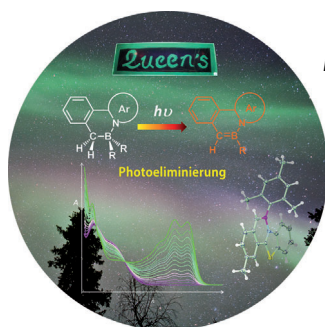
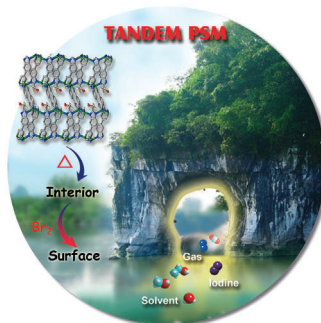




... , die auf der Kooperation zwischen Mg-Ionen und einem chelatisierenden Liganden beruhen (im Bild durch Karpfen dargestellt), werden von K. Ishihara et al. in der Zuschrift auf S. 4647 ff. beschrieben. Die enantioselektive 1,4-Hydrophosphanylierung von α,β -ungesättigten Estern mit Diarylphosphanoxiden und die 1,2-Hydrophosphonylierung von α,β -ungesättigten Ketonen mit Dialkylphosphiten gelangen mithilfe chiraler 3:2-Komplexe von (*R*)-(H₈-)BINOLat/Mg^{II}-Ionen.

Metall-organische Gerüststrukturen

M. H. Zeng, M. Kurmoo et al. beschreiben in der Zuschrift auf S. 4636 ff. Modifizierungen eines neuen Metall-organischen Gerüsts nach dessen Synthese. Die Veränderungen betreffen sowohl die Oberfläche als auch das Innere der Kanäle.

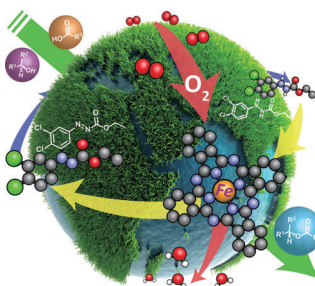


Photoeliminierung

Stark fluoreszierende Azaborine können aus B₃N₃-heterocyclischen Verbindungen durch Photoeliminierung in Lösung und im Festzustand aufgebaut werden, wie S. Wang et al. in der Zuschrift auf S. 4642 ff. zeigen.

Eisenkatalyse

In der Zuschrift auf S. 4711 ff. stellen T. Taniguchi et al. Mitsunobu-Reaktionen vor, die in Gegenwart eines Eisenphthalocyanins und von wiederverwendbaren 2-Arylhydrazincarbonsäureethylestern an Luft ablaufen.



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*

4612 – 4614



„Meine Lieblingsgerichte sind indische und thailändische Gerichte.

Ich begutachte wissenschaftliche Arbeiten gerne, weil sie manchmal überraschend gut sind ...“

Dies und mehr von und über Burkhard König finden Sie auf Seite 4616.

Autoren-Profil

Burkhard König _____ 4616



D. G. Blackmond



R. H. Friend



H. Topsøe



B. D. Freeman

Nachrichten

In die National Academy of Engineering aufgenommen:

D. G. Blackmond, R. H. Friend und H. Topsøe _____ 4617

Roy W. Tess Award in Coatings:

B. D. Freeman _____ 4617

Bücher

Alkane C–H Activation by Single-Site Metal Catalysis

Pedro J. Pérez

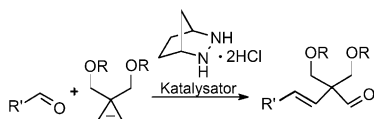
rezensiert von I. Hermans _____ 4618

Highlights

Synthesemethoden

A.-L. Lee* 4620–4621

Organokatalytische Carbonyl-Olefin-Metathese



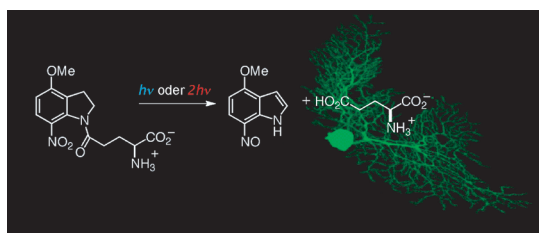
Es geht heiß her: Eine neue Strategie der [3+2]-Cycloaddition/Cycloreversion ermöglicht die thermisch erlaubte, katalytische Carbonyl-Olefin-Metathese (siehe Schema). Bisherige Verfahren waren hingegen auf stöchiometrische Mengen von Übergangsmetallreagentien oder photochemische Ansätze angewiesen.

Aufsätze

Zwei-Photonen-Verfahren

G. Bort, T. Gallavardin, D. Ogden,*
P. I. Dalko* 4622–4634

Von Ein- zu Zwei-Photonen-Sonden:
photoaktivierbare Reagentien, Aktuatoren
und Photoschalter



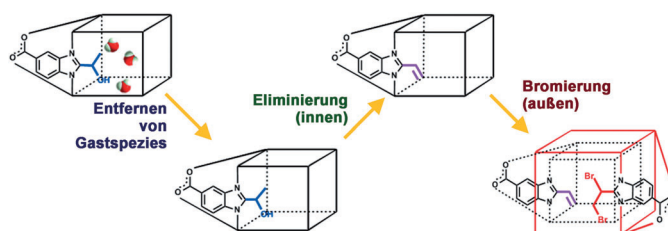
Molekulare Systeme, die mit Licht „fern-gesteuert“ werden können, sind von wachsender Bedeutung in der Zellbiologie und den Neurowissenschaften. Bei der Visualisierung biologischer Gewebe hat das Verfahren der Zwei-Photonen-Anre-

gung spezifische Vorzüge gegenüber dem klassischen Ein-Photonen-Ansatz, allerdings ist die Entwicklung geeigneter Sondenmoleküle, die mit der Zellphysiologie kompatibel sind, eine beträchtliche Herausforderung.

Zuschriften

Metall-organische Gerüststrukturen

F. Sun, Z. Yin, Q. Q. Wang, D. Sun,
M. H. Zeng,* M. Kurmoo* 4636–4641



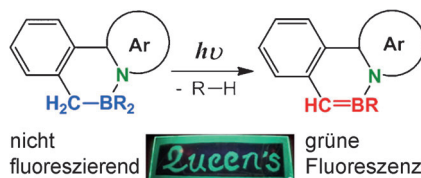
Tandem Postsynthetic Modification of a Metal–Organic Framework by Thermal Elimination and Subsequent Bromination: Effects on Absorption Properties and Photoluminescence

Drinnen und draußen: Zwei schrittweise postpräparative Modifizierungen – zunächst eine Eliminierung in den Kanälen, gefolgt von einer Bromierung an der Oberfläche – wurden in der Synthese eines neuen Metall-organischen Hybrid-

gerüsts ausgeführt. Das Vorliegen unterschiedlicher Gruppen führt zu drastischen Effekten, die mithilfe von Gassorptions-experimenten und der Einlagerung/Freisetzung von Solvens- und Iodmolekülen studiert wurden.

Frontispiz

Stark fluoreszierende π -konjugierte polycyclische Azaborine können aus B,N-heterocyclischen Verbindungen mit einer $\text{BR}_2\text{-CH}_2$ -Einheit durch Eliminierung eines R-H-Moleküls erhalten werden (siehe Schema). Diese sauber ablaufenden Photoeliminierungen gelingen sowohl in Lösung als auch in mit den Vorstufenmolekülen dotierten Polymeren.



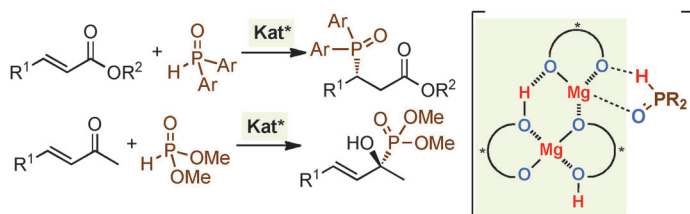
Photochemie

J. S. Lu, S. B. Ko, N. R. Walters, Y. Kang, F. Sauriol, S. Wang* — 4642 – 4646

Formation of Azaborines by Photoelimination of B,N-Heterocyclic Compounds



Innen-Rücktitelbild



Auf gute Zusammenarbeit: Supramolekulare kooperative Brønsted/Lewis-Säure/Base-Katalysatoren, die in situ aus einfachen chiralen Magnesium(II)-binaphtholat-Auqakomplexen gebildet werden, vermittelten die enantioselektive 1,4-

Hydrophosphanylierung von α,β -ungesättigten Estern mit Diarylphosphanoxiden. Die 1,2-Hydrophosphonylierung von α,β -ungesättigten Ketonen mit Dialkylphosphiten wurde ebenfalls katalysiert (siehe Schema).

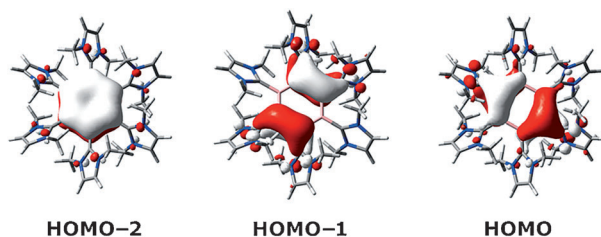
Asymmetrische Katalyse

M. Hatano, T. Horibe, K. Ishihara* — 4647 – 4651

Chiral Magnesium(II) Binaphtholates as Cooperative Brønsted/Lewis Acid-Base Catalysts for the Highly Enantioselective Addition of Phosphorus Nucleophiles to α,β -Unsaturated Esters and Ketones



Titelbild



Konkurrenz für Benzol: Die π -Konjugation längs B-C-N-Ketten und eine merkliche Verschiebung in den Valenzbereich von σ -Molekülorbitalen (HOMO-6) bedingen die hohe Beständigkeit des Dimers $[\text{B}(\text{NHC})_2]_2$ (NHC = N-heterocyclisches

Carben). Cyclische Verbindungen $[\text{B}(\text{NHC})_n]_n$ (siehe ausgewählte MOs für $n = 6$) zeigen ähnliche Strukturmerkmale und Aromatizitäten wie die entsprechenden Kohlenwasserstoffe $(\text{CH})_n$.

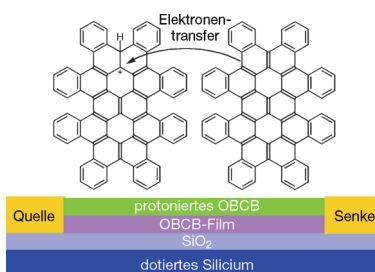
Computerchemie

T. B. Tai,* M. T. Nguyen* — 4652 – 4655

Boron-Boron Multiple Bond in $[\text{B}(\text{NHC})_2]_2$: Towards Stable and Aromatic $[\text{B}(\text{NHC})_n]_n$ Rings



Großflächige Moleküle: Das neue organische Dünnschichtmaterial Octabenz-circumbiphenyl (OBCB; siehe Schema) bildet die aktive Schicht in einem Feldeffekttransistor, der simultan mit zwei verschiedenen Eingaben geschaltet werden kann: elektrische Spannung und Protonierung.



Materialchemie

S. Xiao, S. J. Kang, Y. Zhong, S. Zhang, A. M. Scott, A. Moscatelli, N. J. Turro, M. L. Steigerwald, H. Li,* C. Nuckolls* — 4656 – 4660

Controlled Doping in Thin-Film Transistors of Large Contorted Aromatic Compounds

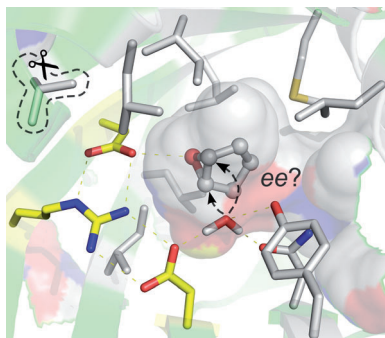


Sauer macht lustig – Angewandte schlau



www.angewandte.de

Angewandte
125 **Chemie**
JAHRE Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker GDCh

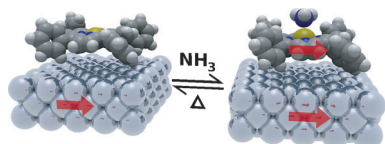


Mit großen Modellen des aktiven Zentrums (siehe Bild) wurde die Selektivität der Limonenepoxid-Hydrolase untersucht, sowohl für den Wildtyp als auch für Mutanten, die durch gerichtete Evolution optimiert worden waren. Da die theoretischen Resultate gut mit experimentellen Daten übereinstimmen, könnte der quantenchemische Clusteransatz ein potentes Hilfsmittel auf dem Gebiet der asymmetrischen Biokatalyse darstellen.

Biokatalyse

M. E. S. Lind, F. Himo* — 4661 – 4665

Quantum Chemistry as a Tool in Asymmetric Biocatalysis: Limonene Epoxide Hydrolase Test Case

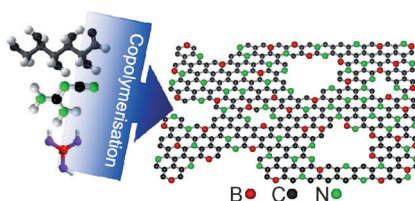


Erstaunlich wandlungsfähiges Ammoniak: Der molekulare, auf einer ferromagnetischen Co-Oberfläche fixierte Spinzustand eines Ni^{II}-Porphyrins kann durch Aufnahme bzw. Abgabe eines gasförmigen NH₃-Liganden reversibel zwischen einem Spin-Aus- ($S=0$) und Spin-An-Zustand ($S=1$) geschaltet werden (siehe Bild). Diese Beobachtung verweist auf eine mögliche Verwendung dieses Systems als molekularer magnetochemischer Sensor und in der Spintronik.

Magnetochemie

C. Wäckerlin, K. Tarafder, J. Girovsky, J. Nowakowski, T. Hählen, A. Shchyrba, D. Siewert, A. Kleibert, F. Nolting, P. M. Oppeneer, T. A. Jung,* N. Ballav* — 4666 – 4669

Ammonia Coordination Introducing a Magnetic Moment in an On-Surface Low-Spin Porphyrin



Ein einfacher, aber leistungsfähiger chemischer Prozess – die Copolymerisation von Glucose mit Borsäure in Gegenwart von Dicyandiamid als Templat (siehe Bild) – wurde zur direkten Synthese von dotierten Graphen-Monolithen mit nanoporösen Ebenen verwendet. Die „löchrigen“ Graphen-Monolithe verfügen über eine große Oberfläche und zeigen exzellente Aktivitäten als metallfreie Kohlenstoffkatalysatoren für selektive Oxidationen.

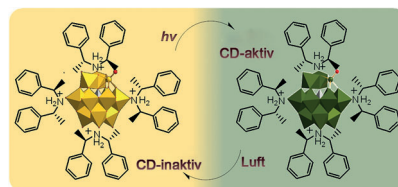
Carbokatalyse

X. H. Li,* M. Antonietti — 4670 – 4674

Polycondensation of Boron- and Nitrogen-Codoped Holey Graphene Monoliths from Molecules: Carbocatalysts for Selective Oxidation



Redoxschaltung: Chirale Heteropolyblauverbindungen wurden aus achiralen Polyoxometallatclustern durch intermolekulare Wechselwirkung mit einer chiralen organischen Verbindung erzeugt. Die reversible Photochromie der Polyoxometallate wurde genutzt, um ein gezieltes chiroptisches Schalten der Clusterkomplexe zu erreichen (siehe Bild).



Polyoxometallate

Y. Wang, H. Li, C. Wu, Y. Yang, L. Shi, L. Wu* — 4675 – 4679

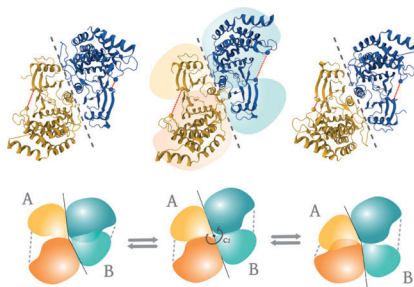
Chiral Heteropoly Blues and Controllable Switching of Achiral Polyoxometalate Clusters



VIP Proteindynamik

M. Sahún-Roncero, B. Rubio-Ruiz, G. Saladino, A. Conejo-García, A. Espinosa, A. Velázquez-Campoy, F. L. Gervasio, A. Entrena, R. Hurtado-Guerrero* — 4680 – 4684

The Mechanism of Allosteric Coupling in Choline Kinase $\alpha 1$ Revealed by the Action of a Rationally Designed Inhibitor

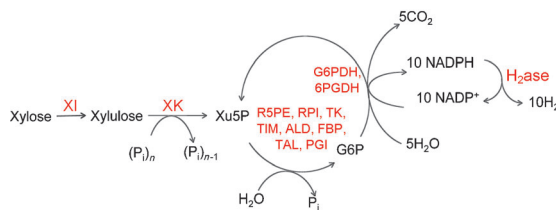


Im Mittel doch symmetrisch: Kombinierte experimentelle und Computerstudien der Bindungsweise eines rational entworfenen Inhibitors der dimeren Cholinekinase $\alpha 1$ (CHOK $\alpha 1$) erklären die molekularen Mechanismen der negativen Kooperativität (siehe Schema) und wie die Monomere verknüpft sind. Die Ergebnisse geben Aufschluss darüber, wie die Symmetrie des Dimers trotz fehlender Konservierung in den statischen Kristallstrukturen teilweise konserviert werden kann.

Biokatalyse

J. S. Martín del Campo, J. Rollin, S. Myung, Y. Chun, S. Chandrayan, R. Patiño, M. W. Adams, Y.-H. P. Zhang* — 4685 – 4688

High-Yield Production of Dihydrogen from Xylose by Using a Synthetic Enzyme Cascade in a Cell-Free System



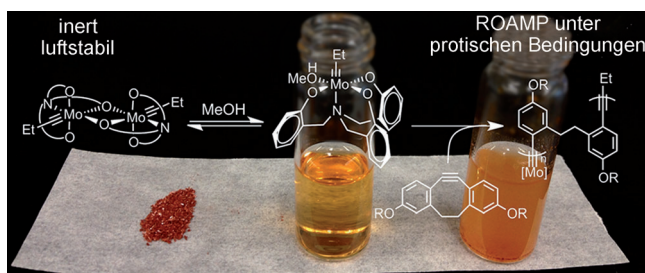
13 Enzyme in einem Reaktor (rot im Schema), darunter die neue Polyphosphat-Xylulokinase (XK), wandeln Xylose in H_2 und CO_2 um, wobei nahezu 100% der theoretisch möglichen Ausbeute erreicht

werden. Die Ergebnisse legen nahe, dass zellfreie Biosysteme ausgehend von Xylose kostengünstig H_2 produzieren könnten. Xu5P = Xylulose-5-phosphat, G6P = Glucose-6-phosphat.

Alkinmetathese

D. W. Paley, D. F. Sedbrook, J. Decatur, F. R. Fischer, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls* — 4689 – 4692

Alcohol-Promoted Ring-Opening Alkyne Metathesis Polymerization



Mit Alkohol geht's richtig los! Ein luftstabiler dimerer Molybdänalkylid-Komplex wird durch den Zusatz von Methanol für die Ringöffnungs-Alkinmetathesepolymerisation (ROAMP) aktiviert. Die

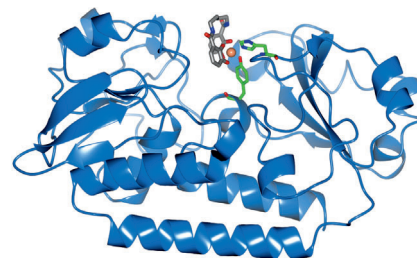
Reaktion ist mit Wasser und phenolhaltigen Substraten kompatibel, ebenso mit der photochemischen Erzeugung von Alkinmonomeren aus Cyclopropenen in situ.

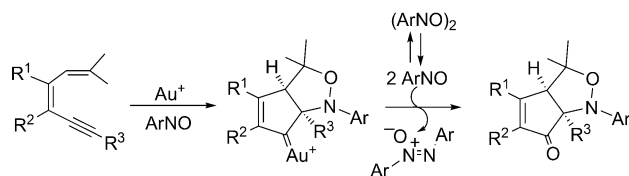
Siderophore

D. J. Raines, O. V. Moroz, K. S. Wilson, A.-K. Duhme-Klair* — 4693 – 4696

Interactions of a Periplasmic Binding Protein with a Tetradentate Siderophore Mimic

... am Eisen hängt doch alles: Der Eisen(III)-Komplex eines vierzähligen Siderophor-Mimetikums wurde synthetisiert und mit dem periplasmatischen Bindeprotein CeuE von *Campylobacter jejuni* kokristallisiert. Neben elektrostatischen Wechselwirkungen und Wasserstoffbrücken zwischen der Bindungstasche und dem Substrat belegt die Struktur die direkte Koordination von zwei Aminosäureseitenketten an das Fe^{III} -Zentrum (orange, siehe Bild).





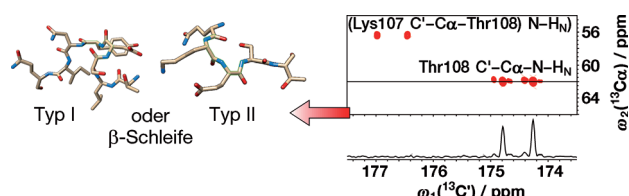
Goldene Alternative: Die Titelreaktion (siehe Schema) liefert ihre heterocyclischen Produkte hoch stereokontrolliert

und in guten Ausbeuten. Zur Aufklärung des Mechanismus wurden zusätzliche Experimente durchgeführt.

Synthesemethoden

C. H. Chen, Y. C. Tsai,
R.-S. Liu* 4697–4701

Gold-Catalyzed Cyclization/Oxidative [3+2] Cycloadditions of 1,5-Enynes with Nitrosobenzenes without Additional Oxidants



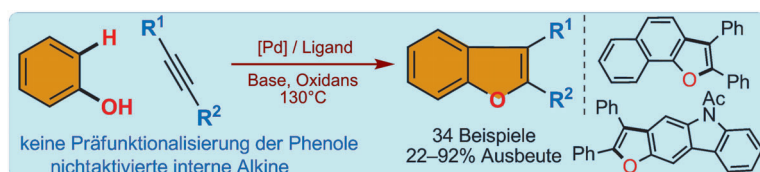
Hochauflösende NMR-Messungen der Interferenz zwischen $^1\text{H}(i)$ - $^{15}\text{N}(i)$ - $^{13}\text{C}'(i)$ -Dipoleffekten und der Anisotropie der chemischen Verschiebung einzelner Aminosäurepositionen liefern Informationen über lokale Rückgratstrukturen in intrin-

sich fehlgeordneten Proteinen. Eine Untersuchung des Tumorsuppressors BASP1 ergab eine Populationsveränderung der β -Schleifen-Strukturen bei tiefen pH-Werten und eine Komprimierung des BASP1-Strukturensembles.

NMR-Spektroskopie

J. Stanek, S. Saxena, L. Geist, R. Konrat,*
W. Koźmiński* 4702–4704

Probing Local Backbone Geometries in Intrinsically Disordered Proteins by Cross-Correlated NMR Relaxation



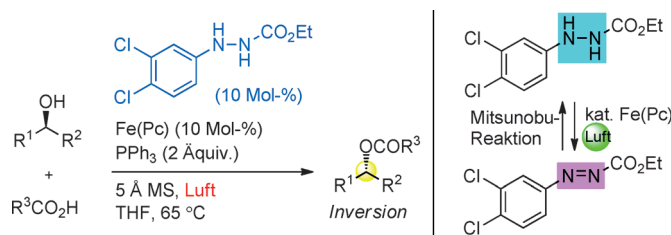
2,3-Disubstituierte Benzo[b]furane werden in einem Schritt aus Phenolen und einfachen, nichtaktivierten internen Alkinen aufgebaut (siehe Schema). Diese Pd-

katalysierte oxidative Anellierung hat eine hohe Substratbreite und ermöglicht den Zugang zu einer Vielzahl von Benzo[b]-furanen.

Synthesemethoden

M. R. Kuram, M. Bhanuchandra,
A. K. Sahoo* 4705–4710

Direct Access to Benzo[b]furans through Palladium-Catalyzed Oxidative Annulation of Phenols and Unactivated Internal Alkynes



Aerobes Recycling: Eine katalytische Menge eines Hydrazinreagens genügt, um Mitsunobu-Reaktionen in Gegenwart von Triphenylphosphan, einem Eisen-Katalysator und Luft zu vermitteln. Die

aktive Form des Katalysators, eine Azo-Spezies, kann einfach durch Eisen-katalysierte aerobe Oxidation erzeugt werden. MS = Molekularsieb, Pc = Phthalocyanin.

Synthesemethoden

D. Hirose, T. Taniguchi,*
H. Ishibashi 4711–4715

Recyclable Mitsunobu Reagents: Catalytic Mitsunobu Reactions with an Iron Catalyst and Atmospheric Oxygen



Rücktitelbild



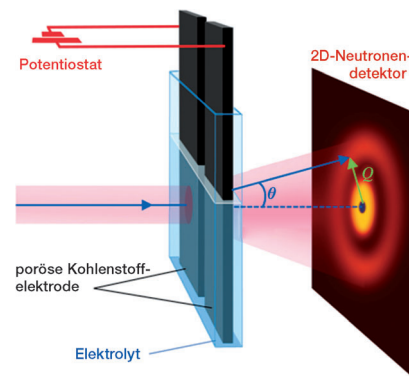
Kohlenstoffmaterialien

S. Boukhalfa, L. He, Y. B. Melnichenko,
G. Yushin* 4716–4720



Small-Angle Neutron Scattering for In Situ Probing of Ion Adsorption Inside Micropores

Eingespernte Ionen: Die hohe Eindringtiefe und Empfindlichkeit der Neutronenstreuung auf Isotopensubstitution wurde genutzt, um Änderungen in der Ionenkonzentration eines porösen Kohlenstoffmaterials als Funktion der angelegten Spannung und der Porengröße zu bestimmen. Abhängig von den Lösungseigenschaften und den Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und der Porenwand ist die Ionenabsorption verstärkt oder reduziert.



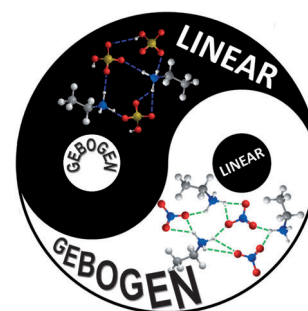
Wasserstoffbrücken

R. Hayes, S. Imberti, G. G. Warr,
R. Atkin* 4721–4725



The Nature of Hydrogen Bonding in Protic Ionic Liquids

Die Größe, Richtung, Stärke und Verteilung von Wasserstoffbrücken in mehreren protischen ionischen Flüssigkeiten (PILs) wurde durch Neutronenbeugung und Computersimulationen ermittelt. Die Wasserstoffbrücken variieren beträchtlich von kurzen, linearen bis zu langen, zwei- und dreifach gegabelten Bindungen. Die Natur der Wasserstoffbrücke spiegelt die makroskopischen Eigenschaften der PIL wider.

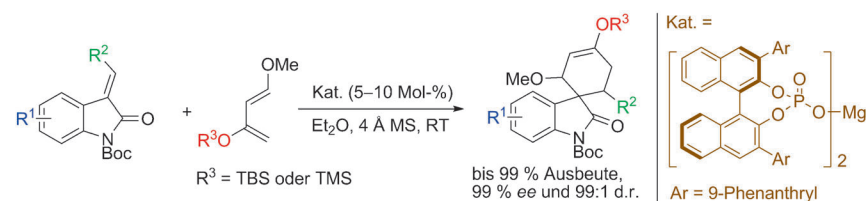


Asymmetrische Katalyse

G. Li, T. Liang, L. Wojtas,
J. C. Antilla* 4726–4730



An Asymmetric Diels–Alder Reaction Catalyzed by Chiral Phosphate Magnesium Complexes: Highly Enantioselective Synthesis of Chiral Spirooxindoles



Unter milden Bedingungen ermöglicht die Titelreaktion die Synthese verschiedener chiraler Spirooxindole. Der Zusatz eines

Molekularsiebs als Additiv hatte einen beträchtlichen Einfluss auf die Reaktionen.

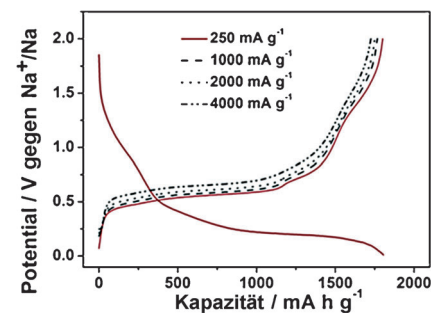
Anodenmaterialien

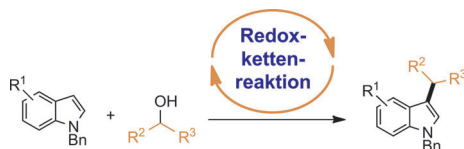
J. Qian, X. Wu, Y. Cao, X. Ai,
H. Yang* 4731–4734



High Capacity and Rate Capability of Amorphous Phosphorus for Sodium Ion Batteries

P und C im Verbund: Ein amorpher Phosphor-Kohlenstoff-Komposit wurde in einer Kugelmühle mechanisch aus rotem Phosphor und leitfähigem Kohlenstoffpulver synthetisiert. Durch eine außergewöhnliche Speicherkapazität für Natriumionen (1764 mAh g⁻¹; siehe Diagramm) und eine sehr hohe Entladungsrate bietet sich der Komposit als Anodenmaterial für Natriumionenbatterien an.





Keine Aktivierung nötig: Indol- und Pyrrolderivate werden in einer Redoxkettenreaktion unter Brønsted-Säure-Katalyse von nichtaktivierten sekundären aliphatischen Alkoholen alkylt. Die Reaktion

ist mit verschiedensten funktionellen Gruppen kompatibel, und erste Studien lassen vermuten, dass die 1,4-Reduktion eines Indolylcarbokations der dominante Reaktionsweg ist.

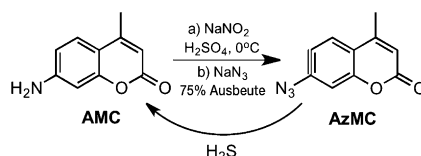
Synthesemethoden

X. Han, J. Wu* 4735 – 4738

Redox Chain Reaction—Indole and Pyrrole Alkylation with Unactivated Secondary Alcohols



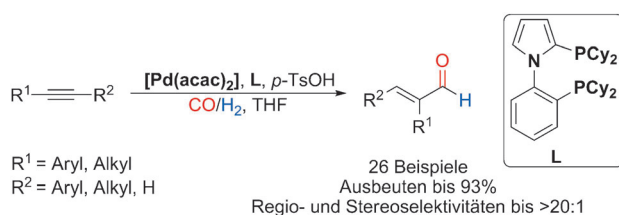
Geruchsempfindlich: Eine H₂S-selektive fluorogene Sonde, 7-Azido-4-methylcumarin (AzMC), dient zum empfindlichen Nachweis der Cystathionin-β-Synthase. Das Testverfahren ist zum Hochdurchsatz-Screening auf neuartige Enzyminhibitoren geeignet.



Fluoreszenzsonden

M. K. Thorson, T. Majtan, J. P. Kraus, A. M. Barrios* 4739 – 4742

Identification of Cystathionine β-Synthase Inhibitors Using a Hydrogen Sulfide Selective Probe



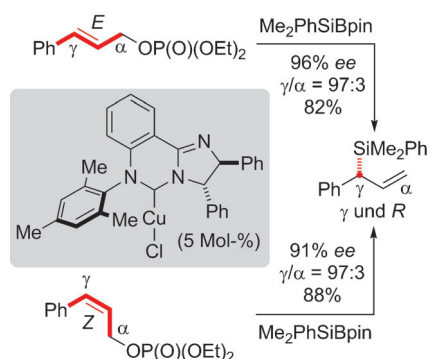
Atomeffizient: Ein selektiver Palladiumkatalysator hydroformyliert verschiedenartige Alkine unter Verwendung von Synthesegas (siehe Schema). Die glatten

Umwandlungen liefern nützliche α,β-ungesättigte Aldehyde in guten Ausbeuten und mit hohen Regio- und Stereoselektivitäten.

Hydroformylierungen

X. Fang, M. Zhang, R. Jackstell, M. Beller* 4743 – 4747

Selective Palladium-Catalyzed Hydroformylation of Alkynes to α,β-Unsaturated Aldehydes



Ein Quantum Gamma: Regio- und enantioselektive allylische Substitution mit einem durch Kupfer(I)-katalysierte Si-B-Bindungsaktivierung erzeugten Silicium-nukleophil bietet einen direkten Zugang zu α-chiralen Allylsilanen ausgehend von linearen Akzeptoren. Die enantiokonvergente Katalyse unter Verwendung von McQuades Kupfer(I)-Komplex mit einem sechsgliedrigen N-heterocyclischen Carbenliganden ist auf aryl- und alkylsubstituierte Allylphosphate anwendbar (siehe Schema).

Allylische Substitution

L. B. Delvos, D. J. Vyas, M. Oestreich* 4748 – 4751

Asymmetrische Synthese α-chiraler Allylsilane durch enantiokonvergente γ-selektive Kupfer(I)-katalysierte allylische Silylierung

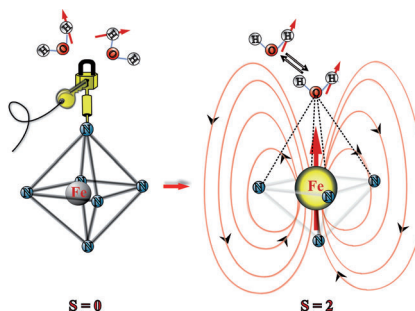


Magnetogene Sonden

F. Touti, P. Maurin,
J. Hasseroth* — 4752–4756



Magnetogenese unter physiologischen Bedingungen mit molekularen Sonden, die auf (bio-)chemische Analyten ansprechen



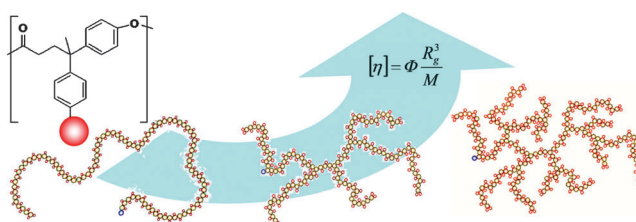
Spinzustandsänderung: Ein neues molekulares Konzept wird beschrieben, das die Erzeugung von Magnetismus in wässriger Lösung unter dem Einfluss eines Analyten ermöglicht: Ausgelöst durch einen chemischen Reaktionspartner oder ein Enzym wird ein diamagnetischer Komplex in einen paramagnetischen Komplex umgewandelt (siehe Bild). Die zwei entworfenen Eisen(II)-Chelatkomplexe sind leicht zugänglich und funktionieren bei physiologischen Bedingungen und in Blutserum.

Segmentdichte von Polymeren

A. Lederer,* W. Burchard, A. Khalyavina,
P. Lindner, R. Schweins — 4757–4761



Gilt das universelle Gesetz für verzweigte Polymere?



Ein einfacher und etablierter Weg, um die Größe von Polymer-Makromolekülen zu bestimmen, beruht auf der „universellen Kalibrierung“ basierend auf der Flory-Fox-Gleichung. Der Einfluss der Segmentdichte von realen verzweigten Systemen

auf diese fundamentale Gleichung wurde nun systematisch untersucht, indem Polymere mit diskreten molekularen Eigenschaften detailliert charakterisiert und präzise bewertet wurden.

DOI: 10.1002/ange.201302393

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. nun schon im 125. Jahrgang! Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzurblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Versammlungsberichte waren vor 50 Jahren ein fester Bestandteil der *Angewandten Chemie*. So veranstaltete die Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina im Januar 1963 die Vortragsstagung „Biochemische und klinische Problematik der Molekular-Genetik“ in Halle an der Saale, wo sich auch heute noch der Sitz der Leopoldina, der ältesten naturwissenschaftlich-medizinischen Gelehrten-Gesellschaft im deutschsprachigen Raum, befindet. Zu den Vortragenden gehörte unter anderem J. H. Matthaei, der für seine Entschlüsselung

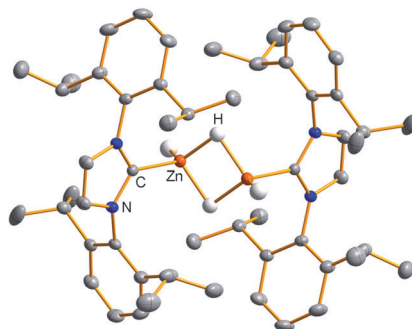
des Aminosäure-Codes mittels In-vitro-Experimenten bekannt ist. In Heft 41/2011 wurden diese und andere Experimente, die zur Entdeckung des genetischen Codes führten, in einem Essay von V. A. Erdmann und J. Barciszewski zusammengefasst.

Beim Makromolekularen Kolloquium in Freiburg im Breisgau wurden 1963 u. a. „N- und S-haltige Polymere als mögliche Schutzstoffe gegen radioaktive Strahlung“ diskutiert. Das Problem niedermolekularer Verbindungen mit der

Gruppierung -N-(CH₂)_{2,3}-S- ist ihre kurze Verweilzeit im Körper, und durch den Aufbau von Makromolekülen mit dieser Gruppierung sollte dieser Nachteil umgangen werden. Es stellte sich heraus, dass die langsame hydrolytische Spaltung bestimmter Polymere und Copolymere dieses Typs unter Körperbedingungen außer SH- und NH-haltigen Makromolekülen auch das hochaktive β-Mercaptoethylamin liefert.

Lesen Sie mehr in Heft 08/1963

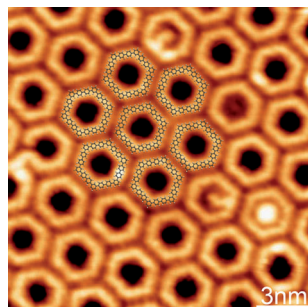
Löslichkeitsproblem gelöst: Die ersten diskreten, löslichen Addukte von Zinkdihydrid mit NHC-Liganden reagieren mit CO₂ zu Formiaten und katalysieren die Dehydrokupplung von Silanen mit Methanol. Diese Verbindungen wurden in Lösung und im Festkörper charakterisiert.



Zinkhydride

A. Rit, T. P. Spaniol, L. Maron,*
J. Okuda* 4762–4765

Molekulares Zinkdihydrid: Stabilisierung durch N-heterocyclische Carbene

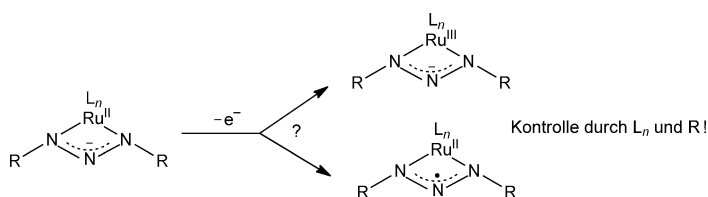


Ein hexagonaler Makrocyclus aus 18 Phenyleneinheiten („Hyperbenzol“) wurde auf einer Cu(111)-Oberfläche im Ultrahochvakuum durch sechsfache Ullmann-Kupplung von 4,4''-Dibrom-*m*-terphenyl synthetisiert. Mit seinem großen Durchmesser und der Fähigkeit, geordnete Lagen zu bilden, ist Hyperbenzol ein interessanter Kandidat für ein Nanogehege für verschiedenartige Quantenpunkte.

Nanogehege

Q. T. Fan, C. C. Wang, Y. Han, J. F. Zhu,*
W. Hieringer, J. Kuttner, G. Hilt,
J. M. Gottfried* 4766–4770

Oberflächengestützte Synthese von Hyperbenzol-Nanogehegen



Schuldig! Ein neuer nicht-unschuldiger Ligand wurde entdeckt: In Abhängigkeit von Coliganden L_n und Substituenteneffekten (R) können die bekannten Triazenide [N(NR)₂]⁻ als EPR-spektroskopisch

nachweisbare Triazenyl-Liganden [N(NR)₂][•] agieren; sie lassen sich damit als Verwandte des bislang ungenutzten Stickstoffdioxid-Radikalliganden [NO₂][•] auffassen.

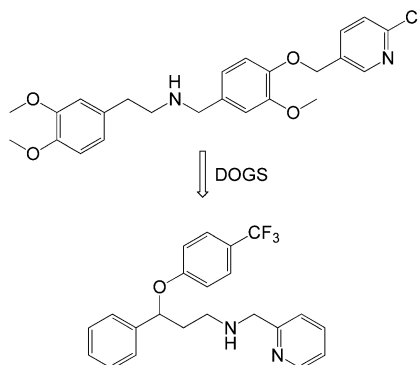
Redoxaktive Liganden

F. Ehret, M. Bubrin, S. Zális,
W. Kaim* 4771–4773

Eine weitere Unschuldsvermutung widerlegt: Triazenido- versus Triazenylradikal-Ligandenfunktion sowie eine Anmerkung zu [NO₂]ⁿ als „suspektem“ Liganden



Ein neuartiger Inhibitor der für die Krebsforschung relevanten Polo-like Kinase 1 wurde mit rechnerbasierten Entwurfsmethoden gefunden. Dieser Typ-II-Kinaseinhibitor wurde nach Vorgaben des Computeralgorithmus synthetisiert und zeigte signifikante antiproliferative Wirkung gegen HeLa-Zellen, ohne dabei nicht-transformierte Zellen zu beeinträchtigen. Die Studie bestätigt das fragmentbasierte De-novo-Design als ein geeignetes Verfahren für die Wirkstoffsuche.



Computergestütztes Wirkstoffdesign

B. Spänkuch, S. Keppner, L. Lange,
T. Rodrigues, H. Zettl, C. P. Koch,
M. Reutlinger, M. Hartenfeller,
P. Schneider, G. Schneider* 4774–4779

Wirkstoffe nach Zahlen: reaktionsbasierter De-novo-Entwurf von potenten und selektiven Leitstrukturen für die Krebsforschung

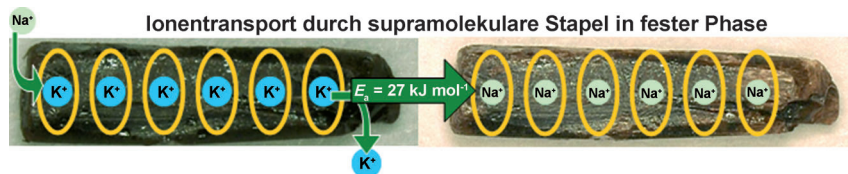


Ionenkanäle

C. D. Assouma, A. Crochet, Y. Chérémoud,
B. Giese, K. M. Fromm* — 4780–4783



Kinetik des Ionentransports durch
supramolekulare Kanäle in Einkristallen



Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlungen sind durch Ionenaustausch- und Transportreaktionen durch supramolekulare Kanäle möglich, die aus Kronenether-Molekülen bestehen und Trihalogenid-Ionen als Gerüst nutzen. In kinetischen Mes-

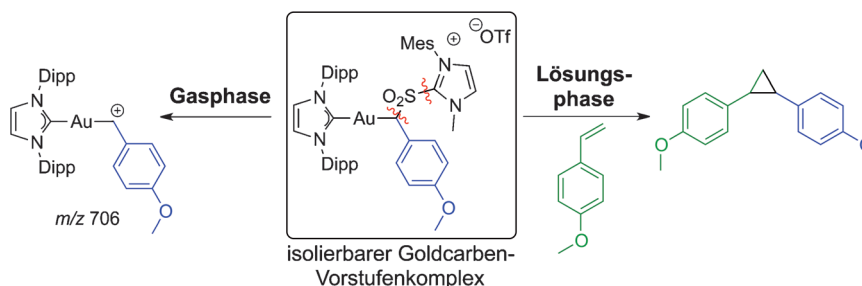
sungen des Ionentransports bei unterschiedlichen Temperaturen wurde die Aktivierungsenergie für solche Systeme bestimmt, und ein schneller Austausch zwischen K⁺- und Na⁺-Ionen gezeigt.

Goldkatalyse

D. H. Ringger, P. Chen* — 4784–4787



Rationelle Entwicklung eines Goldcarben-Vorstufenkomplexes für eine katalytische Cyclopropanierung



Von Gasphasen- zu Lösungsphasen-Chemie: Ein Gold(I)-Carben-Vorstufenkomplex wurde entwickelt und in einer katalytischen Cyclopropanierung getestet. Die Bildung von Carben-Intermediaten wurde zuerst in der Gasphase geprüft,

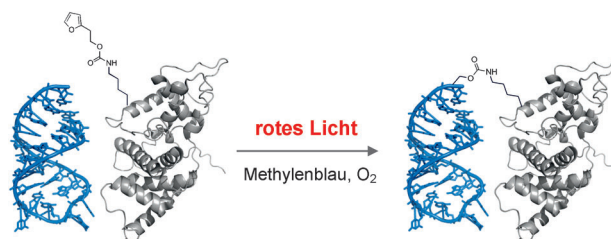
gefolgt von der Cyclopropanierung von *p*-Methoxystyrol in der Lösungsphase. Die Imidazolyliiden-Abgangsgruppe dient als eine in situ erzeugte Base, welche für den Katalysezyklus benötigt wird.

Protein-RNA-Wechselwirkungen

M. J. Schmidt,
D. Summerer* — 4788–4791



Durch rotes Licht kontrollierte Protein-RNA-Vernetzung mit einem genetisch kodierten Furan



Ein Komplex ist Voraussetzung: Eine Protein-RNA-Vernetzungsgruppe wurde genetisch kodiert, die durch Bestrahlung mit rotem Licht, das hohe Eindringtiefen in biologischen Proben aufweist, aktiviert werden kann. Dieser Ansatz ermöglicht die Kartierung von transienten Protein-

RNA-Wechselwirkungen in komplexen Proben mit räumlicher und zeitlicher Auflösung sowie das Design von Peptid- und Protein-basierten Therapeutika mit chemischen Gefechtsköpfen für die RNA-gerichtete photodynamische Therapie.



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).