

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**

1496 – 1499

Autoren-Profile



„Mein Motto ist: ‚Wenn es einfach wäre, hätte es schon jemand gemacht.‘
Mein Rat für Studenten: ‚feste‘ arbeiten und Feste feiern ...“
Dies und mehr von und über Mark J. MacLachlan finden Sie auf Seite 1500.

Mark J. MacLachlan 1500

Nachrichten



B. F. Cravatt



K. Itami



A. Kirschning



G. A. Molander

Novartis Chemistry Lectureship
2013–2014 1501

Novartis Early Career Award
in organischer Chemie 2013 1501 – 1502



C. D. Vanderwal



N. Cramer



D. Rauh

Bücher

Coordination Chemistry in Protein Cages

Takafumi Ueno, Yoshihito Watanabe

rezensiert von R. Krämer 1503

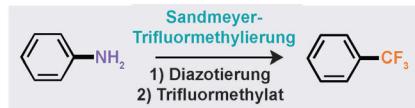
Highlights

Synthesemethoden

D. L. Browne* 1506–1508

Die Sandmeyer-Trifluormethylierung – eine Methode zur Umwandlung von C-N- in C-CF₃-Bindungen

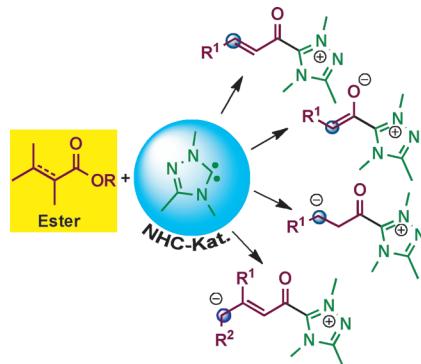
Die positiven Eigenschaften, die durch eine Trifluormethylierung aromatischer Verbindungen erzielt werden, liefern die Motivation für die Entwicklung neuer Reagenzien und Reaktionen zur Einführung von Trifluormethylresten zu einem sehr späten Zeitpunkt. In diesem Highlight wird die kürzlich entdeckte Sandmeyer-Trifluormethylierung vorgestellt, bei der aromatische Amine als Substrate bei einer direkten Trifluormethylierung eingesetzt werden.



NHC-Organokatalyse

P. Chauhan, D. Enders* 1509–1511

Durch N-heterocyclische Carbene katalysierte Aktivierung von Estern: eine Option für asymmetrische Dominoreaktionen



Ester – was sonst! Eine neue Strategie in der NHC-Organokatalyse (NHC=N-heterocyclisches Carben) ermöglicht die α -, β - und γ -Aktivierung gesättigter und ungesättigter Ester (siehe Schema). Die entstehenden Acylazolium-Intermediate gehen effizient Dominoreaktionen mit geeigneten Substraten ein, wodurch Carbo- und Heterocyclen mit sehr guten Diastereo- und Enantioselektivitäten gebildet werden.

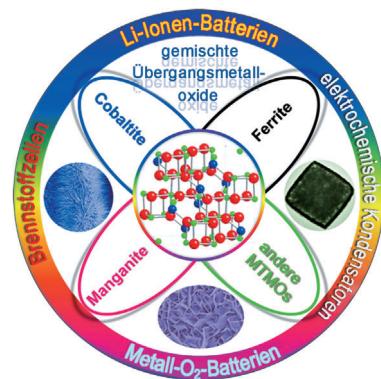
Aufsätze

Gemischte Metallocide

C. Z. Yuan, H. B. Wu, Y. Xie,*
X. W. Lou* 1512–1530

Gemischte Übergangsmetallocide: Design, Synthese und energierelevante Anwendungen

Guter Energiemix: Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über die Fortschritte bei der Synthese gemischter Übergangsmetallocide (mixed transition-metal oxides, MTMOs; allgemeine Formel A_xB_{3-x}O₄) mit steuerbaren Zusammensetzungen und Strukturen sowie ihre Anwendungen zur elektrochemischen Energieumwandlung und -speicherung (siehe Bild). Die mögliche weitere Entwicklung von MTMOs in diesem Bereich wird ebenfalls beleuchtet.



Zuschriften

Porphyrinoide



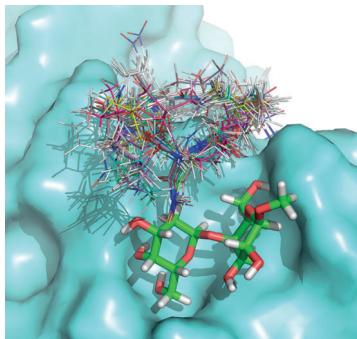
Schönes Plätzchen für Si: Die Reaktion eines antiaromatischen Norcorrol-Ni^{II}-Komplexes mit einem kinetisch stabilisierten Silylen unter hoch regioselektiver Insertion in Pyrrol-C_β-C_β-Bindungen liefert

die Ringerweiterungsprodukte in ausgezeichneten Ausbeuten. Die Absorptionen der siliciumhaltigen Ni^{II}-Porphyrinoide sind deutlich rotverschoben, bis hin in den Nahinfrarotbereich.

- T. Fukuoka, K. Uchida, Y. M. Sung,
J.-Y. Shin, S. Ishida, J. M. Lim, S. Hiroto,
K. Furukawa, D. Kim,* T. Iwamoto,*
H. Shinokubo* **1532–1535**

Near-IR Absorbing Nickel(II)
Porphyrinoids Prepared by Regioselective
Insertion of Silylenes into Antiaromatic
Nickel(II) Norcorrole

Frontispiz

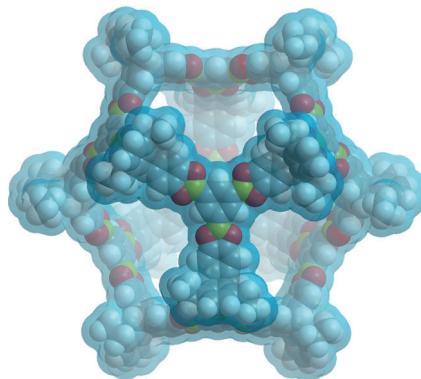


Das Beschichten von Mikrotiterplatten mit einer gemeinsamen Vorstufe, die eine reaktive Funktionalität trägt, führte zu einem Array modifizierter Liganden. Physisch adsorbierte Ligand-Polymer-Konjugate tolerieren diverse Reaktionsbedingungen und ermöglichen eine unmittelbare Bewertung der Bibliothek mittels ELISA ebenso wie nachfolgende iterative Zyklen von Modifizierung und Bewertung. So wurden hochaffine Liganden für Shiga-Toxin Typ 2 aus *E. coli* gefunden.

Glykoarrays

- S. Dasgupta, P. I. Kitov, J. M. Sadowska,
D. R. Bundle* **1536–1541**

Discovery of Inhibitors of Shiga Toxin
Type 2 by On-Plate Generation and
Screening of a Focused Compound
Library



Boronsäureester-Käfige: Ein formstables Kuboktaeder entsteht fast quantitativ in einer 48-fachen Eintopfkondensation aus 12 Molekülen eines Triptycentetraols und 8 Molekülen einer Triboronsäure. Das desolvatisierte kristalline Material hat eine spezifische Oberfläche von $3758 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und eine maximale Porengröße von 2.3 nm; damit ist es gemäß der IUPAC-Definition mesoporös.

Poröse organische Käfigverbindungen

- G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel,
M. Mastalerz* **1542–1546**

A Permanent Mesoporous Organic Cage
with an Exceptionally High Surface Area

Highly attractive 2014 Rates* for members of ChemPubSoc Europe societies

*{without local VAT}



IF 2012: 5.831



IF 2012: 3.344



IF 2012: 3.120



NEW to the family



Open-Access Journal



IF 2012: 3.740



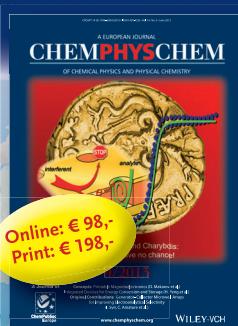
IF 2012: 2.835



IF 2012: 7.475



IF 2012: 5.181



IF 2012: 3.349

Online ordering:

Simply visit the journal's homepage at

www.onlinelibrary.wiley.com

GET ACCESS
Subscribe / Renew

Choose on the left-hand menu and complete your order.

KNCV

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

CAS

MKE

New! Starting 2014

SCF
Société Chimique de France

KOMITATE
ZUR VERBESSERUNG
DER CHIMISCHE
BILDUNG

SCG
Schweizerische
Chemische
Gesellschaft

SSC
Société
Suisse
de
Chimie

SGS
Swiss
Chemical
Society

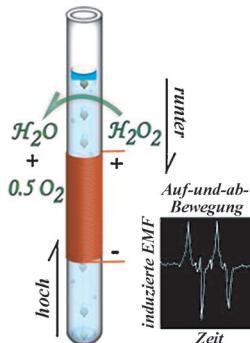
GÖH
GESELLSCHAFT
ÖSTERREICHISCHER
CHEMIKER

TPT
TOWARZYSTWO
CHEMICZNE
POLSKIE
POLISH
CHEMICAL
SOCIETY

AK
AUSTRIAN
KEMISTEN
ASSOCIATION

www.chempubsoc.eu

Hoch und runter: Eine magnetische chemische „Lok“ mit Pd-Nanopartikeln zerstellt H_2O_2 katalytisch. Die dabei gebildeten O_2 -Bläschen versetzen das Ganze in Schwung, und der Mikromagnet induziert in einer in der Nähe befindlichen Kupferspule eine elektromotorische Kraft (EMF).

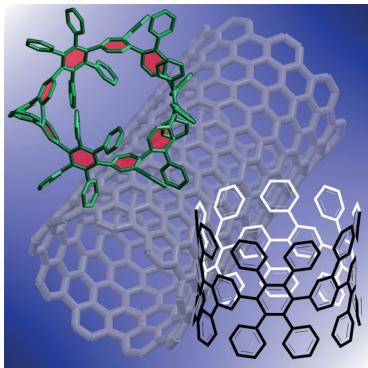


Erzeugung von Elektrizität

S. K. Sailapu,
A. Chattopadhyay* — 1547–1550

Induction of Electromotive Force by an Autonomously Moving Magnetic Bot

Titelbild

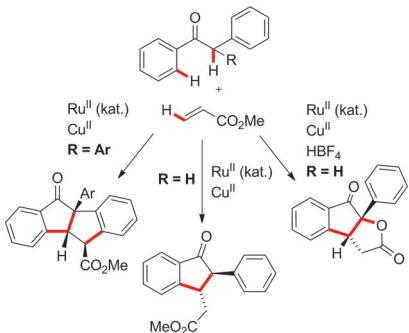


Röhren-Design: Polyphenylen-Zylinder, die Vorläufer von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) entsprechen, wurden synthetisiert und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die oxidative Cyclodehydrierung wurde an ringgespannten Molekülen als letzte Stufe zur Bottom-Up-Synthese von CNT-Segmenten untersucht, hierbei wird die Ringspannung durch eine 1,2-Phenyl-Verschiebung verringert.

Kohlenstoffnanostrukturen

F. E. Colling, M. Quernheim, M. Wagner,
T. Nishiuchi,* K. Müllen* — 1551–1554

Concise Synthesis of 3D π -Extended Polyphenylene Cylinders



Kohlenstoffkupplungskaskade: Arylaceto-phenone und Michael-Akzeptoren reagieren mittels Rutheniumkatalyse unter drei- und vierfacher C-H-Funktionalisierung. Je nach den Reaktionsbedingungen sind gezielt neuartige carbacyclische Indanone und Indenoindene sowie heterocyclische Indenofuranone in einer Stufe zugänglich.

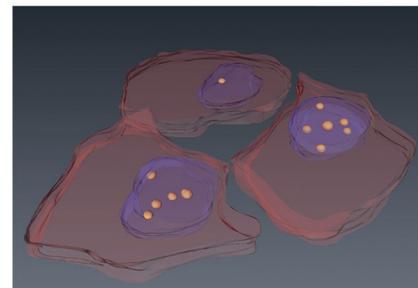
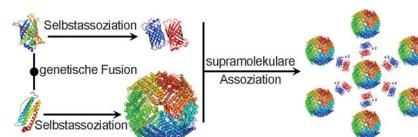
Reaktionskaskaden

V. P. Mehta, J.-A. García-López,
M. F. Greaney* — 1555–1559

Ruthenium-Catalyzed Cascade C–H Functionalization of Phenylacetophenones



Das fluoreszierende Protein Citrin und die H-Untereinheiten von menschlichem Ferritin wurden genetisch fusioniert, um ihre Selbstassoziationseigenschaften zu kombinieren. Dabei wurde ein 3D-Netzwerk aus Wechselwirkungen gebildet, das zu fluoreszierenden und kristallinen supramolekularen Proteinassoziaten (SMPAs) in Zellen führte. Mithilfe eines genetisch kodierten Kernlokalisierungssignals wurde die SMPA-Bildung auf den Zellkern beschränkt.



Protein-Protein-Wechselwirkungen

G. Bellapadrona,
M. Elbaum* — 1560–1563

Supramolecular Protein Assemblies in the Nucleus of Human Cells



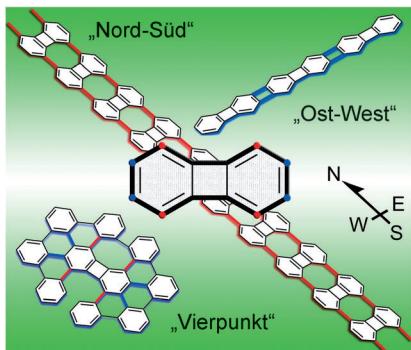


Graphen

F. Schlüter, T. Nishiuchi, V. Enkelmann,
K. Müllen* — 1564–1568



Octafunctionalized Biphenylenes:
Molecular Precursors for Isomeric
Graphene Nanostructures



Kohlenstoffallotrope: Eine Methode zur direkten Synthese achtfach funktionalisierter Biphenylen über die [2+2]-Cycloaddition eines Arin-Intermediats liefert isomere Graphen-Nanostreifen, $[n]$ -Phenylen und Nanographene mit geradzahligen Ringen in einem hexagonalen Gitter.

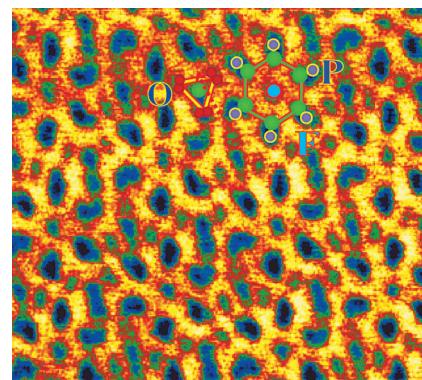
Elektronenmikroskopie

C. L. Chen, Z. C. Wang,* M. Saito, T. Tohei,
Y. Takano, Y. Ikuhara — 1569–1573



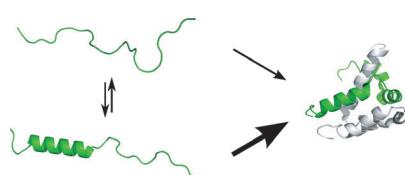
Fluorine in Shark Teeth: Its Direct Atomic-Resolution Imaging and Strengthening Function

Bitte lächeln! Mit Aberrations-korrigierter Elektronenmikroskopie konnte jede individuelle atomare Säule in der komplexen Fluorapatitstruktur des Zahnschmelzes von Haizähnen räumlich aufgelöst werden. Mithilfe von Ab-initio-Rechnungen ließ sich zeigen, dass die Fluoratome kovalent an die umgebenden Calciumatome gebunden sind, was das Verständnis für ihre kariesreduzierende Wirkung bei Haizähnen verbessert.



Ligandenbindung

V. Iešmantavičius, J. Dogan, P. Jemth,
K. Teilmann, M. Kjaergaard* — 1574–1577

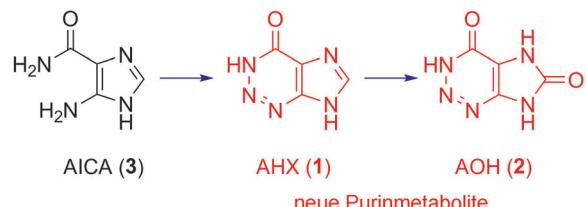


Helical Propensity in an Intrinsically Disordered Protein Accelerates Ligand Binding

Bindungskinetik: Intrinsisch ungeordnete Proteine zeigen häufig eine transiente Sekundärstruktur, deren Rolle im Bindungsprozess aber nicht gut verstanden ist. Das Helixbildungsvermögen einer intrinsisch ungeordneten Proteindomäne wurde moduliert. Damit einhergehende Strukturänderungen und Kinetiken wurden mittels NMR-Spektroskopie und Stopped-Flow-Analyse verfolgt, um den Einfluss auf die Ligandenbindung zu untersuchen.

Naturstoffe

J.-H. Choi, T. Ohnishi, Y. Yamakawa,
S. Takeda, S. Sekiguchi, W. Maruyama,
K. Yamashita, T. Suzuki, A. Morita, T. Ikeda,
R. Motohashi, Y. Kiriwa, H. Tobina,
T. Asai, S. Tokuyama, H. Hirai, N. Yasuda,
K. Noguchi, T. Asakawa, S. Sugiyama,
T. Kan, H. Kawagishi* — 1578–1581

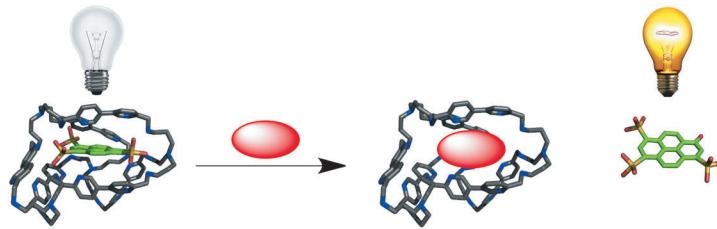


Das Stoffwechselprodukt 2-Aza-8-oxo-hypoxanthin (**2**) von 2-Azahypoxanthin (**1**) wurde aus Reis isoliert, was für das Vorliegen von endogenem **1** und **2** in Pflanzen spricht. **1** kann durch Umsetzung von **3** mit zunächst NaNO₂ und

anschließend NH₃ synthetisiert und danach durch Xanthin-Oxidase in **2** umgewandelt werden. Der neu entdeckte Purinpfad zu diesen Verbindungen in Reis und *Arabidopsis* folgt einer ähnlichen Route wie die chemische Synthese.



The Source of „Fairy Rings“:
2-Azahypoxanthine and its Metabolite
Found in a Novel Purine Metabolic
Pathway in Plants



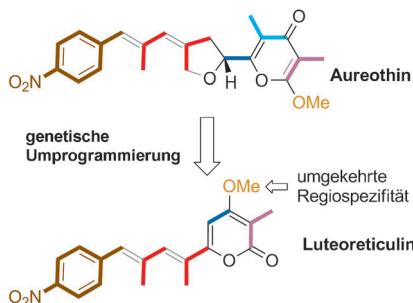
Selbstorganisierte Vorläufer wurden mit hohen Ausbeuten zu neuartigen kovalenten Architekturen reduziert und demetalliert. Die erhaltenen Käfigmoleküle sind gut wasserlöslich, und der größere Käfig

bindet aromatische Polyanionen in Wasser, einschließlich dem fluoreszierenden Pyranin, mit nanomolarer Affinität, was die Entwicklung eines Indikator-Verdrängungsassays ermöglicht.

Container-Moleküle

J. Mosquera, S. Zarra,
J. R. Nitschke* **1582–1585**

Aqueous Anion Receptors through Reduction of Subcomponent Self-Assembled Structures



Transformer: Durch genetische Umprogrammierung wurde der Aureothin-Biosyntheseweg in eine Biosynthese von Luteoreticulin verwandelt. Die erste rationale Umwandlung eines komplexen Polyketids in einen anderen Naturstoff bildet ein mögliches evolutionäres Szenario ab. Die Studie demonstriert außerdem die beispiellose iterative Nutzung einer Acyltransferasedomäne sowie eine kontextabhängige Regioselektivitätsumkehr einer Pyronethyltransferase.

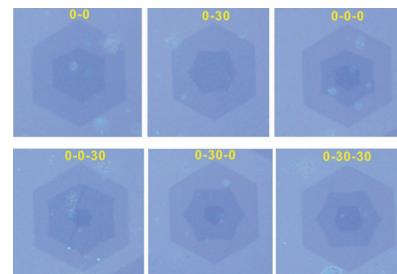
Polyketide

Y. Sugimoto, L. Ding, K. Ishida,
C. Hertweck* **1586–1590**

Rational Design of Modular Polyketide Synthases: Morphing the Aureothin Pathway into a Luteoreticulin Assembly Line



Kohlenstoffmaterialien: 100 µm große, pyramidenförmige zwei- und dreilagige Graphendomänen wurden in hexagonaler Form auf Kupferfolie abgeschieden (siehe Bild). Die Graphendomänen sind zwischen den Lagen fast ausschließlich um entweder 0° oder 30° verdreht. Ab-initio-Rechnungen zeigen, dass die Verdrehungen bei der Graphenkeimbildung an einer Kupferstufe entstehen können.



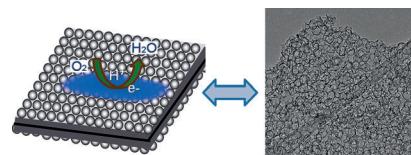
Graphenpyramiden

Z. Yan, Y. Liu, L. Ju, Z. Peng, J. Lin,
G. Wang, H. Zhou, C. Xiang,
E. L. G. Samuel, C. Kittrell, V. I. Artyukhov,
F. Wang,* B. I. Yakobson,*
J. M. Tour* **1591–1595**

Large Hexagonal Bi- and Trilayer Graphene Single Crystals with Varied Interlayer Rotations



Stickstoffdotierung: Mesoporöse Stickstoff-dotierte Kohlenstoffnanoblätter mit definierter Mesoporengröße von 22 nm sind hervorragende Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion. Sie sind im sauren Bereich langzeitstabil, und ihre Aktivität ist vergleichbar mit der des Pt/C-Katalysators im alkalischen Milieu.



Poröse Kohlenstoffkatalysatoren

W. Wei, H. Liang, K. Parvez, X. Zhuang,
X. Feng,* K. Müllen* **1596–1600**

Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets with Size-Defined Mesopores as Highly Efficient Metal-Free Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction



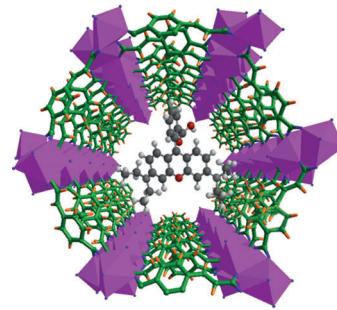
Lumineszierende Sensoren

M.-J. Dong, M. Zhao, S. Ou, C. Zou,
C.-D. Wu* **1601–1605**



A Luminescent Dye@MOF Platform:
Emission Fingerprint Relationships of
Volatile Organic Molecules

Leuchtendes Vorbild: Ein 3D-Koordinationsnetzwerk mit großen hexagonalen Nanoröhrenkanälen basierend auf stabförmigen, endlosen Metall-Carboxylatketten wird beschrieben. Das Material kann in seinen Poren Rhodamin B aufnehmen, was zu einem lumineszierenden System für den visuellen Nachweis niedermolekularer Verbindungen führt.



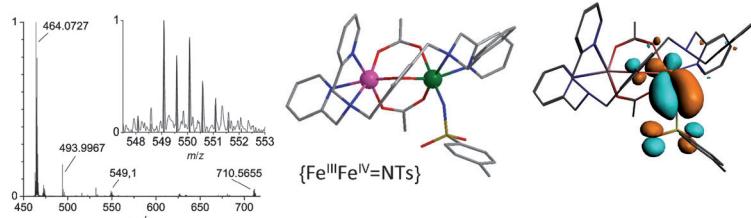
Nitrentransfer

E. Gouré, F. Avenier, P. Dubourdeaux,
O. Sénèque, F. Albrieux, C. Lebrun,
M. Clémancey, P. Maldivi,*
J.-M. Latour* **1606–1610**



A Diiron(III,IV) Imido Species Very Active
in Nitrene-Transfer Reactions

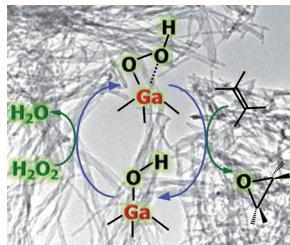
Nitrentransfer: Durch Desorptions-Elektrospray-Ionisations-Massenspektrometrie (DESI-MS) konnte in Nitrentransferreaktionen ein $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Imido-Intermediat identifiziert werden. Nach DFT-Rech-



nungen spielen energiearme $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{III}}\cdot\text{N}$ -Tosyl-Konfigurationen eine wesentliche Rolle für die hohe Reaktivität dieses Intermediats.

Heterogene Katalyse

W. Lueangchaichaweng, N. R. Brooks,
S. Fiorilli, E. Gobechiya, K. Lin, L. Li,
S. Parres-Eslapez, E. Javon, S. Bals,
G. Van Tendeloo, J. A. Martens,
C. E. A. Kirschhock, P. A. Jacobs,
P. P. Pescarmona* **1611–1615**



Selektive Epoxidierung: Galliumoxid-nanostäbe mit beispiellos kleinen Abmessungen (20–80 nm Länge, 3–5 nm Breite) wurden mit einer neuen, templat-freien Synthesemethode hergestellt. Die Nanostäbe haben eine größere spezifischen Oberfläche und mehr azide Koordinationsstellen als gewöhnliches Gallium-oxid und zeigen bei Epoxidierungen mit H_2O_2 eine herausragende Katalysatorleistung (siehe Bild).



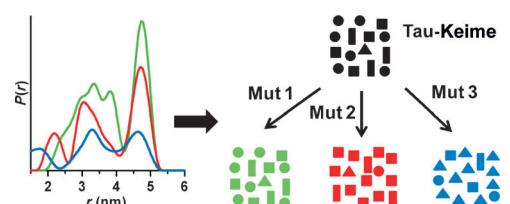
Proteine

V. Meyer, P. D. Dinkel, Y. Luo, X. Yu,
G. Wei, J. Zheng, G. R. Eaton, B. Ma,
R. Nussinov, S. S. Eaton,
M. Margittai* **1616–1619**

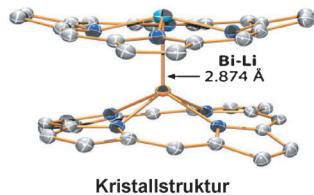


Single Mutations in Tau Modulate the
Populations of Fibril Conformers through
Seed Selection

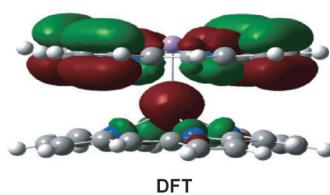
Eine Mutation genügt: Die Konformationsensembles von Tau-Fibrillen mit vier Wiederholungseinheiten, gebildet durch Templat-induziertes Wachstum, wurden durch Abstandsmessungen zwischen zwei Spinsonden mittels Elektron-Elek-



tron-Doppelresonanzspektroskopie bestimmt. Dabei können einzelne Mutationen in Tau die Populationen der Fibrillenkonformere über die Auswahl strukturell kompatibler Keime verändern.



Starke bindende Wechselwirkung: Das dunkelgrüne, kristalline $\text{LiBi}(\text{TPP})_2$ hat in der festen Phase einen außergewöhnlich kurzen Bi-Li-Abstand von 2.874 \AA ($\text{TPP} = \text{Tetraphenylporphyrin}$; siehe Bild). Das

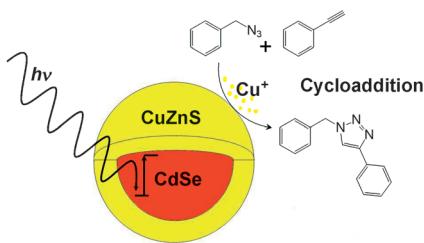


Molekül ist auch in der flüssigen Phase stabil, und DFT-Rechnungen zeigen, dass eine dative Bindung zwischen der kationischen $\text{Bi}(\text{TPP})$ -Einheit und der anionischen $\text{Li}(\text{TPP})$ -Einheit vorliegt.

Koordinationschemie

V. Balasanthiran, M. H. Chisholm,*
C. B. Durr _____ 1620–1623

On the Molecular Structure and Bonding in a Lithium Bismuth Porphyrin Complex: $\text{LiBi}(\text{TPP})_2$

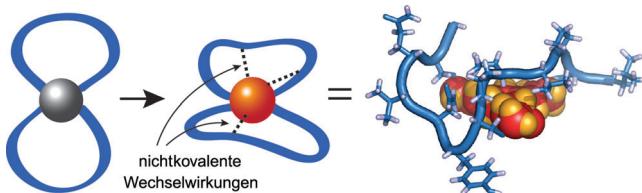


Kupferkatalyse: Kern/Schale-Nanopartikel aus CdSe/ZnS -Quantenpunkten (QD) mit einer Kupfer-dotierten Schale wurden hergestellt. Das Dotieren der ZnS -Schale mit Kupferionen eröffnet einen alternativen Abklingpfad für photoangeregtes CdSe und liefert ein neuartiges Trägersystem für die Freisetzung von Metallionen für die Katalyse.

Kern-Schale-Materialien

J. C. Bear, N. Hollingsworth,*
P. D. McNaughton, A. G. Mayes,
M. B. Ward, T. Nann, G. Hogarth,
I. P. Parkin* _____ 1624–1627

Copper-Doped CdSe/ZnS Quantum Dots: Controllable Photoactivated Copper(I) Cation Storage and Release Vectors for Catalysis



Bicyclische Peptidliganden bieten ein attraktives Format für die Entwicklung von Therapeutika, allerdings begrenzt ihre konformative Flexibilität ihre Bindungsaffinitäten. Es wurde gefunden, dass kleine hydrophile Moleküle im Zentrum bicycli-

scher Peptide nichtkovalente Wechselwirkungen mit Aminosäuren in den Peptiden eingehen und so deren Konformation stabilisieren und ihre bindenden Wechselwirkungen stärken.

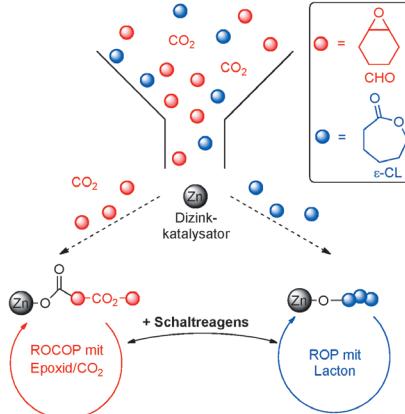
Strukturierte Peptide

S. Chen, D. Bertoldo, A. Angelini, F. Pojer,
C. Heinis* _____ 1628–1632

Peptide Ligands Stabilized by Small Molecules



Kontrollgruppe: Eine neuartige chemoselektive Ringöffnungs-Polymerisation ergibt vorhersagbare Polymer/Copolymer-Zusammensetzungen aus einem Monomerengemisch. Die Selektivität hängt von der Art der Zink-Sauerstoff-Funktionalität am Ende der wachsenden Polymerkette ab und kann durch den Zusatz exogener Reagentien geschaltet werden.



Ringöffnungspolymerisation

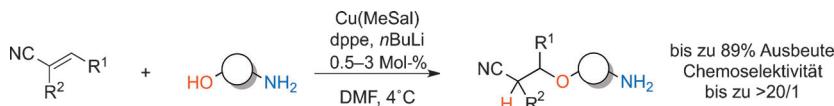
D. C. Romain,
C. K. Williams* _____ 1633–1636

Chemoselective Polymerization Control: From Mixed-Monomer Feedstock to Copolymers



Synthesemethoden

S. Uesugi, Z. Li, R. Yazaki,*
T. Ohshima* **1637–1641**



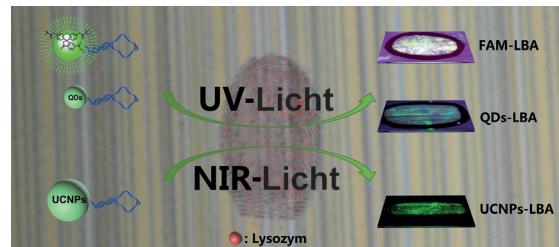
Chemoselective Catalytic Conjugate Addition of Alcohols over Amines

Die kooperative Natur eines Kupferkatalysators ermöglicht die hoch chemoselektive Aktivierung von Alkoholen in Gegenwart von Aminen und somit die konjugierte Addition der Hydroxygruppe an weiche Lewis-saure α,β -ungesättigte Ni-

trile. Die vorgestellte Reaktion verläuft unter Protonentransfer-Bedingungen, kehrt die ursprüngliche Reaktivität um und benötigt keine Schutzgruppen. dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, MeSal = 3-Methylsalicylat.

Nanopartikel

J. Wang, T. Wei, X. Li, B. Zhang, J. Wang,
C. Huang, Q. Yuan* **1642–1646**



Near-Infrared-Light-Mediated Imaging of Latent Fingerprints based on Molecular Recognition

Erdrückende Beweislage: Eine allgemeine Bildgebungsstrategie für verborgene Fingerabdrücke beruht auf der Fähigkeit von Aufkonvertierungsnanomaterialien

(UCNPs), die Hintergrundfluoreszenz zu unterdrücken, sowie auf der spezifischen Erkennung von Zielverbindungen auf den Papillarleisten durch DNA-Aptamere.

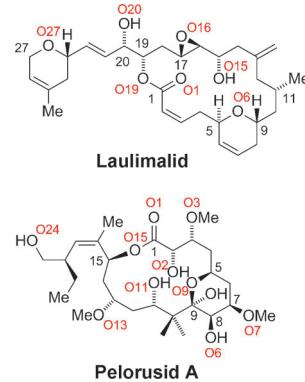
Innen-Rücktitelbild

Wirkstoff-Forschung

A. E. Prota, K. Bargsten, P. T. Northcote,
M. Marsh, K.-H. Altmann, J. H. Miller,
J. F. Díaz, M. O. Steinmetz* **1647–1651**

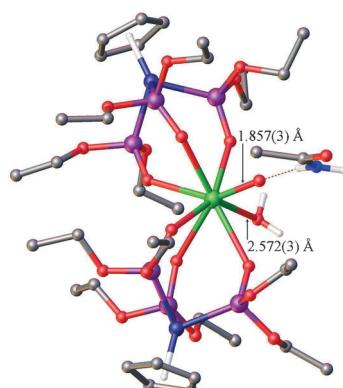
Mikrotubuli stabilisierende Präparate:

Laulimalid und Pelorusid A sind Mikrotubuli stabilisierende Präparate der nächsten Generation, die in der Kombinationschemotherapie mit Taxan-Wirkstoffen benutzt werden könnten. Mit Röntgenkristallographie kann gezeigt werden, dass beide Verbindungen an eine einzige Stelle in β -Tubulin binden. Die Daten legen den Wirkmechanismus von Laulimalid und Pelorusid A auf Tubulin und Mikrotubuli fest.

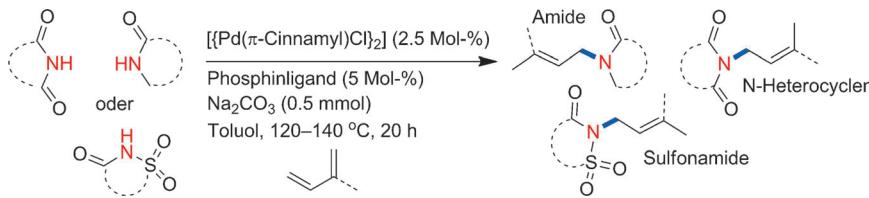


Structural Basis of Microtubule Stabilization by Laulimalide and Peloruside A

Rücktitelbild



O an der kurzen Leine: Der Ce^{IV} -Oxo-Aqua-Komplex $[\text{Ce}=\text{O}(\text{L}_{\text{OEt}})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeC(O)NH}_2$ (**1**; $\text{L}_{\text{OEt}}^- = [\text{Co}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)-\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]^-$) zeigt den bislang kleinsten $\text{Ce}-\text{O}_{\text{Oxo}}$ -Abstand, in Einklang mit dem Vorliegen einer Mehrfachbindung. Dichtefunktionalrechnungen zufolge stabilisiert eine Wasserstoffbrücke zu cokristallisiertem Acetamid die $\text{Ce}=\text{O}$ -Einheit von **1** im Festkörper. Die Reaktivität von **1** gegenüber CO_2 und CO wurde untersucht.



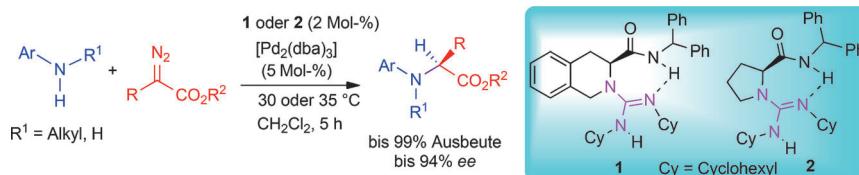
Gib mit eine N-Bindung: Eine universelle Palladium-katalysierte intermolekulare Hydroamidierung von 1,3-Dienen mit elektronenarmen N-Heterocyclen, Amiden und Sulfonamiden wurde entwickelt, die mit hoher Regioselektivität für

die 1,4-Addition verläuft und zahlreiche funktionelle Gruppen zulässt (siehe Schema). Der praktische Nutzen der Methode wurde anhand der Hydroamidierung von funktionalisierten biologisch aktiven Substraten demonstriert.

C-N-Kupplung

D. Banerjee, K. Junge,
M. Beller* **1656–1661**

A General Catalytic Hydroamidation of 1,3-Dienes: Atom-Efficient Synthesis of N-Allyl Heterocycles, Amides, and Sulfonamides



Verborgene Talente: Chirale Guanidinderivate wurden als Liganden in der enantioselektiven Insertion von Carbenoiden in die N-H-Bindung von sekundären und primären Anilinen eingesetzt (siehe Schema; dba = Dibenzylidenaceton). Als Metallkomponente diente Palladium(0),

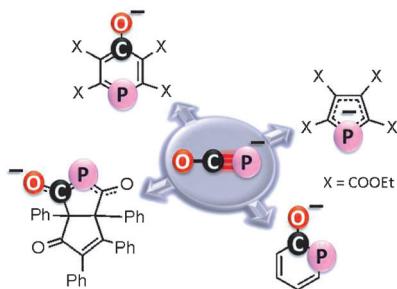
von dem bislang nicht bekannt war, dass es asymmetrische N-H-Insertionen katalysiert. Der Mechanismus wurde durch Isotopenstudien, Kontrollexperimente, hochauflösende Massenspektrometrie und spektroskopische Analysen untersucht.

Asymmetrische Katalyse

Y. Zhu, X. H. Liu,* S. X. Dong, Y. H. Zhou,
W. Li, L. L. Lin, X. M. Feng* **1662–1666**



Asymmetric N–H Insertion of Secondary and Primary Anilines under the Catalysis of Palladium and Chiral Guanidine Derivatives



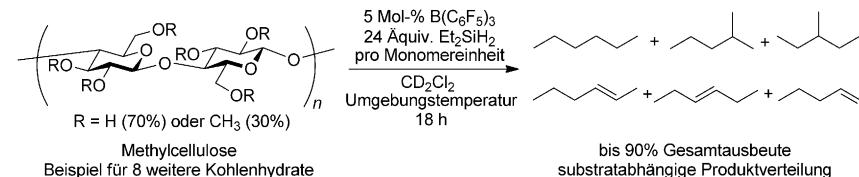
Klein, aber effektiv – das ist das Kennzeichen des O=C≡P⁻-Anions von Natriumphosphaethinolat. Über atomökonomische Cycloadditionen ist eine Reihe fünf- und sechsgliedriger Phosphorheterocyclen zugänglich, die für sich wiederum nützliche Bausteine darstellen.

Phosphorheterocyclen

X. Chen, S. Alidori, F. F. Puschmann,
G. Santiso-Quinones, Z. Benkő,* Z. Li,
G. Becker, H.-F. Grützmacher,
H. Grützmacher* **1667–1671**



Sodium Phosphaethynolate as a Building Block for Heterocycles



Zucker ohne O: Die Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ katalysiert die vollständige Desoxygenierung von Kohlenhydraten zu einer Mischung von Hexan- und Hexenisomeren mit Diethylsilan (Et₂SiH₂) als Hydridlieferant. Verschiedene Kohlenhy-

drate, darunter auch Methylzellulose, werden in diesem metallfreien Verfahren umgewandelt. Das System kann außerdem für die selektive Desoxygenierung an spezifischen Positionen angepasst werden.

Biomasse-Desoxygengierung

L. L. Adduci, M. P. McLaughlin,
T. A. Bender, J. J. Becker,
M. R. Gagné* **1672–1675**



Metal-Free Deoxygenation of Carbohydrates





Synthesemethoden

R. Pluta, P. Nikolaienko,
M. Rueping* ————— 1676 – 1679

Direct Catalytic Trifluoromethylthiolation of Boronic Acids and Alkynes Employing Electrophilic Shelf-Stable *N*-(trifluoromethylthio)phthalimide



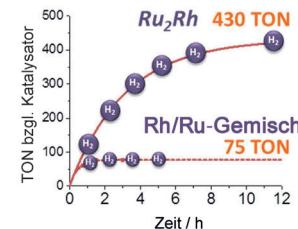
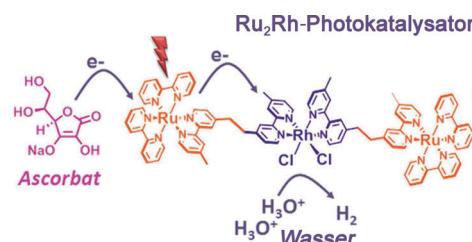
Immer auf Lager: Eine neue und sichere Methode für die Synthese von *N*-(Trifluormethylthio)phthalimid wurde entwickelt. Das Produkt ist ein bequemes und

lagerfähiges Reagens für die direkte kupferkatalysierte Trifluormethylthiolierung von Boronsäuren und Alkinen.

Wasserstoffentwicklung

T. Stoll, M. Gennari, J. Fortage,
C. E. Castillo, M. Rebarz, M. Sliwa,
O. Poizat, F. Odobel, A. Deronzier,*
M.-N. Collomb* ————— 1680 – 1684

An Efficient Ru^{II} – Rh^{III} – Ru^{II} Polyipyridyl Photocatalyst for Visible-Light-Driven Hydrogen Production in Aqueous Solution



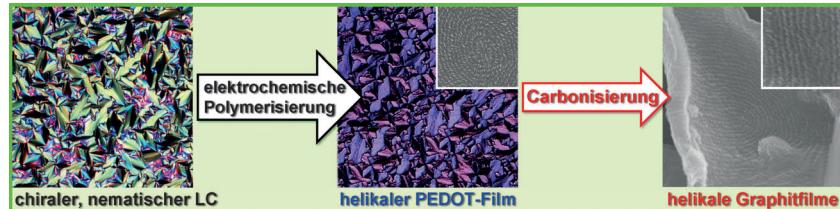
Die H_2 -Entwicklung in Wasser mit Ascorbat als Elektronendonator wird durch einen effizienten Ru₂Rh-Einkomponenten-Photokatalysator mit Umsatzzahlen (TONs) bis 430 vermittelt (siehe Bild). Die kата-

lytische Aktivität des verketteten Systems mit nichtkonjugierten Brücken war deutlich höher als die einer Mischung der Einzelkomponenten.

Kohlenstoffmaterialien

S. Matsushita, B. Yan, S. Yamamoto,
Y. S. Jeong, K. Akagi* ————— 1685 – 1689

Helical Carbon and Graphite Films Prepared from Helical Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films Synthesized by Electrochemical Polymerization in Chiral Nematic Liquid Crystals



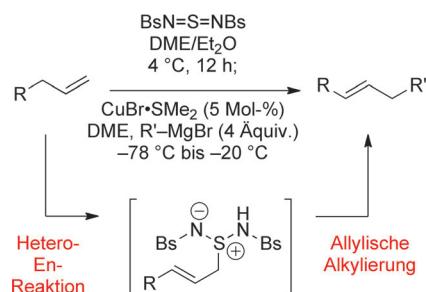
Helikale Kohlenstoff- und Graphitfilme werden aus helikalen Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Filmen mit einstellbarer Helixrichtung und einstellbarem Heliziitätsgrad hergestellt. Die Polymerfilmvorstufen wurden durch asymmetrische

elektrochemische Polymerisation in chiralen nematischen Flüssigkristall-Feldern erzeugt. Die spiralförmigen Morphologien der Vorstufen bleiben in den Graphitfilmen erhalten.

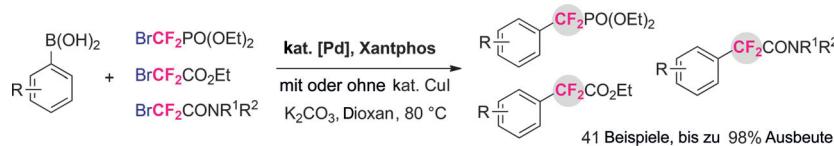
C-C-Kupplung

H. Bao, L. Bayeh,
U. K. Tambar* ————— 1690 – 1694

Allylic Functionalization of Unactivated Olefins with Grignard Reagents



Am Anfang steht das Olefin: Die allylische Funktionalisierung mit Kohlenstoffnucleophilen ist eine leistungsstarke Strategie, um nichtaktivierte Olefine in komplexe Produkte umzuwandeln. Bei einer allgemeinen Funktionalisierungsmethode werden Olefine mit einem kommerziell erhältlichen Reagens zu Allylektrophilen oxidiert, die selektive kupferkatalysierte allylische Alkylierungen mit aromatischen, aliphatischen und Vinyl-Grignard-Reagenzien eingehen.



Palladium schafft's: Eine Palladium-katalysierte Difluoralkylierung von Arylboronsäuren mit Bromdifluormethylphosphonat, Bromdifluoracetat und weiteren Derivaten wurde entwickelt (siehe Schema).

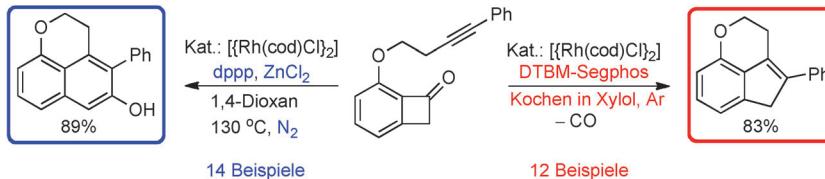
Erste mechanistische Untersuchungen deuten darauf hin, dass der Katalyzyklus einen Ein-Elektronen-Transfer (SET) beinhaltet.

Difluoralkylierung

Z. Feng, Q.-Q. Min, Y.-L. Xiao, B. Zhang,
X. Zhang* 1695 – 1699



Palladium-Catalyzed Difluoroalkylation of Aryl Boronic Acids: A New Method for the Synthesis of Aryldifluoromethylated Phosphonates and Carboxylic Acid Derivatives



Je nach Ligand: Eine rhodiumkatalysierte intramolekulare Alkininsertion, die über die C-C-Spaltung von Benzocyclobutonen verläuft, lässt sich so variieren, dass selektiv entweder die Produkte der direk-

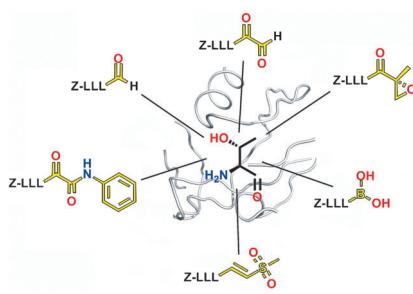
ten oder der decarbonylierenden Insertion erhalten werden. Vielfältige funktionalisierte kondensierte β -Naphthol- und Indenstrukturen wurden in guten Ausbeuten aufgebaut.

C-C-Aktivierung

P.-H. Chen, T. Xu, G. Dong* 1700 – 1704



Divergent Syntheses of Fused β -Naphthol and Indene Scaffolds by Rhodium-Catalyzed Direct and Decarbonylative Alkyne–Benzocyclobutene Couplings



Wer hat ein Motiv? Eine systematische Vergleichsstudie von peptidischem Proteasomliganden mit unterschiedlichen elektrophilen Zentren führte zur Einführung der α -Ketoamid-Einheit als vielversprechendes Leitmotiv für reversible Inhibitoren. Das In-vitro- und In-vivo-Verhalten entsprechender Wirkstoffe ist vergleichbar mit demjenigen der kommerziellen Krebsmedikamente Velcade und Kyprolis.

Proteasominhibition

M. L. Stein, H. Cui, P. Beck, C. Dubiella, C. Voss, A. Krüger, B. Schmidt, M. Groll* 1705 – 1709



Ein systematischer Vergleich peptidischem Proteasominhibitoren unterstreicht α -Ketoamid als vielversprechende elektrophile Leitstruktur



Gruppe-Untergruppe-Beziehungen wurden verwendet, um die Struktur von einkristallinem MnB₄ (siehe Bild) zu lösen, die eine durch Peierls-Verzerrung hervorgerufene, unerwartet kurze Mn-Mn-Bindung erkennen lässt. Berechnungen deuten auf Mn¹⁺ und Paramagnetismus hin, was durch magnetische Messungen bestätigt wurde. Das Tetraborid weist außerdem eine Pseudo-Bandlücke und halbleitende Eigenschaften auf.

Tetraborid

A. Knappschneider, C. Litterscheid, N. C. George, J. Brögel, N. Wagner, J. Beck, J. A. Kurzman, R. Seshadri, B. Albert* 1710 – 1714

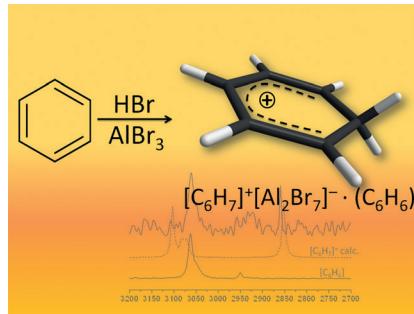


Peierls-verzerrtes monoklines MnB₄ mit einer Mn-Mn-Bindung

Supersäuren

F. Scholz, D. Himmel, L. Eisele, W. Unkrig,
I. Krossing* ————— 1715–1718

Die Supersäure HBr/AlBr₃: Protonierung von Benzol und ausgeordnete Kristallstruktur von [C₆H₇]⁺[Al₂Br₇]⁻



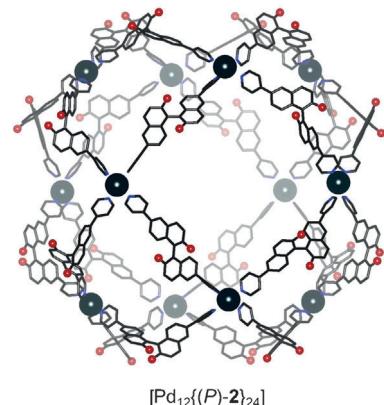
Durch Reaktion von festem AlBr₃, Benzol und HBr-Gas wurde kristallines protoniertes Benzol als ausgeordnetes [C₆H₇]⁺[Al₂Br₇]⁻-(C₆H₆)-Salz erhalten. Diese unerwartet einfache und leicht zugängliche Synthese zeigt, dass HBr-AlBr₃ eine unterschätzte Supersäure ist, deren Potenzial noch weiter untersucht werden sollte.

Metallosupramolekulare Polyeder

C. Gütz, R. Hovorka, C. Klein, Q.-Q. Jiang,
C. Bannwarth, M. Engeser, C. Schmuck,
W. Assemacher, W. Mader, F. Topić,
K. Rissanen, S. Grimme,
A. Lützen* ————— 1719–1724

Enantiomerenreine [M₆L₁₂]- oder
[M₁₂L₂₄]-Polyeder aus flexiblen
Bis(pyridin)-Liganden

Je nach Substitutionsmuster bilden BINOL-basierte Bis(pyridin)-Liganden mit Pd^{II}-Ionen sechs- und zwölfkernige (siehe Bild), enantiomerenreine, *endo*- und *exo*-funktionalisierte metallosupramolekulare Polyeder mit chiralem Gerüst. Diese Selbstorganisationsprozesse erfolgen trotz der relativ uneingeschränkten Drehbarkeit um die zentrale Aryl-Aryl-Bindung der Liganden vollständig selektiv im Sinne einer „narzistischen“ Selbsterkennung.

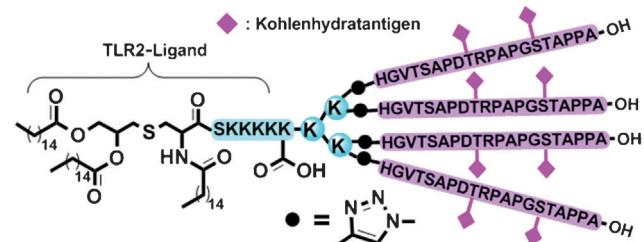


[Pd₁₂{(P)-2}₂₄]

Multivalente Vakzine

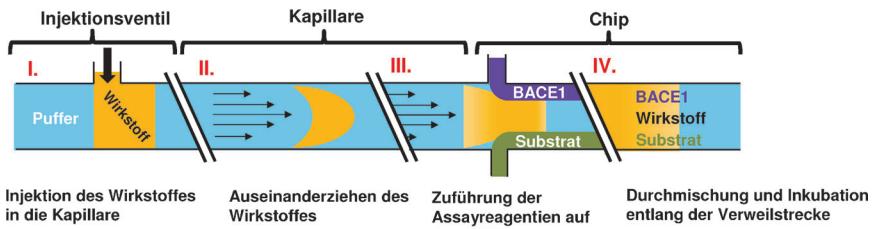
H. Cai, Z.-Y. Sun, M.-S. Chen, Y.-F. Zhao,
H. Kunz,* Y.-M. Li* ————— 1725–1729

Multivalente synthetische Glycopeptid-Lipopeptid-Antitumorvakzine:
Auswirkung des Cluster-Effekts auf das
Abtöten von Tumorzellen



Eine Serie multivalenter MUC1-Glycopeptid-Vakzine mit dem STn-Antigen wurde synthetisiert und immunologisch geprüft. Die in Mäusen induzierten Immunantworten hingen von der Valenz der Glycopeptide ab. Die Antiseren banden stark an

Tumorzellen, was zu deren Abtötung führte. Dieser neue Effekt der geclusterter multivalenter Vakzine ist dem veränderten Spektrum der induzierten Antikörperisoformen zuzuschreiben.



Auf die Plätze, fertig, los! Ein eigens entwickelter Fluss-basierter Assay zur Messung von Dosis-Wirkungs-Beziehungen wurde nahtlos mit einer Anlage zur chemischen Synthese und Analyse verbunden, um Struktur-Aktivitäts-Beziehungen (SARs) von β -Sekretase(BACE1)-

Wirkstoffentwicklung im Fluss

M. Werner,* C. Kuratli, R. E. Martin,* R. Hochstrasser, D. Wechsler, T. Enderle, A. I. Alanine, H. Vogel — 1730–1735

Nahtlose Integration von Dosis-Wirkungs-basiertem Screening und Flusschemie: effiziente Erzeugung von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen von β -Sekretase(BACE1)-Hemmern

Innentitelbild



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



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



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



Die als Very Important Paper (VIP) gekennzeichneten Beiträge müssen von zwei Gutachtern unisono als „sehr wichtig“ eingestuft worden sein.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).



Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.



GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

Ausschreibung Klaus-Grohe-Preis 2014

Die „Klaus-Grohe-Stiftung“, eingerichtet bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker, zeichnet hervorragende junge Wissenschaftler an in- und ausländischen (europäischen) Forschungsstätten (Doktoranden/innen sowie Postdoktoranden/innen bis zu drei Jahren nach Abschluss der Promotion), die auf dem Gebiet der Medizinischen Chemie/Wirkstoffforschung tätig sind, mit dem „Klaus-Grohe-Preis“ aus. Die Preisträger sollten in der Regel einen Bezug zur Medizinischen Chemie/Wirkstoffforschung in Deutschland aufweisen.

Zwei Preise werden vergeben. Sie sind mit jeweils 2.000,- Euro dotiert.

Die Preisträger werden über ihre wissenschaftlichen Arbeiten in einem Vortrag berichten.

Die Preise werden bei der 128. Versammlung der GDNÄ (Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte) in Mainz im September 2014 verliehen.

Bitte reichen Sie Ihre Kandidatenvorschläge (Eigenbewerbungen sind möglich) inklusive Begründung, Curriculum Vitae und Publikationsliste bis zum **30. April 2014** an bei der Geschäftsstelle der GDCh, Barbara Köhler, Preise und Auszeichnungen, Varrentrappstraße 40 - 42, 60486 Frankfurt am Main.

Kontakt

Gesellschaft

Deutscher Chemiker e.V.

Preise und Auszeichnungen

Postfach 90 04 40

60444 Frankfurt a.M.

E-Mail: b.koehler@gdch.de

Telefon: +49 (0)69 7917-323

Fax: +49 (0)69 7917-1323