

ServiceTop-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

10588 – 10590

Autoren-Profile

„Meine Motto sind ‚sei naiv‘ und ‚sei kreativ‘.
Meine liebste Art einen Urlaub zu verbringen, ist an einem Bergbach zu fischen ...“
Dies und mehr von und über Noritaka Mizuno finden Sie auf Seite 10592.

Noritaka Mizuno ————— 10592 – 10593

Nachrichten

C. P. R. Hackenberger



A. J. von Wangelin



P. S. Baran



N. Garg



A. Doyle

ORCHEM-Preis für Nachwuchswissenschaftler: C. P. R. Hackenberger und A. Jacobi von Wangelin ————— 10594

Teva Pharmaceuticals Scholar Grant: P. S. Baran ————— 10594

Roche Excellence in Chemistry Award: N. Garg und A. Doyle ————— 10594

Nachrufe

Einer der Pioniere der bioanorganischen Chemie – Ivano Bertini – ist vor kurzem im Alter von 71 Jahren gestorben. Ihm war es unter anderem als Erstem gelungen, die Struktur von Metalloproteinen mit paramagnetischen Zentren in Lösung zu bestimmen.

Ivano Bertini (1940–2012)

C. Luchinat* ————— 10595

Bücher

Circular Dichroism and Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy for Organic Chemists

Nagao Kobayashi, Atsuya Muranaka, John Mack

rezensiert von B. Borhan ————— 10596

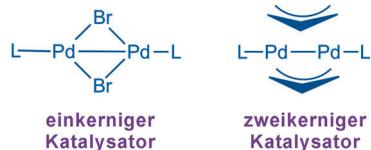
Highlights

Palladiumkatalyse

R. S. Paton,*
J. M. Brown* **10598–10600**

Zweikernige Palladiumkomplexe –
Vorstufen oder Katalysatoren?

Berechnungen helfen: Ein neuerer Beitrag der Gruppe um Schoenebeck hat die meisten Zweifel daran ausgeräumt, dass die in der Kupplungschemie häufig verwendeten dimeren LPd^1Br -Katalysatoren über eine vorherige formale Reduktion zu LPd^0 -Spezies reagieren. Umgekehrt können L_2Pd^0 -Katalysatoren durch eine Oxidation aktiviert werden. In anderen Fällen kann eine zweikernige Spezies auch während des Katalyzyklus fortbestehen.

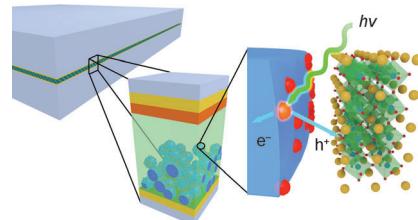


Solarenergie

U. Bach,* T. Daeneke **10601–10603**

Ein solider Fortschritt für
Farbstoffsolarzellen

Feste Alternative: Festkörper-Farbstoff-solarzellen erreichen zum ersten Mal eine vergleichbare Effizienz wie ihre Gegenstücke mit flüssigem Elektrolyten. Der p-Halbleiter CsSnI_3 wurde als exzellenter Ersatz für den konventionellen flüssigen I^-/I_3^- -Redoxelektrolyten eingeführt. Das Bild zeigt einen Querschnitt der Festkörper-Farbstoffsolarzelle auf CsSnI_3 -Basis.



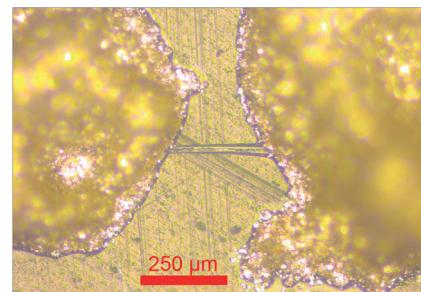
Korrespondenz

Protonenleitfähigkeit (1)

K.-D. Kreuer,*
A. Wohlfarth **10604–10606**

Limits of Proton Conductivity

Parasitärer Strom scheint die Ursache für die „höchste Protonenleitfähigkeit“ eines Materials zu sein, über die bis heute berichtet wurde. Kreuer und Wohlfarth bestätigen diesen Verdacht, indem sie die Leitfähigkeit desselben Materials nach unterschiedlicher Vorbereitung messen. Des Weiteren erklären sie die Grenzen der Protonenleitfähigkeit und erläutern die Probleme, die sich bei der Bestimmung der Leitfähigkeit kleiner Objekte (z.B. Whiskers; siehe Bild) ergeben.

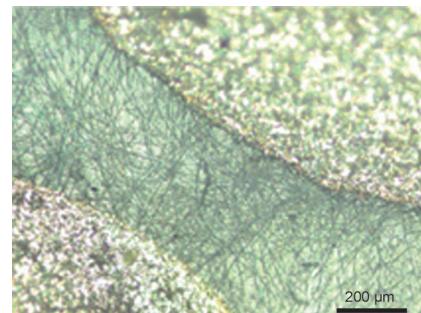


Protonenleitfähigkeit (2)

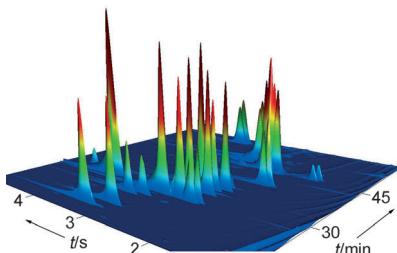
N. Johnson, H. Ji* **10607–10608**

Reply: High Proton Conductivity of Water
Channels in a Highly Ordered Nanowire

Nanodrähte aus Trimesinsäure und Melamin sind nachweislich protonenleitend, das Ausmaß der Leitfähigkeit hängt jedoch stark von der Qualität der Nanodrähte, der Probenvorbereitung und den Messbedingungen ab. Diese Probleme müssen gelöst werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten und damit diese neue Familie protonenleitender Materialien praktisch nutzen zu können.



Kurzaufsätze

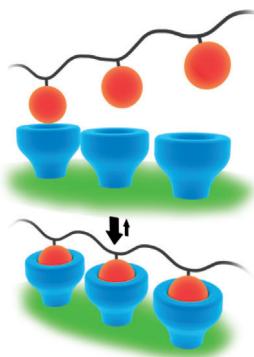


Analytik in drei Dimensionen: Die Entdeckung, dass mehrdimensionale Chromatogramme erzeugt werden, indem Analyten über zwei verschiedene stationäre Phasen getrennt werden, die über einen Modulator miteinander verschaltet sind, führte zur Einführung der umfassenden Gaschromatographie (GC \times GC). Die erhöhte Auflösung der GC \times GC gegenüber jener der traditionellen GC ist für diverse Anwendungen hilfreich, einschließlich der Trennung von Enantiomeren.

Gaschromatographie

C. Meinert,
U. J. Meierhenrich* — 10610–10621

Die umfassende zweidimensionale Gaschromatographie – eine neue Dimension für analytische Trennwissenschaften



Gemeinsam ist man stärker: Multivalente Strukturen dienen in einer Vielzahl biologischer Systeme dazu, eine starke, aber auch reversible Bindung zwischen zwei Objekten zu erzielen. Die chemische Realisierung dieses natürlichen Prinzips der organisierten Mehrfachbindung ermöglicht es beispielsweise, multivalente Wirkstoffe für die effektive Inhibition der viralen Zelladhäsion zu entwickeln.

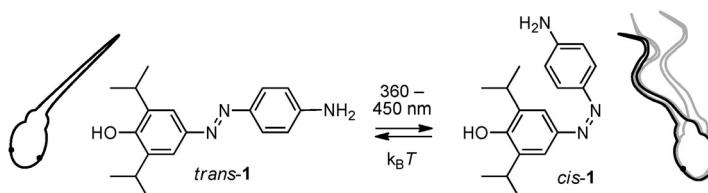
Aufsätze

Multivalenz

C. Fasting, C. A. Schalley, M. Weber,
O. Seitz, S. Hecht, B. Koksch, J. Dernedde,
C. Graf, E.-W. Knapp,
R. Haag* — 10622–10650

Multivalenz als chemisches Organisations- und Wirkprinzip

Titelbild



Bei Licht Bewegung: GABA_A-Rezeptoren sind ligandenkontrollierte Chloridionenkanäle, die auf γ -Aminobuttersäure (GABA) reagieren, dem bedeutendsten inhibierenden Neurotransmitter des Zentralnervensystems bei Säugern. Azobenzolderivate von Propofol, wie Verbindung

1 (siehe Schema), erhöhen GABA-induzierte Ströme in der Dunkelform und verlieren diese Eigenschaft, wenn sie bestrahlt werden. Sie funktionieren so als photochrome Verstärker. Verbindung **1** wurde als lichtabhängiges Anästhetikum in Kaulquappen verwendet.

Zuschriften

Photopharmakologie

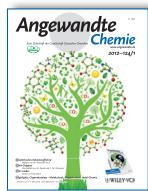
M. Stein, S. J. Middendorp, V. Carta,
E. Pejo, D. E. Raines, S. A. Forman,
E. Sigel,* D. Trauner* — 10652–10656

Azo-Propofols: Photochromic Potentiators of GABA_A Receptors



Frontispiz

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte *Fest-Symposium*

GDCh

125
JAHRE

Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Dienstag, den 12. März 2013

Henry-Ford-Bau / FU Berlin*

Redner



Carolyn R.
Bertozzi



François
Diederich



Alois
Fürstner



Roald Hoffmann
(Nobelpreis 1981)



Susumu
Kitagawa



Jean-Marie Lehn
(Nobelpreis 1987)



E.W. „Bert“
Meijer



Frank
Schirrmacher
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert
Schlögl



George M.
Whitesides



Ahmed Zewail
(Nobelpreis 1999)

Weitere Informationen:



angewandte.org/symposium

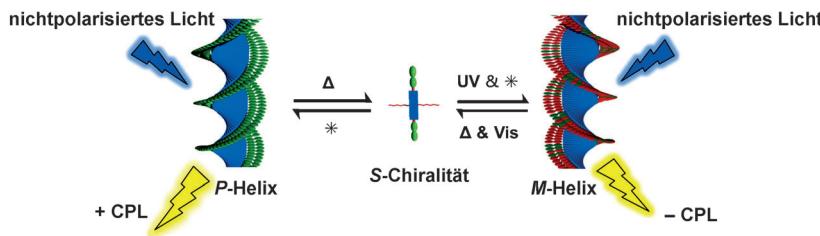


* Die Chemiedozententagung 2013
findet am 11. und 13. März 2013 an
gleicher Stelle statt.



WILEY-VCH

GDCh
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



Chirale Kommunikation zwischen Molekülen mithilfe von Licht, Wärmezufuhr (Δ) und Kühlung (*) wird an einem photoresponsiven supramolekularen Assoziat gezeigt. Dies führt zu einer Tendenz in der

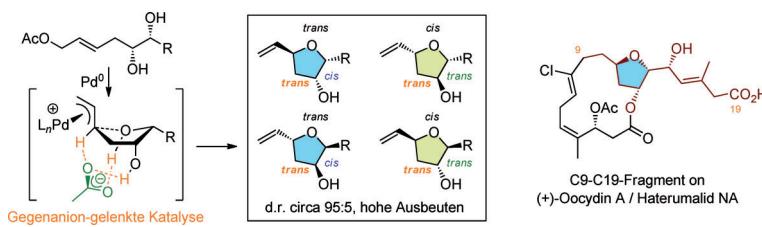
Helizität des Komplexes, was einen reversiblen Wechsel der makroskopischen Händigkeit zur Folge hat, wie die Vorzeichenumkehr der emittierten zirkular polarisierten Lumineszenz belegt.

Photoschaltbare Helizität

A. Gopal, M. Hifsdheen, S. Furumi,
M. Takeuchi,
A. Ajayaghosh* **10657 – 10661**

Thermally Assisted Photonic Inversion of Supramolecular Handedness

Innentitelbild



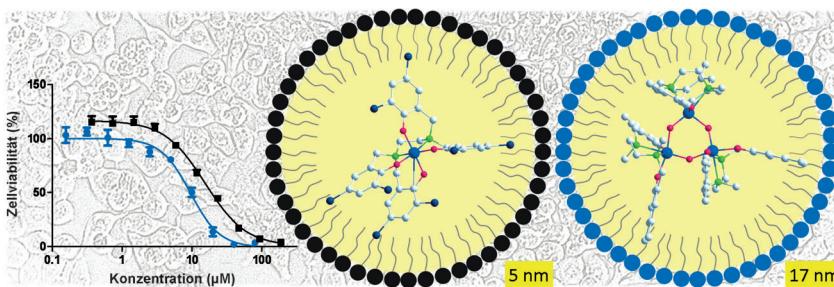
Wasserstoffbrücken können eine wichtige Rolle in der metallorganischen Katalyse spielen, wie mit der Titelreaktion gezeigt wird, in der ein Gegenion die Cyclisierung durch Bildung von Wasserstoffbrücken lenkt, die sehr wahrscheinlich ein Proton

der π -Allyl/Palladium-Spezies einschließen. Die Reaktion ermöglicht den Zugang zu vier von acht Stereoisomeren von 2,5-disubstituierten 3-Hydroxy-Tetrahydrofuranen und damit zu Fragmenten komplexer Naturstoffe.

Stereoselektive Katalyse

M. Arthuis, R. Beaud, V. Gandon,*
E. Roulland* **10662 – 10666**

Counteranion-Directed Catalysis in the Tsuji–Trost Reaction: Stereocontrolled Access to 2,5-Disubstituted 3-Hydroxy-Tetrahydrofurans



Das nanoformulierte dreikernige Hydrolyseprodukt eines Bis(alkoxo)-Salan-Ti^{IV}-Komplexes zeigt hohe Antitumoraktivität (siehe Bild). Weitere hochstabile einkernige Derivate zeigen ebenfalls hohe Akti-

vität nach ihrer Formulierung in Nanopartikeln und bestätigen damit, dass Ti^{IV} hohe Zytotoxizität mit kontrollierter biologischer Funktion bereitstellen kann.

Wirkstoff-Forschung

S. Meker, K. Margulis-Goshen, E. Weiss,
S. Magdassi,*
E. Y. Tshuva* **10667 – 10669**

High Antitumor Activity of Highly Resistant Salan–Titanium(IV) Complexes in Nanoparticles: An Identified Active Species



Rücktitelbild

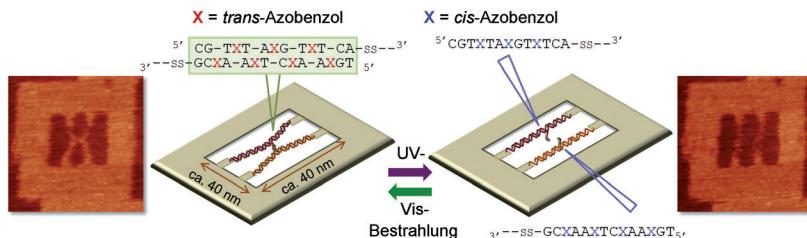


Einzelmolekülbildung

M. Endo,* Y. Yang, Y. Suzuki, K. Hidaka, H. Sugiyama* — 10670–10674



Single-Molecule Visualization of the Hybridization and Dissociation of Photoresponsive Oligonucleotides and Their Reversible Switching Behavior in a DNA Nanostructure



Bilderrahmen für DNA: Ein Paar photoresponsive Oligonukleotide mit Azobenzoleinheiten wurde im Hohlraum einer DNA-Nanostruktur in einen DNA-Doppelstrang eingeführt (siehe Schema). Die beiden dsDNAs, die sich in der Mitte

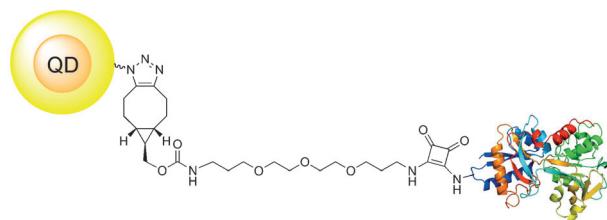
berühren, werden durch UV-Bestrahlung dissoziert und durch sichtbares Licht wieder hybridisiert. Diese Vorgänge konnten mit Hochgeschwindigkeits-Rasterkraftmikroskopie direkt verfolgt werden.

Quantenpunkt-Biokonjugate

C. Schieber,* A. Bestetti, J. P. Lim, A. D. Ryan, T.-L. Nguyen, R. Eldridge, A. R. White, P. A. Gleeson, P. S. Donnelly,* S. J. Williams,* P. Mulvaney* — 10675–10679



Conjugation of Transferrin to Azide-Modified CdSe/ZnS Core–Shell Quantum Dots using Cyclooctyne Click Chemistry



Eine difunktionelle Brücke verbindet azidmodifizierte Quantenpunkte (QDs), mit denen sie eine spannungsvermittelte Azid-Alkin-Cycloaddition eingeht, und Biomoleküle, zu denen eine Squaramid-

Verknüpfung aufgebaut wird (siehe Schema). Transferrin-konjugierte QDs wurden von HeLa-Zellen aufgenommen, die den Transferrin-Rezeptor exprimieren.

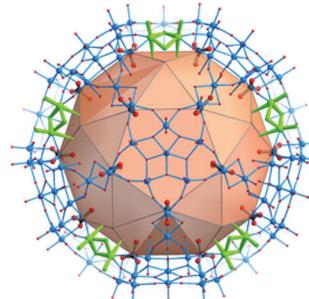
CO₂-Fixierung

S. Garai, E. T. K. Haupt,* H. Bögge, A. Merca, A. Müller* — 10680–10683



Picking up 30 CO₂ Molecules by a Porous Metal Oxide Capsule Based on the Same Number of Receptors

30 Rezeptoren in Warteposition: In einer porösen (Fünfeck)₁₂(Linker)₃₀-Molybdän-oxid-Kapsel (siehe Bild) können die 30 positiv geladenen Linker (fünf unbesetzte zur Illustration grün gezeigt, die übrigen tragen CO₃²⁻-Liganden) als Rezeptoren für neutrale und negativ geladene Liganden wirken. Beim Einblasen von CO₂ in Lösungen der acetathaltigen Kapseln wird CO₂ in Form von 30 koordinierten CO₃²⁻-Liganden aufgenommen.

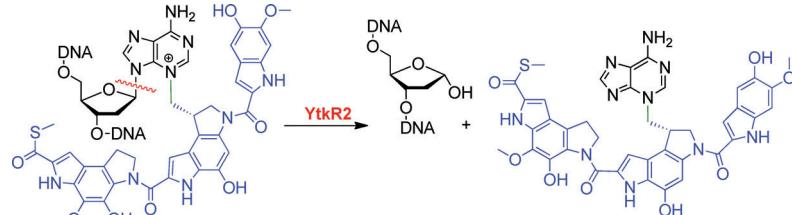


Antibiotikaresistenz

H. Xu, W. Huang, Q.-L. He, Z.-X. Zhao, F. Zhang, R. Wang, J. Kang, G.-L. Tang* — 10684–10688

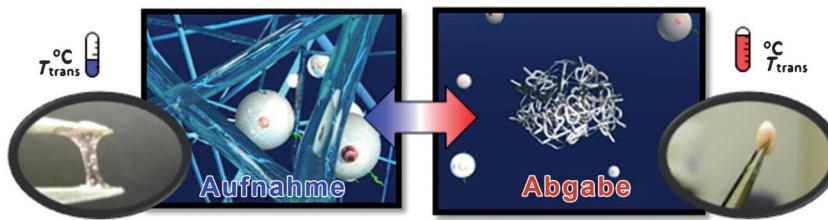


Self-Resistance to an Antitumor Antibiotic: A DNA Glycosylase Triggers the Base-Excision Repair System in Yatakemycin Biosynthesis



Einschneidende Maßnahmen: Der Gencluster für die Yatakemycin-Biosynthese umfasst das *ytkR2*-Gen, das ein Protein mit Homologie zu einer kürzlich entdeckten bakteriellen DNA-Glycosylase codiert. Biochemische Untersuchungen

sowie genetische Studien *in vivo* und Mutagenesestudien *in vitro* ergaben, dass *YtkR2* die Bakterien durch spezifische Erkennung und Abspaltung der YTM-modifizierten Base resistent macht (siehe Schema).



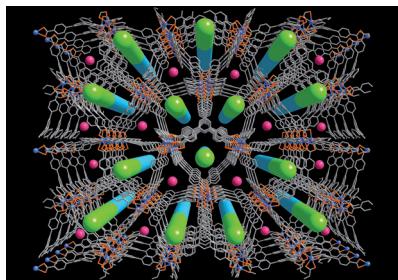
Im Netz gefangen: Photovernetzbare temperaturresponsive polymerbasierte Nanofasernetze wurden synthetisiert, die Zellen aufnehmen, einschließen und abgeben können. Diese Fähigkeit beruht

auf der dynamischen Umwandlung der faserigen in eine Hydrogel-artige Struktur durch Einhüllungs- sowie An- und Abschwellprozesse als Reaktion auf externe Temperaturwechsel (siehe Bild).

„Intelligente“ Materialien

Y.-J. Kim, M. Ebara,
T. Aoyagi* **10689 – 10693**

A Smart Nanofiber Web That Captures and Releases Cells

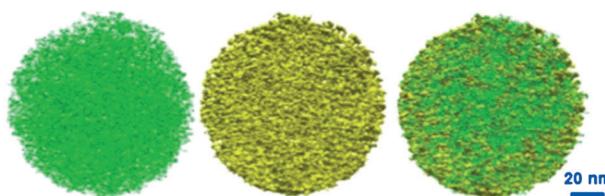


Frequenzverdopplung: Eine Strategie, mit der dipolare organische Chromophore in die Kanäle eines anionischen Metall-organischen Gerüsts (MOF) eingefügt werden, wurde zur Herstellung hochaktiver nichtlinear-optischer Materialien entwickelt (siehe Bild). Das MOF-Material zeigt eine Frequenzverdopplung mit einer Intensität von 18.3 relativ zu α -Quarz.

Metall-organische Gerüste

J. C. Yu, Y. J. Cui,* C. D. Wu, Y. Yang,
Z. Y. Wang, M. O’Keeffe, B. Chen,*
G. D. Qian* **10694 – 10697**

Second-Order Nonlinear Optical Activity Induced by Ordered Dipolar Chromophores Confined in the Pores of an Anionic Metal-Organic Framework



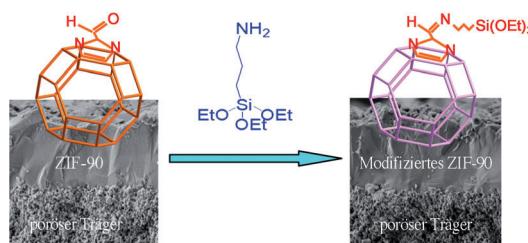
Vom Tropfen zur „Kugel“: Eine Plattformtechnologie ermöglicht die schnelle und kontinuierliche Synthese mesoporöser Partikel (siehe Bild) aus Metallen und

Metallegierungen. Das Wachstum von Nanokristallen in Aerosoltröpfchen liefert diese Partikel mit definierter Zusammensetzung.

Nanokristallnetzwerke

X. F. Xiao, H. Sohn, Z. Chen, D. Toso,
M. Mechlenburg, Z. H. Zhou, E. Poirier,
A. Dailly, H. Wang, Z. Wu,* M. Cai,*
Y. Lu* **10698 – 10702**

Mesoporous Metal and Metal Alloy Particles Synthesized by Aerosol-Assisted Confined Growth of Nanocrystals



Eine saubere Trennung: Eine postsynthetische Funktionalisierung ermöglichte die Synthese einer hochselektiven permeablen Membran aus einem zeolithischen

Imidazolatgerüst (ZIF-90). Die interkristallinen Membran-Defekte wurden minimiert, was eine höhere Trennselektivität bei gleicher Durchlässigkeit ergab.

Metall-organische Gerüste

A. Huang,* N. Wang, C. Kong,
J. Caro* **10703 – 10707**

Organosilica-Functionalized Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-90 Membrane with High Gas-Separation Performance

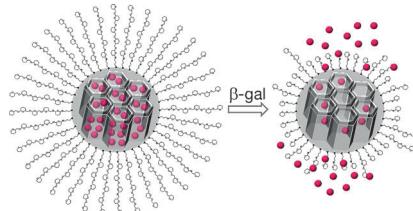


Wirkstoffbeladene Nanopartikel

A. Agostini, L. Mondragón, A. Bernardos, R. Martínez-Máñez,* M. D. Marcos, F. Sancenón, J. Soto, A. Costero, C. Manguán-García, R. Perona,* M. Moreno-Torres, R. Aparicio-Sanchis, J. R. Murguía* **10708–10712**

Targeted Cargo Delivery in Senescent Cells Using Capped Mesoporous Silica Nanoparticles

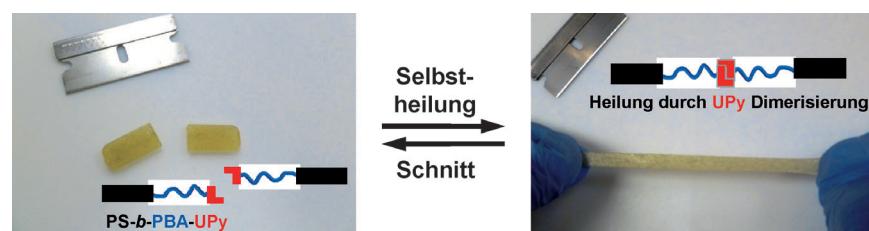
Im Alter lernt man loszulassen: Die intrazelluläre kontrollierte Freisetzung von Molekülen in seneszierenden Zellen gelingt mithilfe von mesoporösen Siliciumdioxidnanopartikeln (MSNs) mit einem Galactooligosaccharid (GOS)-Bezug, der die eingeschlossenen Moleküle (rote Kugeln; siehe Schema) in den MSNs zurückhält. GOS ist ein Substrat des biologischen Markers Seneszenz-assoziierte β -Galactosidase (SA- β -gal), der den Freisetzungsvorgang beim Eintreten in SA- β -gal exprimierende Zellen auslöst.



Materialwissenschaften

J. Hentschel, A. M. Kushner, J. Ziller, Z. Guan* **10713–10717**

Self-Healing Supramolecular Block Copolymers



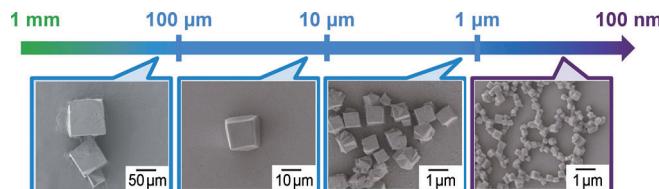
Keine Angst, das wird schon wieder: Supramolekulare ABA-Triblock-copolymere, die durch Dimerisierung von Polystyrol-*b*-poly(*n*-butylacrylat)-AB-Diblockcopolymeren (PS-*b*-PBA) mit 2-Ureido-4-pyrimidinon-Endgruppen (UPy) synthetisiert wurden, ergeben ein Material, das die vorteilhaften mechanischen Eigenschaften thermoplastischer Elastomere mit der dynamischen Selbstheilungsfunktion supramolekularer Materialien verbindet.

synthetisiert wurden, ergeben ein Material, das die vorteilhaften mechanischen Eigenschaften thermoplastischer Elastomere mit der dynamischen Selbstheilungsfunktion supramolekularer Materialien verbindet.

Gel-Nanowürfel

Y. Furukawa, T. Ishiwata, K. Sugikawa, K. Kokado, K. Sada* **10718–10721**

Nano- and Microsized Cubic Gel Particles from Cyclodextrin Metal–Organic Frameworks



Als große Herausforderung gilt die Erzeugung von Gelpartikeln in „Bottom-up“-Verfahren. Über internes Vernetzen von Cyclodextrin-haltigen Metall-organischen Gerüsten wurden nun Zuckergele mit definierten Kanten erhalten, deren Würfelform die Form der Kristalle widerspiegelt. Diese Methode lieferte form- und größtendefinierte Polymergele aus porösen Kristallen (siehe Bild).

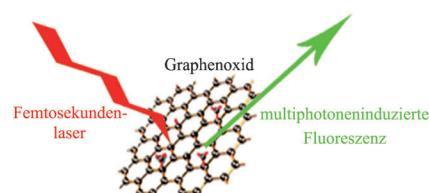
mit definierten Kanten erhalten, deren Würfelform die Form der Kristalle widerspiegelt. Diese Methode lieferte form- und größtendefinierte Polymergele aus porösen Kristallen (siehe Bild).

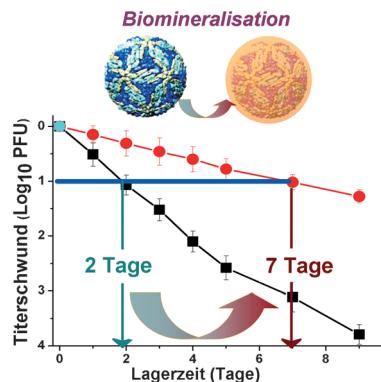
Bionanotechnologie

J. Qian, D. Wang, F. H. Cai, W. Xi, L. Peng, Z. F. Zhu, H. He, M. L. Hu, S. He* **10722–10727**

Observation of Multiphoton-Induced Fluorescence from Graphene Oxide Nanoparticles and Applications in In Vivo Functional Bioimaging

Leuchtende Organellen: Ein Femtosekundenlaser kann die multiphotonen-induzierte Lumineszenz von Graphen-oxid-Nanopartikeln anregen. Damit ließen sich Fluss, Verteilung und Clearance intravenös injizierter GO-PEG-Nanopartikel in Blutgefäßen der Maus mittels Zweiphotonen-Bildgebung verfolgen. Auch die 3D-Verteilung von mikroinjizierten GO-PEG-Nanopartikeln in einem Maushirn wurde rekonstruiert.



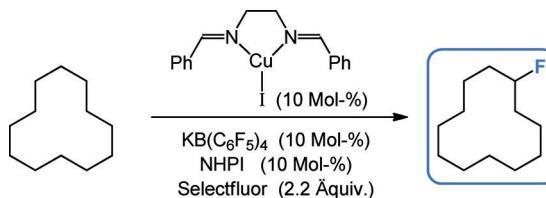


Kein Kühlschrank nötig: Durch In-situ-Biomineralisation erhalten Vakzin-Partikel eine Schale, die ihre Thermostabilität erhöht. Im Unterschied zum blanken Vakzin (schwarze Quadrate) kann das biomineralisierte Vakzin (rote Kreise) ohne Kühlung bis zu einer Woche gelagert werden. Dabei behält es seine biologische Aktivität sowohl *in vitro* als auch in einem Mausmodell.

Stabilisierung von Vakzinen

G. Wang, X. Li, L. Mo, Z. Song, W. Chen, Y. Deng, H. Zhao, E. Qin, C. Qin,* R. Tang* **10728–10731**

Eggshell-Inspired Biomineralization Generates Vaccines that Do Not Require Refrigeration



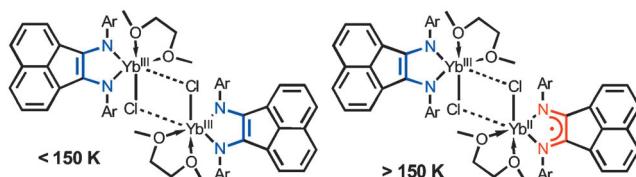
Große Kooperation: Die Titelreaktion mit einem Mehrkomponenten-Katalysesystem aus dem käuflichen Selectfluor, der Radikalquelle *N*-Hydroxyphthalimid, dem anionischen Phasentransferkatalysa-

tor KB(C₆F₅)₄ und einem Kupfer(I)-Diimin-Komplex liefert selektiv die monofluorierten Produkte (siehe Beispiel), ohne dass ein Überschuss des Alkansubstrats eingesetzt werden müsste.

Synthesemethoden

S. Bloom, C. R. Pitts, D. C. Miller, N. Haselton, M. G. Holl, E. Urheim, T. Lectka* **10732–10735**

A Polycomponent Metal-Catalyzed Aliphatic, Allylic, and Benzylic Fluorination



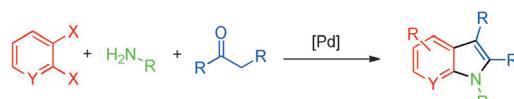
Redoxisomerie wurde erstmals für einen Lanthanoidkomplex beobachtet. Bei Temperatursenkung geht ein Elektron in $\{[(\text{dpp-bian})\text{Yb}(\mu\text{-Cl})(\text{dme})]\}_2$ (**1**) vom Metallzentrum auf den Liganden über (siehe Bild), was zu einer deutlichen Verkürzung der Yb-N-Bindungen und zum

Auftreten eines hysteretischen Sprungs des magnetischen Moments führt. Die Kristallpackung ist dabei von entscheidender Bedeutung, weil zwei andere kristalline Modifikationen von **1** diesen Effekt nicht aufweisen.

Seltenerdmetallkomplexe

I. L. Fedushkin,* O. V. Maslova, A. G. Morozov, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer* **10736–10739**

Genuine Redox Isomerism in a Rare-Earth-Metal Complex



Drei, zwei, eins: Eine Pd-katalysierte Reaktion mit drei unabhängigen Komponenten lieferte in einer Eintopfreaktion hoch substituierte Indole. Dabei finden zwei Arten von Pd-katalysierter Kupplung mit einem einzigen katalytischen System

statt: eine Buchwald-Hartwig-Reaktion und eine Aren-Alken-Kupplung. Quantenchemische Rechnungen geben Einblicke in den Mechanismus des letztgenannten Kupplungsschritts.

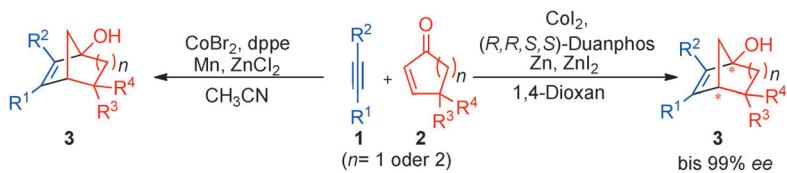
Indolsynthese

J. M. Knapp, J. S. Zhu, D. J. Tantillo, M. J. Kurth* **10740–10743**

Multicomponent Assembly of Highly Substituted Indoles by Dual Palladium-Catalyzed Coupling Reactions

Asymmetrische Synthese

C.-H. Wei, S. Mannathan,
C.-H. Cheng* **10744–10747**

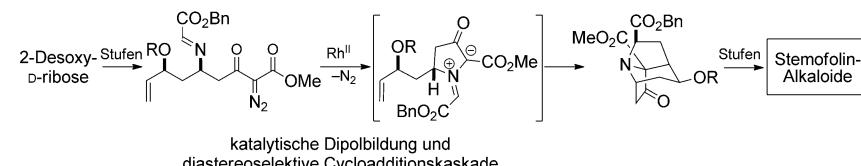


Regio- and Enantioselective Cobalt-Catalyzed Reductive [3+2] Cycloaddition Reaction of Alkynes with Cyclic Enones: A Route to Bicyclic Tertiary Alcohols

Ein Ring führt zum anderen: Eine außergewöhnliche cobaltkatalysierte regio- und enantioselektive reduktive [3+2]-Cycloaddition von cyclischen Enonen mit Alkinen ergibt bicyclische tertiäre Alkohole. Dafür wird ein möglicher Mechanismus über ein Cobaltacyclopenten-Intermediat vorgeschlagen.

Naturstoffsynthese

C. Fang, C. S. Shanahan, D. H. Paull,
S. F. Martin* **10748–10751**



Enantioselective Formal Total Syntheses of Didehydrostemofoline and Isodidehydrostemofoline through a Catalytic Dipolar Cycloaddition Cascade

Süßer Kern: Die enantioselektive formale Totalsynthese der Titelverbindungen gelang in 24 Stufen ausgehend von 2-Desoxy-D-ribose. Die Synthese zeichnet sich durch eine neuartige Reaktionskas-

kade aus, die in einer intramolekularen dipolaren Cycloaddition zur Bildung des tricyclischen Kerns der Stemofolin-Alkaliole aus einer acyclischen Diazoimin-Zwischenstufe gipfelt.

DOI: 10.1002/ange.201207259

Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

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

Zum Nachweis von Zirkonium kommen Biltz und Mecklenburg (Bergakademie Clausthal) zu dem Schluss, dass das bisher gängige Verfahren der Fällung mittels Wasserstoffperoxid wohl eher auf die Handelspräparaten beigefügte Phosphorsäure zurückzuführen ist. In der Tat ist die Fällung mit Phosphat in saurer Lösung noch heute in Lehrbüchern für das Grundpraktikum beschrieben, wesentlich populärer ist jedoch der Nachweis von Zirkonium als Farblack, z. B. von Morin oder Alizarin-S.

In der Rubrik „Personal- und Hochschulnachrichten“ wird die Einweihung der Kaiser-Wilhelm-Institute für Chemie und Physikalische und Elektrophysikalische Chemie in Berlin knapp zwei Wochen nach Erscheinen des Hefts angekündigt: „Der Kaiser wird der Eröffnung persönlich beiwohnen.“ Beide In-

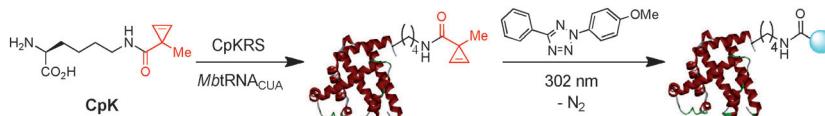
stitute brachten Nobelpreisträger hervor. In ersterem wurde die Kernspaltung entdeckt und es zog nach dem 2. Weltkrieg als Max-Planck-Institut für Chemie nach Mainz um, letzteres steht noch heute an seinem ursprünglichen Standort und trägt den Namen seines umstrittenen Gründungsdirektors: Fritz-Haber-Institut. Die *Angewandte Chemie* brachte zum Jubiläum der Gründung ein Schwerpunkttheft heraus (43/2011).

[Lesen Sie mehr in Heft 41/1912](#)

Ludwig Taub aus Elberfeld fasst die Entwicklung des deutschen Arzneimittelbestandes zusammen und schlägt dabei einen Bogen von Paracelsus zu den damals aufstrebenden industriellen Arzneimittelherstellern wie Merck, Riedel und Schering (von denen heute nur noch Merck eigenständig ist). Die Gesamtzahl der offiziellen Arzneimittel hatte sich in den vorangegangenen rund 100 Jahren zwar kaum verändert, wohl aber deren Verteilung: Galenische Präparate sind zurückgegangen, während organische Verbindungen und synthetische Präparate gestiegen sind. Diese Zahlen bewegen sich in den Hunderten, heute sind in Deutschland rund 30000 Arzneien in den sogenannten Roten und Gelben Listen erfasst.

[Lesen Sie mehr in Heft 42/1912](#)

Das 5000. Mitglied des Vereins Deutscher Chemiker seit seiner Gründung 1887 wird bejubelt, aber nicht genannt. Heute hat die Gesellschaft Deutscher Chemiker rund 30000 Mitglieder und ist damit die größte chemische Gesellschaft in Kontinentaleuropa.



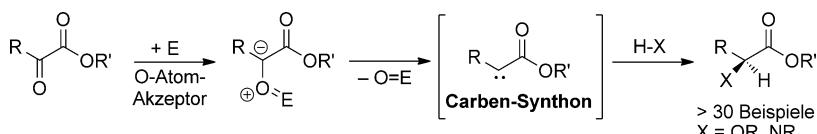
In *E. coli*- und Säugerzellen gelingt der ortsspezifische genetische Einbau einer Cyclopropen-Aminosäure CpK (siehe Schema) in Proteine mithilfe eines orthogonalen Aminoacyl-tRNA-Synthetase/

tRNA_{CUA}-Paars (CpKRS/MbtRNA_{CUA}). Der Cyclopropenring reagiert schnell in einer photochemischen Klick-Reaktion und ermöglicht die Markierung der Proteine binnen ca. 2 min.

Bioorthogonale Chemie

Z. Yu, Y. Pan, Z. Wang, J. Wang,*
Q. Lin* **10752–10756**

Genetically Encoded Cyclopropene Directs Rapid, Photoclick-Chemistry-Mediated Protein Labeling in Mammalian Cells



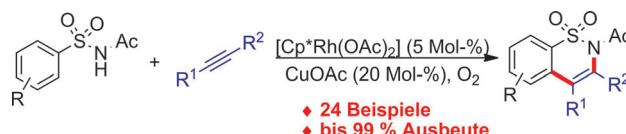
Rein organisch: Die direkte reduktive Kupplung leicht zugänglicher und beständiger α -Ketoester mit protischen Pronucleophilen zur Bildung von α -Alkoxy- und α -Aminoester-Derivaten (siehe

Schema; $X=OR, NR_2$) bietet eine bequeme metallfreie Alternative zur X-H-Insertion unter Zersetzung von Diazo-Verbindungen.

Carbenoide

E. J. Miller, W. Zhao, J. D. Herr,
A. T. Radosevich* **10757–10761**

A Nonmetal Approach to α -Heterofunctionalized Carbonyl Derivatives by Formal Reductive X-H Insertion



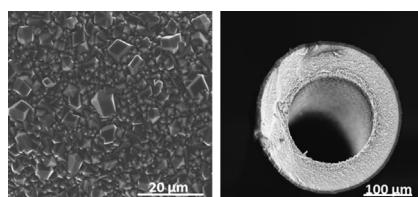
Die pharmazeutisch relevante Sulfonamidgruppe erweist sich als kompetente dirigierende Gruppe für $[Cp^*\text{Rh}(\text{OAc})_2]$ -katalysierte C-H-Funktionalisierungen. Umsetzungen der cyclometallierten Zwischenstufe mit internen Alkinen bieten

Zugang zu einer breiten Auswahl von Sultamderivaten. Die Reaktionen ergeben hohe Ausbeuten und verlaufen am besten unter aeroben Bedingungen mit katalytischen Mengen CuOAc als Oxidationsvermittler. $Cp^*=C_5\text{Me}_5$.

Homogene Katalyse

M. V. Pham, B. Ye,
N. Cramer* **10762–10766**

Access to Sultams by Rhodium(III)-Catalyzed Directed C–H Activation



MOF-Mantel: Polykristalline ZIF-90-Membranen (Bild links) entstehen bei 65 °C aus methanolischen Vorstufenlösungen auf nanokristallgeimpften Oberflächen makroporöser Polyamid-Polyimid-Hohlfasern (rechts). Die ZIF-90-Membranen zeigen gute Trennleistungen für lineare gegenüber cyclischen Kohlenwasserstoffen sowie höhere Gaspermeationsselektivitäten als die Knudsen-Werte.

Membranen

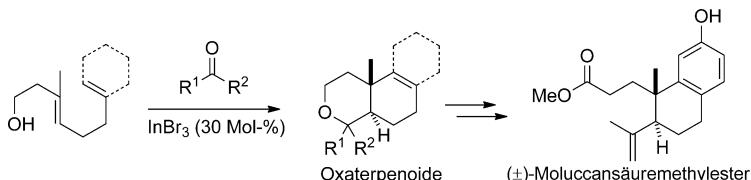
A. J. Brown, J. R. Johnson, M. E. Lydon,
W. J. Koros, C. W. Jones,
S. Nair* **10767–10770**

Continuous Polycrystalline Zeolitic Imidazolate Framework-90 Membranes on Polymeric Hollow Fibers



Synthesemethoden

B. Li, Y. C. Lai, Y. Zhao, Y. H. Wong,
Z. L. Shen, T. P. Loh* — 10771–10775



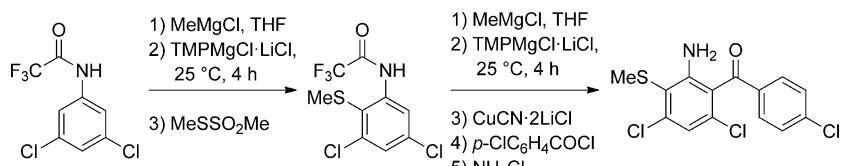
Synthesis of 3-Oxaterpenoids and Its Application in the Total Synthesis of (±)-Moluccanic Acid Methyl Ester

Kaskaden: Eine InBr_3 -katalysierte intermolekulare Prins-Reaktion/Polyencyclisierung bietet einen einfachen Zugang zu 3-Oxaterpenoiden. Die Reaktion ist mit verschiedenen Aldehyden, Ketonen und

Polyolefin-Alkohol-Substraten kompatibel. Zusätzlich gelang die Totalsynthese von (±)-Moluccanic Acid Methyl Ester mit einer solchen Prins-Reaktion/Polyencyclisierung als Schlüsselreaktion.

Synthesemethoden

G. Monzón, I. Tirotta,
P. Knochel* — 10776–10779



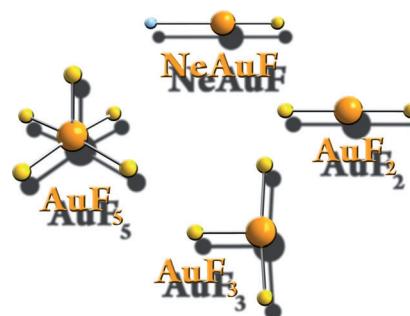
ortho- und *meta*-Magnesierung von funktionalisierten Anilinen und aminosubstituierten Pyridinen und Pyrazinen bei Raumtemperatur

Milde Bedingungen: Praktische *ortho*, *meta*- und sogar *ortho,ortho'*-Magnesierungen der Trifluoracetamide von Anilinen, Aminopyridinen und Aminopyrazinen gelingen mit TMPMgCl-LiCl oder

$\text{TMP}_2\text{Mg-2 LiCl}$ bei Raumtemperatur. Die Magnesierungen sind mit verschiedenen Carbonylfunktionalitäten kompatibel und bieten Zugang zu polysubstituierten Anilinen in zufriedenstellenden Ausbeuten.

Goldfluoride

X. Wang, L. Andrews, K. Willmann,
F. Brosi, S. Riedel* — 10780–10784

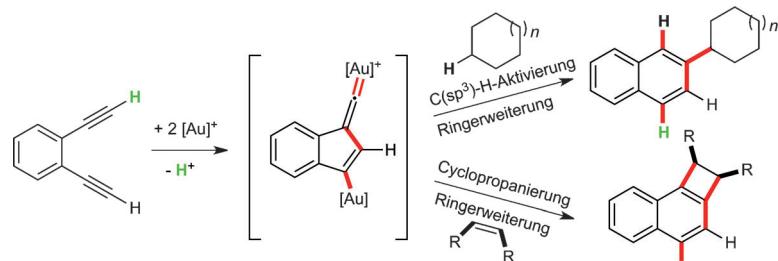


Untersuchung von Goldfluoriden und ihren Edelgaskomplexen durch Matrixisolationsspektroskopie und quantenchemische Rechnungen

Edelgase mit feinen Unterschieden: Matrixisolationsexperimente haben in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen zur Identifizierung von zwei neuartigen Verbindungen geführt: des ersten offenschaligen binären Goldfluorids AuF_2 sowie eines NeAuF -Komplexes. Darüber hinaus wurden ArAuF , AuF_3 , Au_2F_6 und monomeres AuF_5 bei 4 K in Edelgasmatrizen isoliert und charakterisiert.

Duale Aktivierung

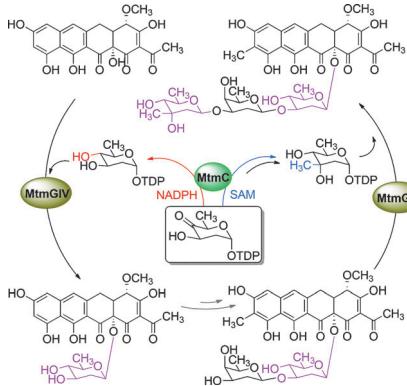
A. S. K. Hashmi,* M. Wieteck, I. Braun,
M. Rudolph, F. Rominger — 10785–10789



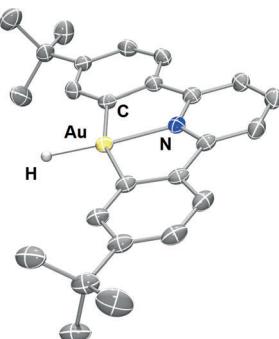
Vinylidengoldverbindungen: intermolekulare $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Insertionen und Cyclopropanierungspfade

Nichtaktivierte Alkane reagieren in intermolekularen $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Insertionen mit hoch reaktiven Goldvinyliden-Spezies, die außerdem als Synthone für Alkyliden-Carbene betrachtet werden können. Beginnend mit einer Cyclopropanierung

durch die Vinyliden-Spezies/das Alkyliden-Carboid, werden interessante Cyclobutenderivate über eine diastereo-selektive Ringerweiterungskaskade in nur einem Syntheseschritt gebildet.



Zwei Tricks auf Lager: Zwei difunktionale Enzyme kooperieren bei Aufbau und Verknüpfung der beiden Zucker D-Olivose und D-Mycarose der Trisaccharidkette des Antikrebs-Antibiotikums Mithramycin: MtmC schließt die Biosynthese beider Zuckerbausteine ab, abhängig davon, welche der beiden MtmGIV-Aktivitäten unterstützt wird, und MtmGIV überträgt die Zucker auf zwei strukturell unterschiedliche Akzeptorsubstrate. Diese Entdeckung bereitet den Weg für die gezielte chemoenzymatische Herstellung verbesserter Mithramycin-Analoga.

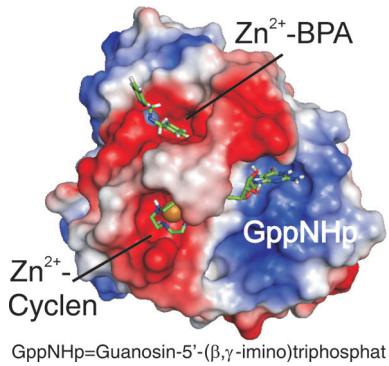


Großes Gold mit kleinem Freund: Das erste thermisch stabile Gold(III)-Hydrid $[(C^N^C)^*AuH]$ wird beschrieben. Der Komplex insertiert Allene regioselektiv und bildet durch reduktive Kondensation mit $[(C^N^C)^*AuOH]$ den luftstabilen Gold(II)-Komplex $[(C^N^C)^*_{2}Au]$ mit einer kurzer nichtverbrückten Gold-Gold-Bindung.

Biosynthese

G. Wang, P. Pahari, M. K. Kharel, J. Chen, H. Zhu, S. G. Van Lanen, J. Rohr* **10790 – 10794**

Zusammenwirken zweier difunktionaler Enzyme bei Aufbau und Verknüpfung von Desoxyzuckern des Antitumor-Antibiotikums Mithramycin



Allosterische Stabilisierung: Metall(II)-Cyclene sind Inhibitoren für die Ras-Effektor-Wechselwirkung, da sie einen schwach Effektor-bindenden Konformationszustand (Zustand 1(T) in Ras) stabilisieren, und binden direkt im aktiven Zentrum. Der neue Zustand-1(T)-Inhibitor Zn^{2+} -BPA (BPA = Bis(2-picoly)amin) bindet außerhalb der Nukleotid-Bindetasche, stabilisiert aber trotzdem den Zustand 1(T) und kann so die Ras-Raf-Wechselwirkung unterbinden.

Gold(III)-Hydrid

D.-A. Roșca, D. A. Smith, D. L. Hughes, M. Bochmann* **10795 – 10798**

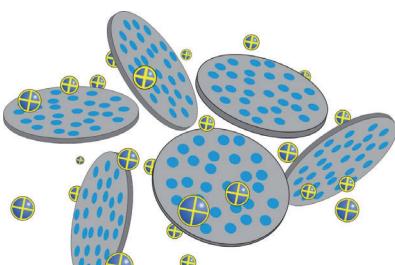
Ein thermisch stabiles Gold(III)-Hydrid: Synthese, Reaktivität und reduktive Kondensation als Weg zu Gold(II)-Komplexen



Inhibitoren

I. C. Rosnizeck, M. Spoerner, T. Harsch, S. Kreitner, D. Filchinski, C. Herrmann, D. Engel, B. König, H. R. Kalbitzer* **10799 – 10804**

Metall-Bis(2-picoly)amin-Komplexe als Zustand-1(T)-Inhibitoren für aktiviertes Ras-Protein



Der Neutralfarbstoff Indigo bildet mit nanoskaligen Schichtsilikaten ein organisch-anorganisches Hybridmaterial (Scheiben mit blauen Kreisen; Kugeln symbolisieren freigesetzte Kationen) und löst sich auf diese Weise homogen in Wasser. Aus diesen Lösungen erhaltene Pulver ähneln dem antiken Maya-Blau. Die Methode ist auch auf andere hydrophobe Spezies anwendbar und könnte den Zugang zu einer neuartigen Lösungchemie mit photonischen und katalytischen Anwendungen eröffnen.

Wassergelöstes Indigo

M. M. Lezhnina, T. Grewe, H. Stoehr, U. Kynast* **10805 – 10809**

Laponite-Blau: eine Lösung für Unlösliches

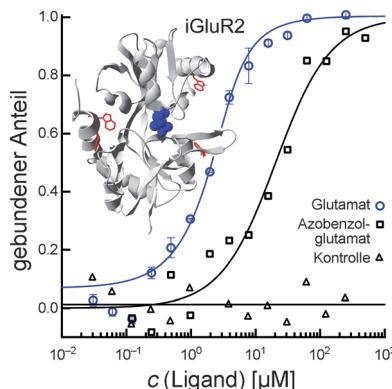


Innen-Rücktitelbild

Protein-Ligand-Wechselwirkungen

S. A. I. Seidel, C. J. Wienken, S. Geissler, M. Jerabek-Willemsen, S. Duhr, A. Reiter, D. Trauner, D. Braun, P. Baaske* **10810–10814**

Markierungsfreie „Microscale Thermophoresis“ zur Bestimmung von Bindestellen und Affinitäten bei Protein-Liganden-Wechselwirkungen



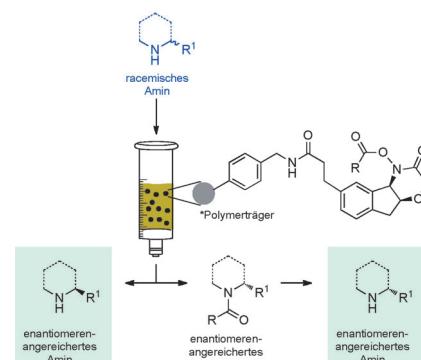
Kleine Mengen, keine Marker: Die Titelmethode nutzt die intrinsische Fluoreszenz von Proteinen, um die Bindungsaaffinität von Liganden zu messen und deren Bindungsstelle zu bestimmen. Mit dieser Methode gelingt es, Wechselwirkungen mit sehr geringen Proteinmengen in Lösung zu studieren. Die Bindungen von Liganden an iGluR-Membranrezeptoren, niedermolekularen Inhibitoren an p38-Kinase, Aptameren an Thrombin und Ca^{2+} -Ionen an Synaptotagmin wurden so quantifiziert.

Enantiomerenangereicherte Amine

I. Kreituss, Y. Murakami, M. Binanzer, J. W. Bode* **10815–10819**

Kinetische Racematspaltung von Stickstoffheterocyclen durch ein wiederverwendbares polymergebundenes Reagens

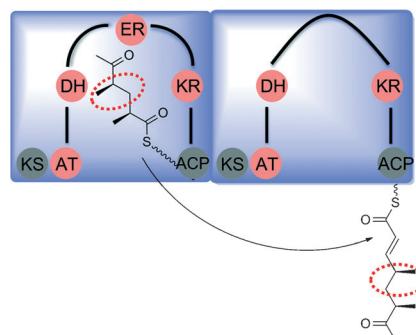
Einfaches Schütteln eines racemischen Amins mit einem polymergebundenen Reagens bei Raumtemperatur bewirkt die kinetische Racematspaltung eines breiten Spektrums von N-Heterocyclen mit guten Selektivitäten. Die polymergebundenen Reagenzien sind robust, einfach zu regenerieren und können dutzende Male wiederverwendet werden. Abspaltbare Acylgruppen eröffnen einen Zugang zu beiden Amin-Enantiomeren in einer einzigen Racematspaltung.



Kombinatorische Biosynthese

S. Kushnir, U. Sundermann, S. Yahiaoui, A. Brockmeyer, P. Janning, F. Schulz* **10820–10825**

Aufbau einer biosynthetischen Polyketid-Bibliothek durch minimal-invasive Mutagenese



Auf den Punkt mutiert: Eine Strategie der ortsgerichteten Mutagenese von Megasyntasen wurde zum Aufbau einer Polyketid-Substanzbibliothek genutzt. Dabei wurden einfache Redoxderivatisierungen (siehe Schema) eingesetzt, um das Bioaktivitätsprofil der Verbindungen zu verändern.

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).

Angewandte Berichtigung

Die Autoren dieser Zuschrift möchten weitere Publikationen als Lit. [4b–f] zitieren. Die vollständige Literaturstelle [4] ist hier gezeigt.

- [4] a) V. Michelet, P. Y. Toullec, J.-P. Genet, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4338–4386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4268–4315. For pioneering studies in palladium-mediated enyne cycloisomerizations and subsequent cycloadditions, see: b) B. M. Trost, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1781–1783; c) B. M. Trost, J. Y. L. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4586–4588; d) B. M. Trost, D. T. MacPherson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3483–3484; e) B. M. Trost, G. J. Tanoury, M. Lautens, C. Chan, D. T. MacPherson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4255–4267; f) B. M. Trost, P. A. Hipskind, J. Y. L. Chung, C. Chan, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1559–1561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1502–1504.

Formal Asymmetric Synthesis of Echinopine A and B

P. A. Peixoto, R. Severin, C.-C. Tseng,
D. Y.-K. Chen* **3069–3072**

Angew. Chem. Int. Ed. **2011**, *123*

DOI: 10.1002/ange.201008000

In dieser Zuschrift wurden falsche Kippwinkel für den Polarisationsvektor gezeigt. Die Polarisierung ist in dieselbe Richtung verkippt, in die auch die monokline Struktur verzerrt ist. Die korrekten Kippwinkel sind -2° für $x = 0.63$, 12° für $x = 0.70$ und 15° für $x = 0.72$ in $[001]_m$ -Richtung sowie -1° für $x = 0.63$, 13° für $x = 0.70$ und 17° für $x = 0.72$ in $[001]_c$ -Richtung. Eine korrigierte Version von Abbildung 5 ist hier wiedergegeben. Die Autoren entschuldigen sich für dieses Versehen.

Polarization Rotation in the Monoclinic Perovskite $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

K. Oka*, T. Koyama, T. Ozaiki, S. Mori,
Y. Shimakawa, M. Azuma **8101–8104**

Angew. Chem. **2012**, *124*

DOI: 10.1002/ange.201202644

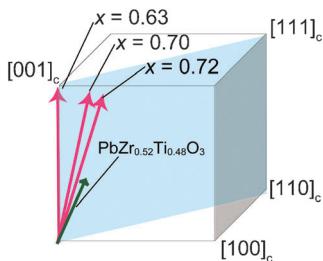


Abbildung 5. The polarization vectors of the monoclinic *Cm* phase of $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.63$, 0.70 , and 0.72) at 300 K and $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ at 20 K .^[2b] The indices $[001]_c$, $[100]_c$, $[110]_c$, and $[111]_c$ are based on the pseudo cubic unit cell.

Angewandte Ergänzung

Die Autoren dieser Zuschrift möchten ihrer Danksagung den folgenden Satz anfügen:
„V.G. acknowledges the support of DOE grant DE-SC0002040.“

C–H Activation in S-Alkenyl Sulfoximines: An Endo 1,5-Hydrogen Migration

X. Gao, V. Gaddam, E. Altenhofer,
R. R. Tata, Z. Cai, N. Yongpruksa,
A. K. Garimallaprabhakaran,
M. Harmata* **7122–7125**

Angew. Chem. **2012**, *124*

DOI: 10.1002/ange.201203258