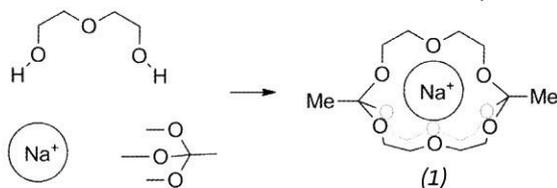


Funktionelle Kryptanden

Brachvogel et al. synthetisierten einen neuen Kryptanden für Natriumionen, ausgehend von Orthoessigsäuretrimethylester und Diethylenglycol sowie einem Natriumion als Templat.



Besonderheit war ein dynamischer Austausch von kovalenten Bindungen. Kryptand (1) entstand in bis zu 60 Prozent Ausbeute. Er enthält Orthocarbonsäureester als Brückenköpfe; diese sind deutlich stabiler gegen Hydrolyse in Gegenwart von Säuren als Orthoessigsäuretrimethylester. Die Bindungskonstante ist mit etwa 10^6 ähnlich wie oder sogar größer als die von Kronenethern. Während die Gerüste von klassischen Kronenether und Kryptanden in der Regel recht stabil sind, zersetzt sich das Gerüst von (1) in saurem wässrigem Milieu langsam – das könnte bei Ionenerkennung und in der Medizin helfen.

[Nature Communications 2015, doi: 10.1038/nComms8129]

HP

Stammzellen kultivieren

In einer Matrix aus Poly(N-(4-Hydroxyphenyl)methacrylamid) (PHPMA) lassen sich pluripotente Stammzellen sowohl expandieren als auch in unterschiedliche Linien differenzieren. Celiz et al. entdeckten das Material im Hochdurchsatz-Mikroarray-Verfahren. Sie stellten aus 141 Monomeren mit hoher Diversität Homopolymere her und expandierten darauf humane embryonale Stammzellen. Geeignete Monomere setzten sie dann in verschiedenen Verhältnissen zu Copolymeren um. Das kostengünstige Polymer P(HPMA-co-hydroxyethylmethacrylat) schnitt bei Vitalität, Zellzahl und Erhaltung der Pluripotenz besonders gut ab. Integrin $\alpha_v\beta_5$ vermittelte die Anheftung der Zellen an das Substrat. Pluripotente Stammzellen konnten auf dem Material in Cardiomyocyten, hepatocytenartige Zellen sowie Neuroektoderm differenziert werden.

ATN

[Adv. Mater. 2015, 27, 4006]

Enzymatische Decarboxylierung von Fettsäuren

Faber und Mitarbeiter decarboxylieren aerob oxidativ lang- und kurzkettige Fettsäuren; es entstehen termi-

nale Alkene. Das Enzym P450-Monooxygenase OleT, ein NAD(P)H-Recyclingsystem mit Glucose, Ameisensäure oder Phosphit und die Elektronentransferkomponente Putidaredoxin CamAB wandeln biogene Carbonsäuren in industriell relevante Alkene unter milden Reaktionsbedingungen um. Nicht nur langkettige Fettsäuren lassen sich mit hoher Ausbeute umsetzen: Die Spaltung von Butter- oder Valeriansäure eröffnet auch einen direkten enzymatischen Zugang zu Propen und 1-Buten.

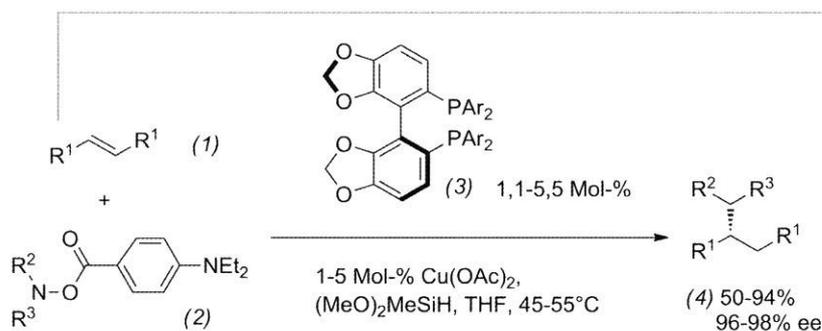
JD

[Angew. Chem. Int. Ed. 2015, doi: 10.1002/anie.201502925]

Alkinone unter milden Bedingungen

Mit hypervalenten Iodverbindungen und einer Photoredoxkatalyse stellten Chen und Mitarbeiter Alkinone dar. Ausgangsmaterial sind α -Ketocarbonsäuren; mit Alkinylnbenziodoxolen in Gegenwart eines Rutheniumbipyridinkatalysators und mit sichtbarem Licht bilden sich die Produkte unter Decarboxylierung in guten Ausbeuten. Die Reaktion hat ein breites Substratspektrum und erlaubt neben den Alkinylnketonen auch Zugang zu Propiolessäureestern und -amiden. Die Reaktion erfolgt wesentlich schneller mit stöchiometrischen Mengen Acetoxybenziodoxolen. Die Autoren nehmen an, dass sich durch den Photoredoxkatalysator aus der α -Ketocarbonsäure durch Verlust von CO_2 das Acylradikal bildet, das an das iodgebundene Alkin addiert. Die neue Methode arbeitet auch unter physiologischen Bedingungen, das zeigten die Autoren bei der Synthese eines mGlu5-Rezeptorinhibitors.

[Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 7872]



Intermolekulare Hydroaminierung

Chirale Amine entstehen in asymmetrischen intermolekularen Hydroaminierungen von nichtaktivierten internen Olefinen. Solche Reaktionen sind aber oft langsam und von Nebenreaktionen wie Isomerisierungen begleitet. Buchwald und Mitarbeiter entwickelten eine katalytische Methode zur hochemantioselektiven Synthese chiraler Amine durch Hydroaminierung. Einfache interne Olefine wie 2-Buten- und

3-Hexen-Derivate (1) gehen mit dem intermediär gebildeten (DTBM-Segphos)Kupfer(I)hydrid-Komplex eine asymmetrische Hydrocuprierung ein. Die oxidative Addition in die N-O-Bindung des Acyloxyamins (2), gefolgt von reduktiver Eliminierung, ergibt die verzweigten Amine (4) in guten Ausbeuten und hohen Enantiomerenüberschüssen.

UJ

[Science 2015, 349, 62]

Constantin Czekelius, Düsseldorf
Jan Deska, Köln
Frank Hahn, Hannover
Martin Korth, Ulm
Ullrich Jahn, Prag
Stefan Nagl, Leipzig
Axel T. Neffe, Teltow
Holm Petzold, Chemnitz
Andreas Schnepf, Tübingen