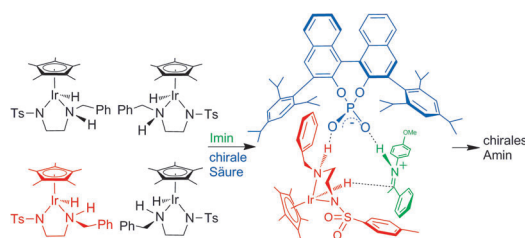
Elektrochemischer Energiespeicher: Das Leistungsverhalten von MnO_2 als pseudokapazitives Material wurde durch Dotieren mit Goldatomen gesteigert (siehe

Bild). Die resultierende MnO_2 -Elektrode zeigte eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit und eine bemerkenswerte Stabilität unter cyclovoltammetrischer Zyklierung.

Asymmetrische Hydrierung

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

Cooperative Catalysis through Noncovalent Interactions



Einer von vieren: 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.

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte Fest-Symposium

GDCh
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
Schirmacher
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert Schlögl



George M.
Whitesides



Ahmed Zewail
(Nobelpreis 1999)



 Jetzt
anmelden:

angewandte.org/symposium

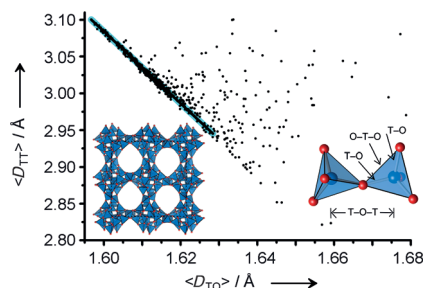
* Die Chemiedozententagung 2013
findet am 11. und 13. März 2013 an
gleicher Stelle statt.



WILEY-VCH



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



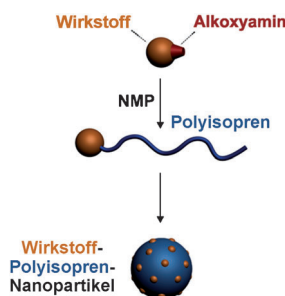
Lokale interatomare Abstände in existierenden Zeolithen gehorchen spezifischen Regeln. Daraus ließ sich ein Satz verlässlicher Kriterien für die gezielte Suche nach Synthesekandidaten im riesigen Pool hypothetischer Zeolithe ableiten. Ein Beispiel sind die mittleren T-T- und T-O-Abstände ($\langle D_{TT} \rangle$ 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).

Zeolithstrukturen

Y. Li, J. Yu,* R. Xu — 1717–1721

Criteria for Zeolite Frameworks Realizable for Target Synthesis

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.

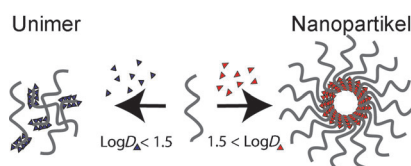


Polymernanopartikel

S. Harrison, J. Nicolas,* A. Maksimenko, D. T. Bui, J. Mougin, P. Couvreur — 1722–1726

Nanoparticles with In Vivo Anticancer Activity from Polymer Prodrug Amphiphiles Prepared by Living Radical Polymerization

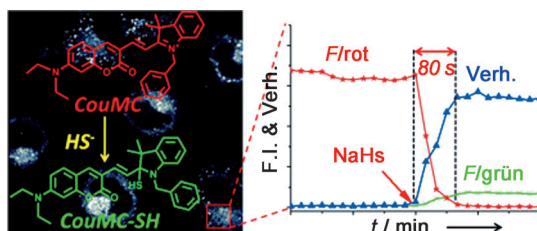
Chimäre Polypeptide mit einem kovalent gebundenen hydrophoben Molekül an einem Ende der Biopolymerkette können zu thermoresponsiven Nanopartikeln zusammenlagern, die als Wirkstofftransportsysteme geeignet sind. Moleküle mit einem Verteilungskoeffizienten größer als 1.5 verleihen den Polymeren genügend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



Wirkstofftransportsysteme

J. R. McDaniel, J. Bhattacharyya, K. B. Vargo, W. Hassounah, 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

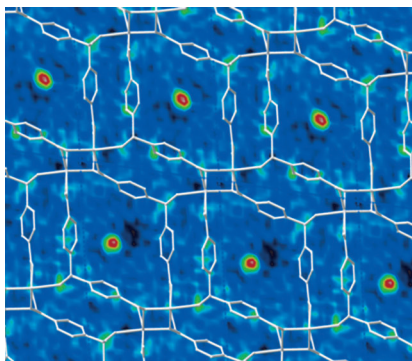
A Ratiometric Fluorescent Probe for Rapid Detection of Hydrogen Sulfide in Mitochondria

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 nanoporösen Koordinationsgerüst wurde durch eine Kombination verschiedener Methoden, wie Einkristallröntgenbeugung, In-Situ-Pulverdiffraktometrie und theoretische Studien, bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass das adsorbierte CO₂-Molekül in einer Tasche zwischen zwei Phenylringen bleibt und mit der aromatischen Elektronendichte wechselwirkt (siehe Bild).

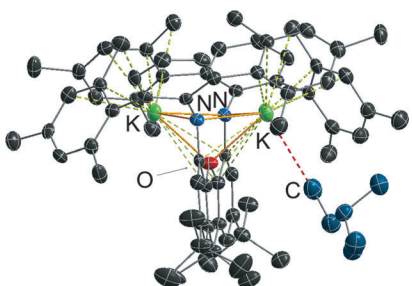
Innentitelbild

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.

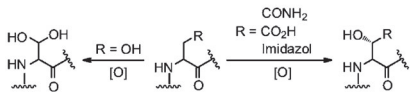
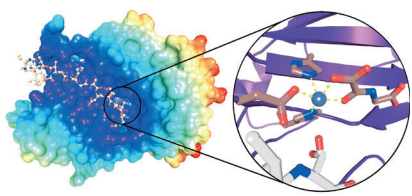


Bioorganische Chemie

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



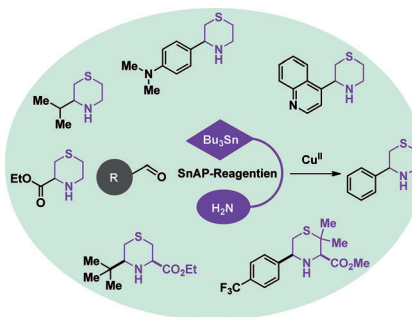
Substratspezifische Wirksamkeit: Biochemische und kristallographische Analysen zeigen, dass die HIF-Hydroxylase (HIF = Hypoxie-induzierbarer Faktor) promiskuitiv bezüglich der Hydroxylierung in der β -Position von Aminosäureresten ist und zusätzlich zu Asn, Asp und His auch Leu und Ser hydroxyliert.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

Gesättigte Heterocyklen

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

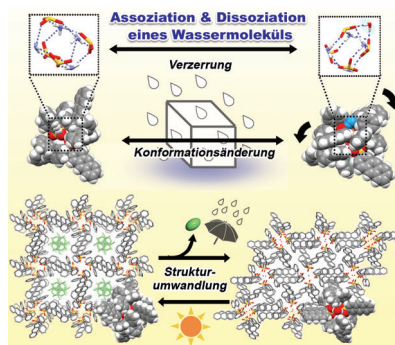


SnAP Reagents for the Transformation of
Aldehydes into Substituted
Thiomorpholines—An Alternative to
Cross-Coupling with Saturated
Heterocycles



Die Umwandlung von Aldehyden in N-unsubstituierte 3-Thiomorpholine bildet eine einfache Alternative zu metallkatalysierten Kreuzkupplungen, die zur Funktionalisierung gesättigter N-Heterocyklen 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 Reagentien 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 Gast-ausschluss und ein verändertes Fluoreszenzverhalten.



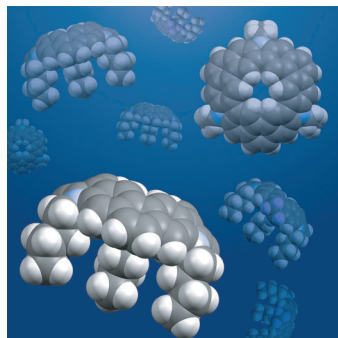
Supramolekulare Chemie

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.



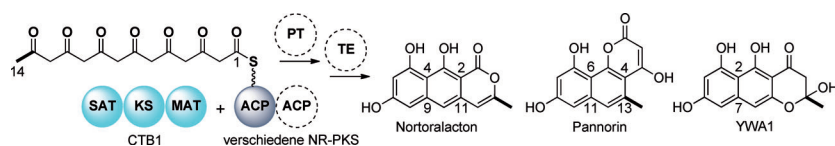
Geodätische Polyarene

D. Myśliwiec, M. Stępień* — 1757 – 1761

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



Innen-Rücktitelbild



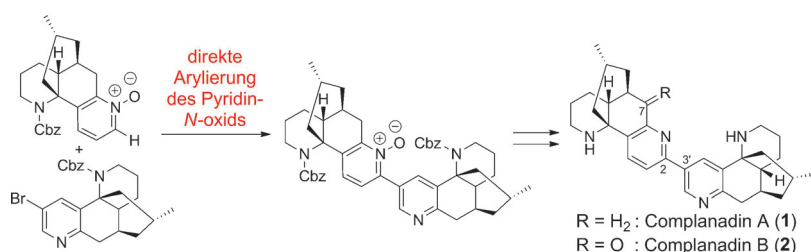
Nach den Regeln spielen: Der kombinatorische Domänen austausch zwischen „abgebauten“ nichtreduzierenden Polyketid-Synthasen (NR-PKSs) deckt die Regeln auf, nach denen der Zusammenbau der Produkte erfolgt. Die von einzelnen katalytischen Domänen ausgeübte Kontrolle

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. Hiram — 1766 – 1769

Total Syntheses of Complanadines A and B

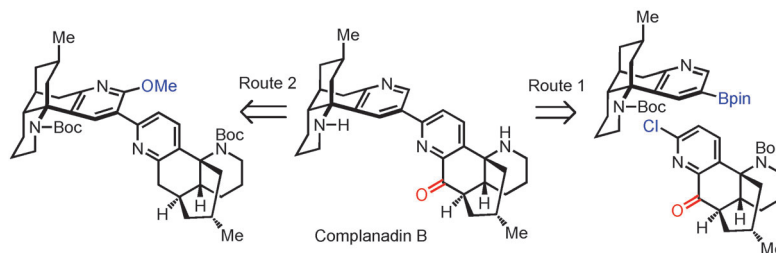


Naturstoffe

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

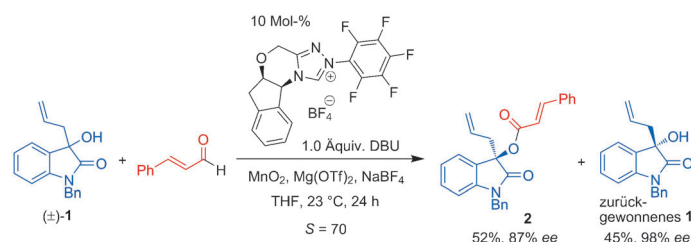
mit einer weiteren Lycodin-Einheit gekuppelt, während Route 2 auf einer selektiven Oxygenierung an einer von zwei pseudo-benzylischen Positionen beruht.

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 enantio-selektive 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 Eantiomerenreinheit. *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 elektronischen Struktur eines Kohlenstoffnitrid-polymers gelang durch direkte Cokondensation von Harnstoff und Ph_4BnA . Mit diesem Verfahren werden bordotierte Kohlenstoffnitridnanoblätter erhalten (siehe Bild), die den Lichteinfang optimieren und die Oberflächenreaktivität bei der Wasserstoffphotosynthese erhöhen.

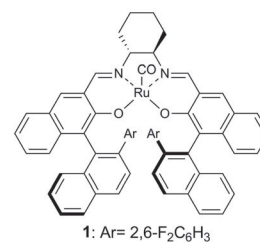
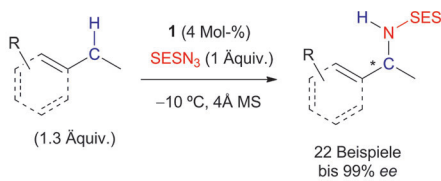


C-H-Aminierung

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

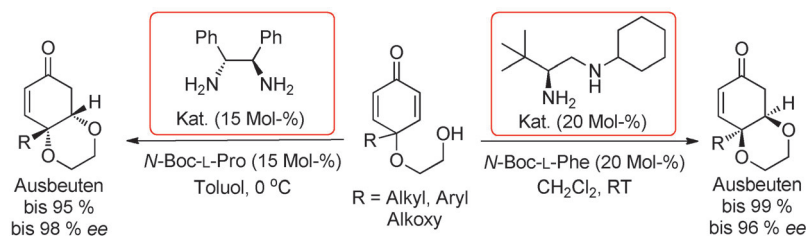


Enantio- und Regioselective
Intermolecular Benzylic and Allylic C–H
Bond Amination



Bis ins kleinste Detail: Der Ruthenium-carbonyl-Salen-Komplex **1** katalysiert die hoch enantioselective und regioselective Aminierung benzylicher und allylischer C-H-Bindungen mit 2-(Trimethylsilyl)-

ethansulfonylazid (SESN_3) als Nitrenquelle. Eine Ethylgruppe konnte sogar in Gegenwart einer *n*-Propyl-Gruppe selektiv aminiert werden.



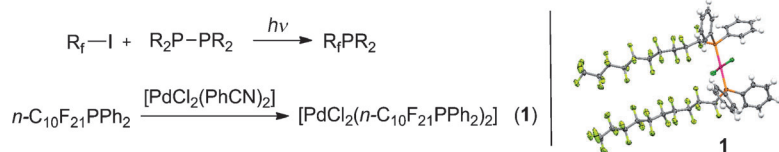
Unter Iminiumaktivierung liefert die Titelreaktion enantiomerenangereicherte 1,4-Dioxan-Derivate in Ausbeuten bis 99% und mit bis zu 98% ee. Die Methode bietet einen schnellen und stereo-

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 perfluoralkylierte 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.

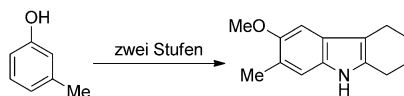
Synthesemethoden

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



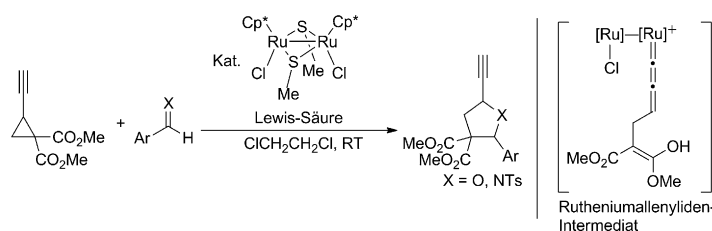
Neuer Dreh: Ohne salpetrige Säure, ohne Diazoniumion und ohne Übergangsmetall kommt die hier vorgestellte Variante der Fischer-Indolsynthese aus. Die Kondensation von Chinonmonoketalen mit aliphatischen Hydrazinhydrochloriden liefert Indole über Alkylaryldiazon-Intermediate. Diese Ergänzung der klassischen 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-Ethynyltetrahydrofurane 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



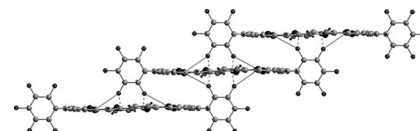
Antiaromatizität

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 expan-
dierte vinyloge Isophlorine mit nichtko-
valenten Fluor-Chalkogen-Wechselwirkun-
gen werden beschrieben. Kovalent
gebundene Fluorsubstituenten ragen in
die großen Makrocyclen hinein und gehen
dort nichtbindende Wechselwirkungen ein
(siehe Bild).

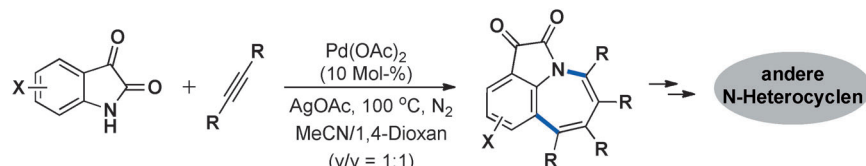


Benzazepin-Synthese

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 Struktur motive aus der
medizinischen Chemie, die Benzazepine,
können glatt durch palladiumkatalysierte

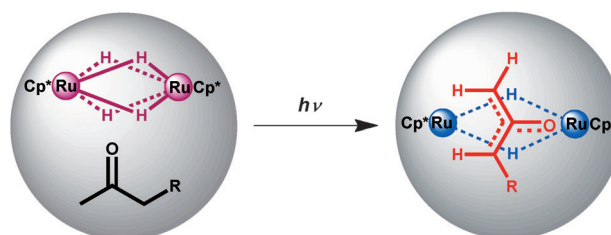
oxidative Cycloaddition von Isatinen mit
verschiedenen Alkinen aufgebaut werden.

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 zweikerni-
gem 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-Buta-
non führt zur Wasserstoff-Abstraktion in

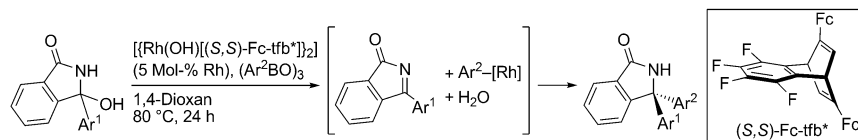
den α - und α' -Positionen zur Carbonyl-
gruppe. Es entstehen zweikernige Oxatri-
methylenmethan-Komplexe, $[(\text{Cp}^*\text{Ru})-(\mu-$
 $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-CH}_2\text{COCHR})(\mu\text{-H})_2(\text{RuCp}^*)]$ ($\text{R} = \text{H}$
und CH_3).

Asymmetrische Arylierung

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

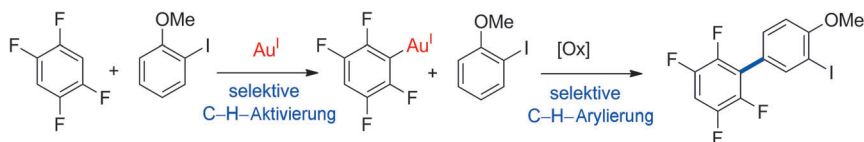


Hydroxorhodium/Chiral Diene Complexes
as Effective Catalysts for the Asymmetric
Arylation of 3-Aryl-3-hydroxyisoindolin-1-
ones



Wasser ist „out“, Aryl ist „in“: Die asym-
metrische Synthese von Isoindolin-1-onen
mit α -Triaryl-substituiertem stereogenem
Zentrum gelang durch die enantioselek-
tive Addition von Arylborenaxinen an 3-Aryl-

3-hydroxyisoindolin-1-one. Der Katalysa-
tor, ein Hydroxorhodiumkomplex mit chi-
ralem Dienliganden, erzeugt in situ cycli-
sche *N*-Carbonylketimine durch Dehy-
drierung.



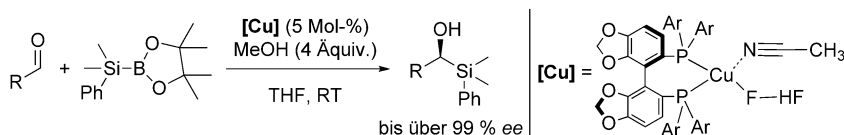
Oxidative Kupplung

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

Gold bringt uns zusammen: Indem die orthogonale Reaktivität von Au^I und Au^{III} bei der C–H-Aktivierung elektronenarmer 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.



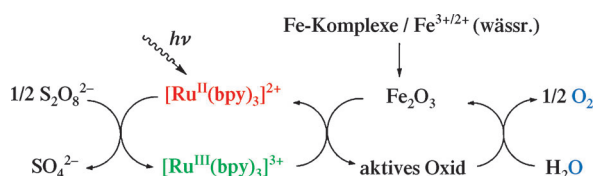
Enantioselektive Silylierung

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

Copper-Catalyzed Addition of Nucleophilic Silicon to Aldehydes

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

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



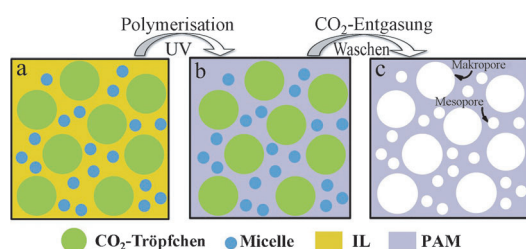
Wasseroxidation

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

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

talysatoren (siehe Schema), aus denen α -Fe₂O₃-Nanopartikel als der eigentliche Katalysator für die Wasseroxidation mit einer Umsatzzahl über 1000 erzeugt werden.



Hochporöse Polymere mit hierarchischen makro- und mesoporösen Strukturen wurden mit der Titelmethode unter UV-Bestrahlung synthetisiert. Die Porosität der Polymere kann über den CO₂-Druck

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

Heterogene Katalyse

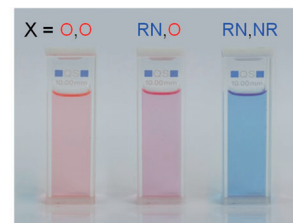
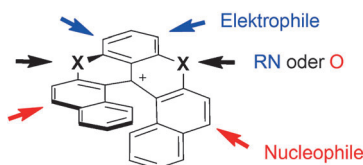
L. Peng, J. Zhang, J. Li, B. Han, Z. M. Xue, G. Yang 1836–1839

Macro- and Mesoporous Polymers Synthesized by a CO₂-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

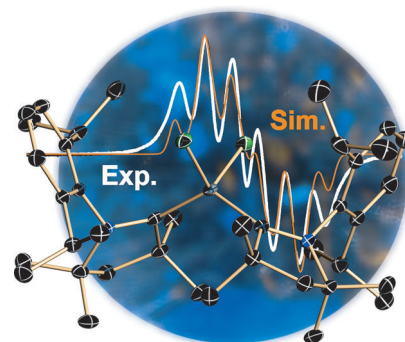
oder Kondensationen erhöhen die Diversität zusätzlich und öffnen einen Zugang zu Spezies mit Absorptionen bis in den Nahinfrarotbereich. Die Diaza-Salze können als einzelne Enantiomere erhalten werden.

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 Polymorphs 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-

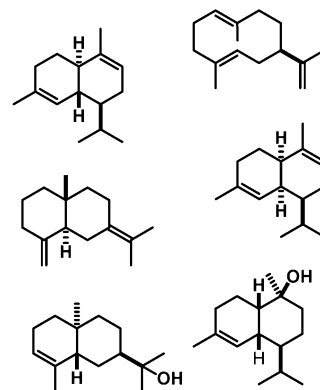
setzung von N-Methylanilinen, sondern es können erstmals auch andere N-Alkylaniline und sogar Dialkylamine eingesetzt werden. Die besten erreichten Selektivitäten zugunsten eines linearen Produktes liegen im Bereich > 90:10.

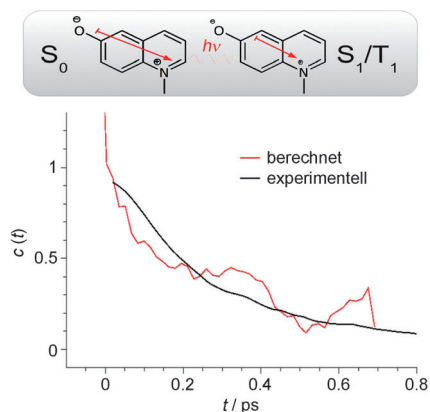
Terpen-Biosynthese

P. Rabe, J. S. Dickschat* — 1855 – 1857

Schnelle chemische Charakterisierung bakterieller Terpen-Synthasen

Moderne Sequenzieretechniken 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).



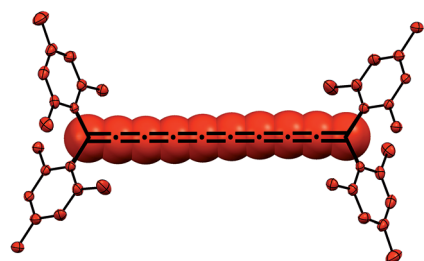


Wasserdynamik: Moleküldynamiksimulationen in Kombinationen mit zeitabhängigen DFT-Rechnungen sind in der Lage, den experimentell beobachteten Verlauf der zeitabhängigen Stokes-Verschiebung einer molekularen Sonde (MQ) im Femtosekundenbereich auf molekularer Ebene zu erklären. Eine wichtige Komponente 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. Wendinger, C. D. Methfessel, F. Hampel, R. R. Tykwinski* — 1862 – 1867

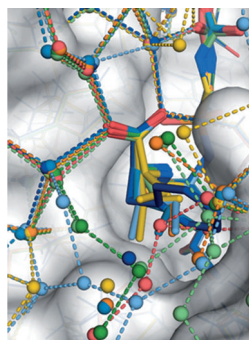
Synthese und Struktur von Tetraarylcumulen: Charakterisierung der Bindungslängenalternanz in Abhängigkeit der Moleküllänge



Titelbild



Der hydrophobe Effekt wird üblicherweise mit einer schrittweisen Verdrängung von Wassermolekülen aus der Proteinbinde-tasche durch hydrophobe Ligandengrup-pen erklärt. Meist wird er als Entropie-getrieben angenommen, Studien am Mo-dellsystem Thermolysin ergeben nun jedoch sowohl starke Änderungen in der Enthalpie wie Entropie. Letztendlich sind es Änderungen in den Bindungseigen-schaften der Wassermoleküle, die das thermodynamische Profil des hydropho-ben Effekts bestimmen.



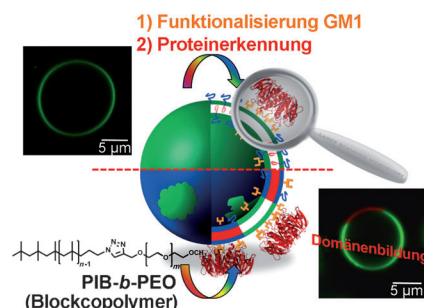
Protein-Ligand-Komplexe

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 Cholera-toxin B und GM1-funktionalisier-ten Phospholipid-Hybridmembranen können über die Membranzusammenset-zung kontrolliert werden. Die Bindung des Proteins an einheitlich gemischte oder phasenseparierte Hybridmembran spiegelt deren hohe Biofunktionalität und Kompatibilität wider. Konfokale Lasermi-kroskopie 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

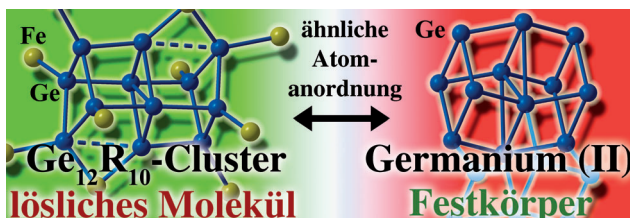


Hauptgruppenchemie

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



$[\text{Ge}_{12}\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}_8\{\text{FeCp}(\text{CO})\}_2]$ – ähnliche
Atomanordnungen im Ge_{12} -Clusterkern
und in der Hochdruckmodifikation
Germanium (II)



Ähnlich und doch grundverschieden: Die
Reaktion einer GeBr_4 -Lösung mit
 $\text{K}[\text{FeCp}(\text{CO})_2]$ (Cp = Cyclopentadienyl)
führt zu $[\text{Ge}_{12}\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}_8\{\text{FeCp}(\text{CO})\}_2]$
(**1**), denen die Anordnung der Germa-
niumatome im Clusterkern als Ausschnitt
aus der Hochdruckmodifikation Germa-

nium (II) beschrieben werden kann. Mas-
senspektrometrische Untersuchungen an
 $[\text{Ge}_6\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}_6\{\text{FeCp}(\text{CO})\}]^-$ (**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.

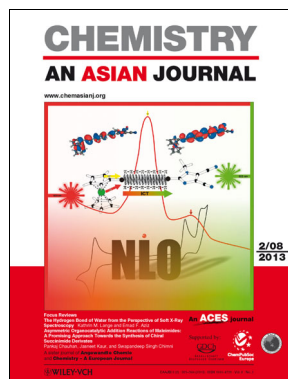


Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access).

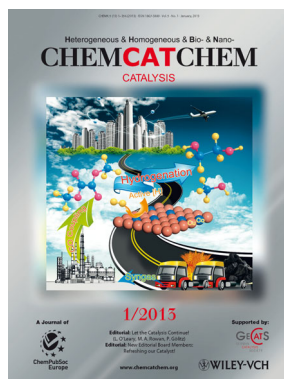


Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).

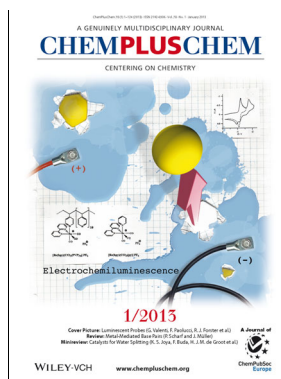
Weitere Informationen zu:



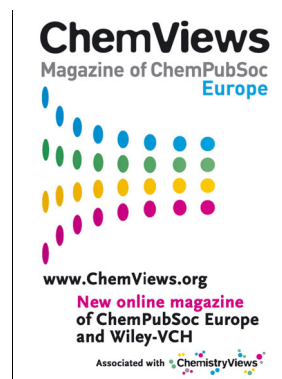
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org