

KUPFER ALS CO-KATALYSATOR

Biomimetische Oxidationen

Biomimese ist die Nachahmung von Lebensvorgängen, sei es physikalisch, chemisch oder physiologisch. Sie ist immer erstrebenswert, weil die Natur aus ihrer äonenlangen Erfahrung, in und mit der Umwelt zu überleben, meist „das Beste daraus gemacht hat“, also: Nachhaltigkeit, Schonung der Ressourcen, Rezyklisierung, Umweltfreundlichkeit, Auskommen mit den Gegebenheiten von Luft, Wasser und Mineralien, wenig wirklich nutzloser Abfall; alles was heute in der Gesellschaft propagiert (und selten realisiert) wird. Aber die Chemiker geben sich Mühe, wieder Image zu gewinnen, indem sie von den grobschlächtigen Verfahren der hemdsärmeligen Pioniere ins Bio(techno)logische – oder Biomimetische gehen.

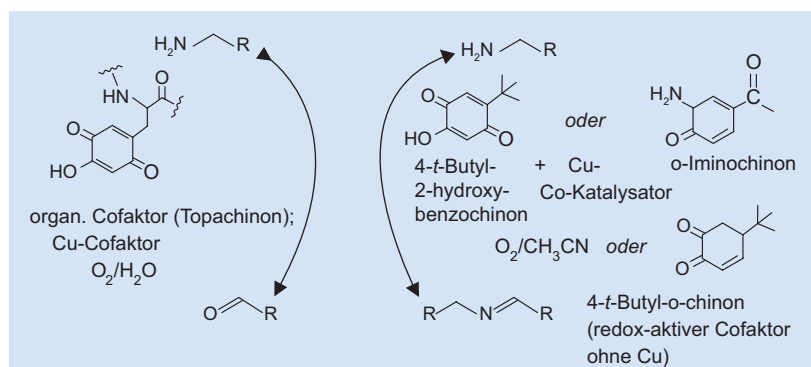
Das bedeutet „grün“: Energie-Ökonomie nach dem I. und II. Hauptsatz der Thermodynamik – aber auch nach den Gesetzen der Kinetik, Wasser als Reaktionsmilieu, keine teuren oder belastenden Übergangs- und (Edel)metallkatalysatoren, genutzte Edukte aus der und abfallende Produkt in die freundlich bleibende Umwelt. Beispielsweise Luftsauerstoff für Oxidationen, edelmetallfreie Überträger aus dem oder angelehnt an das Repertoire der Zelle.

Kupfer geht grade noch an, das auch die Natur für oxidative Prozesse unter Aktivierung von Sauerstoff verwendet. Ein Beispiel sind die Kupfer-Aminoxidasen (CuAOs) von Pro- und Eukaryoten, die mit Hilfe eines Topachinons [1] (2,4,5-Trihydroxyphenylalanin-Chinon, aus Tryptophan oder dem synthetischen 4-*tert*-Butyl-Analogen (*tB*-Topachinon) und $\text{Cu}^{+}/^{++}$ als Cofaktoren in einem gut aufgeklärten Chemismus [2] primäre Amine ($\text{R-CH}_2\text{-NH}_2$) mit Disauerstoff (O_2) zu Aldehyden R-CHO , NH_3 und H_2O_2

oxidieren, nicht, wie grobchemisch zu Nitrilen (R-CN). Sind das Ziel jedoch Imine (R-CH=NH), gelingt das nur bei höherer Temperatur, wenn nicht R eine Phenylgruppe ist.

Mit *tB*-Topachinon als biomimetischem Katalysator gelang nun A. E. Wendlandt und S. S. Stahl aber doch die Luftoxidation von primären (Benzyl)aminen zu sekundären (Benzyl)iminen bei Raumtemperatur und mit Atmosphären- O_2 in schöner (bis zu 95%) Ausbeute [3]. Aliphatische Amine werden nicht angegriffen; die Oxidation ist also nützlich selektiv für gezielte Synthesen.

In homogenen synergistisch-biomimetischen o-Iminochinon/ $\text{Cu}^{+}/^{++}$ -Systemen auf dieser Grundlage konnte mit Luftsauerstoff bei Raumtemperatur das α -H von aliphatischen und benzylichen Aminen zu alkylierten Iminen ‚aerob‘ wegoxidiert werden. Die Ausbeuten sind vielversprechend. Der Katalysator lässt sich wiedergewinnen und ohne starken Aktivitätsverlust mehrfach wiederverwenden.



Alles das macht diese biomimetische Zwischenstoffsynthese zu einer aussichtsreichen (und vernünftigen) Konkurrenz zu bisherigen Verfahren.

- [1] C. M. Chang et al., J. P. Klinman, C. M. Wil-mot, *Biochemistry* **2010**, 49, 2540–2550.
[2] M. Mure, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 131–139.
[3] A. E. Wendlandt, S. S. Stahl, *Org. Lett.* **2012**, 14, 2850–2853.

Lotbar Jaenicke, Köln

JUBILARE

CHEMKON und Angewandte Chemie

Zwei sehr unterschiedliche Zeitschriften haben dieses Jahr ein Jubiläum, die wie wohl kein anderes Pärchen das große Spektrum der bei WILEY-VCH verlegten Fachzeitschriften widerspiegeln: Die CHEMKON und die Angewandte Chemie.

Die CHEMKON kann auf 20 Jahre zurückblicken. Hervorgegangen aus dem Mitteilungsblatt der Fachgruppe Chemieunterricht bietet die Zeitschrift Beiträge aus Wissenschaft, Praxis und Bildungspolitik, oder wie Ilka Parchmann als Schriftleiterin es ausdrückt: „Wo findet man in einem Heft vereint neue experimentelle und konzeptionelle Anregungen, Befunde aus der fachdidaktischen Forschung in ganzer Breite, Informationen aus der Wissenschaft Chemie, der Industrie und der Bildungspolitik sowie seit kurzem auch Online-Ergänzungen und Aufgaben für Schülerinnen und Schüler?“

Mehr zum Jubiläum findet sich in der ersten Ausgabe des Jahres 2013, die online frei zugänglich ist: [http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1521-3730](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1521-3730)

Bereits 1887 erschien die erste Ausgabe der Zeitschrift für die chemische Industrie, aus der schließlich die Angewandte Chemie hervorgegangen ist, die also in diesem Jahr im 125. Jahrgang erscheint und damit bereits die Messlatte eines Menschenlebens hinter sich gelassen hat. Vom Magazin für die chemische Industrie im deutschen Sprachraum hat sich die Zeitschrift zu einem internationalen Medium für die chemische Grundlagenforschung gewandelt. Aus Anlass des Jubiläums wird den Lesern u.a. ein Sonderheft mit prominenten Autoren geboten, darunter auch etliche Nobelpreisträger. Das Heft ist frei zugänglich unter <http://doi.wiley.com/10.1002/ange.v125.1>.

Im Rahmen der Chemiedozententagung, die kürzlich an der FU Berlin stattfand, wurde der Geburtstag mit einem ganz-tägigen wissenschaftlichen Festsymposium gefeiert. Zu den Vortragenden gehörten drei Nobelpreisträger der Chemie: Roald Hoffmann, Jean-Marie Lehn und Ahmed Zewail. Weitere Informationen und die Videomitschnitte der Vorträge gibt es unter <http://angewandte.org/symposium>.