



**Die folgenden Zuschriften wurden von mindestens zwei Gutachtern als sehr wichtig
(very important papers) eingestuft und sind in Kürze unter www.angewandte.de verfügbar:**

Y. H. Kim, S. Banta*

Complete Oxidation of Methanol in an Enzymatic Biofuel Cell by a Self-Assembling Hydrogel Created from Three Modified Dehydrogenases

P. G. Bomber, T. J. Gordon, E. Schott, C. P. Berlinguet*

A Trisheteroleptic Cyclometalated Ru(II) Sensitizer that Enables High-Power Output in a Dye-Sensitized Solar Cell



Chemie und andere Naturwissenschaften auf der Suche nach Wegen in eine nachhaltige Zukunft

Editorial

Y. T. Lee,* A. W.-C. Yang — 10442–10443



„Wissenschaft macht Spaß, weil sie einem eine lebenslange Befriedigung der Neugier gibt. Meine liebste Tageszeit ist die Abendessenszeit (aus verschiedenen Gründen). ...“
Dies und mehr von und über Jurriaan Huskens finden Sie auf Seite 10464.

Autoren-Profile

Jurriaan Huskens — 10464



H. Bayley



J. W. Goodby



C. P. Grey



I. Manners

Nachrichten

Neue Fellows der Royal Society:

H. Bayley, J. W. Goodby,
C. P. Grey, I. Manners — 10465

Nachrufe

F. Gordon A. Stone (1925–2011)

A. F. Hill — 10466–10467

Bücher

Chemistry in Space

Dieter Rehder

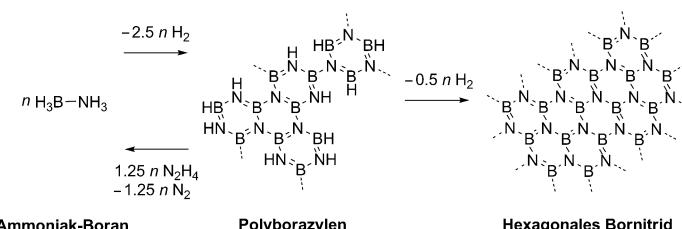
rezensiert von C. Streb — 10468

Highlights

Bor-Stickstoff-Verbindungen

G. R. Whittell,
I. Manners* **10470–10472**

Fortschritte bei Ammoniak-Boran:
verbessertes Recycling und Einsatz als
Vorstufe für BN-Einzelschichten



BN im Einsatz: Unter Umgebungsbedingungen dehydriert Ammoniak-Boran (AB) zu Polyborazylen, das neuesten Erkenntnissen zufolge in einem Schlüsselschritt für Anwendungen zur Wasserstoffspeicherung einfach regeneriert werden kann

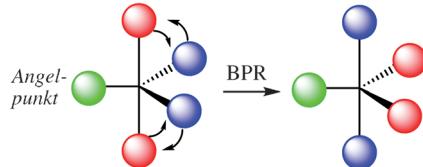
(siehe Schema). Jüngste Veröffentlichungen nutzten außerdem die chemische Gasphasenabscheidung von AB unter Dehydrierung zur Bildung von Einzelschichten aus hexagonalem BN und deren Hybriden mit Graphen.

Pseudorotationen

C. Moberg* **10473–10475**

Konfigurationsänderung in trigonal-bipyramidalen Systemen: eine einheitliche Beschreibung

Fragt nicht was, sondern wie oft: Berry-Pseudorotation (BPR) und Ugi-Drehkreuzbewegung („turnstile rotation“) werden generell als unterschiedliche Umlagerungsmechanismen für trigonal-bipyramidale Strukturen behandelt, in Wirklichkeit sind sie aber äquivalent. Alternativ lassen sich derartige Prozesse als Folgen aus Pseudorotationen beschreiben.



Aufsätze

Bor-NHC-Komplexe

D. P. Curran,* A. Solovyev,
M. Makhlof Brahmi, L. Fensterbank,*
M. Malacia, E. Lacôte* **10476–10500**

Komplexe von N-heterocyclischen Carbenen mit Boranen: Synthese und Reaktionen

NHC-Borane: Reagentien, Reaktanten und ... reaktive Zwischenstufen



Vergessen Sie alles, was sie gelernt haben über Borchemie, denn NHC-Borane sind anders. Diese Komplexe nehmen problemlos Funktionalitäten auf, die normalerweise in Organoborverbindungen nicht vorkommen, und bilden seltene reaktive

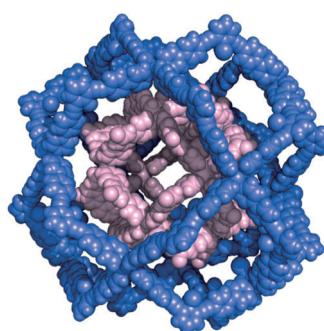
Borintermediate (Kationen, Radikale und Anionen). Sie sind äußerst vielversprechende Reagenzien und Katalysatoren für die organische Synthese und können in der radikalischen Polymerisation als Co-starter eingesetzt werden.

Zuschriften

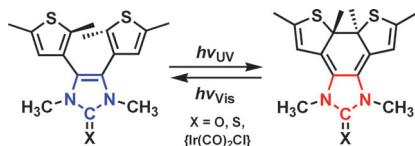
Selbstorganisation

Q.-F. Sun, T. Murase, S. Sato,
M. Fujita* **10502–10505**

A Sphere-in-Sphere Complex by Orthogonal Self-Assembly



Komplex im Komplex: Zwei kovalent verknüpfte, gebogene Bispyridinyl-Liganden und Pd^{II}-Ionen aggregieren zu einem konzentrischen Komplex (6.3 nm Durchmesser; siehe Struktur), der an ein zweischaliges Viruskapsid erinnert. Dabei werden keine heteroleptischen Komplexe gebildet, sondern es entstehen zwei homogene $[\text{M}_{12}\text{L}_{24}]$ -Kuboktaeder.

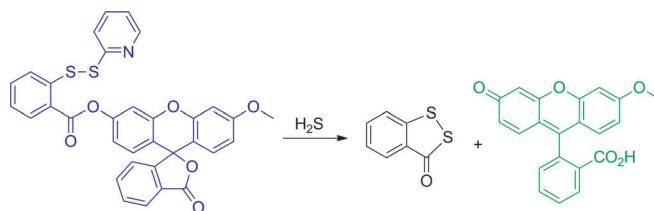


Mit Licht wurden die Elektronendonoreigenschaften eines N-heterocyclischen Carbens (NHC) als Teil von Chalkogen- und Metalladdukten verändert. Ein licht-induzierter elektrocyclischer Ringschluss eines photochromen 4,5-Dithienylimidazolons erhöhte dessen ν_{CO} -Frequenz. UV-Bestrahlung des analogen photochromen Komplexes [(NHC)Ir(CO)₂Cl] verringerte die Elektronendonor-Fähigkeit des Carbens. Mit sichtbarem Licht ließen sich beide Photocyclisierungen wieder umkehren.

Photoschalter

B. M. Neilson, V. M. Lynch,
C. W. Bielawski* ————— 10506–10510

Photoswitchable N-Heterocyclic Carbenes: Using Light to Modulate Electron-Donating Properties



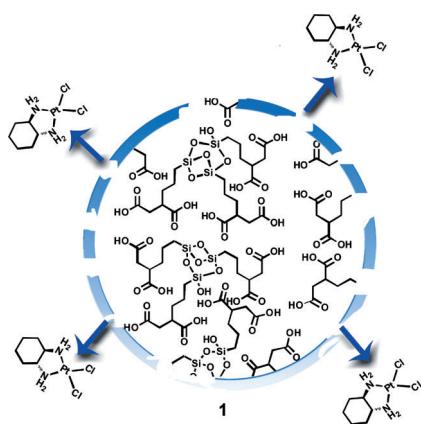
Reaktionsbasierter Nachweis: Eine Fluoreszenzsonde für den Nachweis von Schwefelwasserstoff wurde auf Basis der H₂S-vermittelten Bildung von Benzodi-

thiolon entwickelt und evaluiert. Die Sonde zeigte eine gute Selektivität und Empfindlichkeit für Schwefelwasserstoff.

Sensoren

C. Liu, J. Pan, S. Li, Y. Zhao, L. Y. Wu,
C. E. Berkman, A. R. Whorton,
M. Xian* ————— 10511–10513

Capture and Visualization of Hydrogen Sulfide by a Fluorescent Probe



Gezielte Bekämpfung: Polysilsesquioxan-(PSQ)-Nanopartikel mit einem aktiven Pt^{IV}-Agens (**1**; siehe Bild) eignen sich zur gezielten Freisetzung von Chemotherapeutika. Die Zytotoxizität von **1** übertrifft die von Oxaliplatin gegen vier Krebszelllinien in vitro und wird durch gezielte Abgabe noch erhöht. PEGyliertes und Anisamid-modifiziertes **1** hemmen das Tumorgewachstum viel wirksamer als Oxaliplatin.

Tumortherapeutika

J. Della Rocca, R. C. Huxford,
E. Comstock-Duggan,
W. Lin* ————— 10514–10518

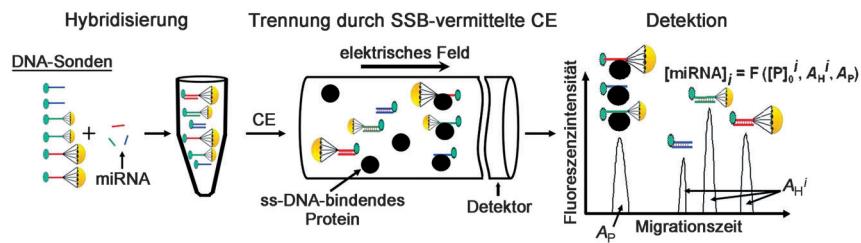
Polysilsesquioxane Nanoparticles for Targeted Platin-Based Cancer Chemotherapy by Triggered Release



Nachweis von Mikro-RNA

D. W. Wegman,
S. N. Krylov* — **10519–10523**

Direct Quantitative Analysis of Multiple miRNAs (DQAMmiR)



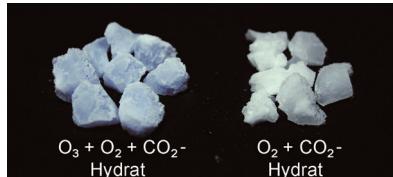
Bremsfallschirme: Die erste direkte quantitative Analyse von multiplen Mikro-RNAs (DQAMmiR) verwendet miRNAs direkt, d. h. ohne chemische oder enzymatische Modifikation, und liefert genaue miRNA-Konzentrationen, ohne dass Kalibrierungskurven aufgenommen werden

müssen. Die Methode umfasst einen kapillarelektrophoretischen Hybridisierungsassay mit einer Kombination zweier trennungsverstärkender Ansätze: Elektrophoresemarker („drag tags“) und einzelstrangbindende Proteine (SSBs).

Ozon-haltige Hydrate

T. Nakajima, S. Akatsu, R. Ohmura,
S. Takeya, Y. H. Mori* — **10524–10527**

Molecular Storage of Ozone in a Clathrate Hydrate Formed from an O₃+O₂+CO₂ Gas Mixture



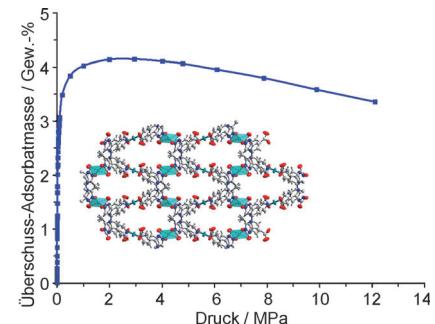
Ozon auf Eis gelegt: Aus einer O₃+O₂+CO₂-Gasmischung kann ein Clathrat-Hydrat gebildet werden (links im Bild; das O₂+CO₂-Hydrat ist zum Vergleich gezeigt), dessen blassblaue Farbe wahrscheinlich von den darin eingeschlossenen Ozonmolekülen herrührt. An Luft bei Normaldruck und –25 °C bleibt das Ozon (0.1% Massenanteil) im O₃+O₂+CO₂-Hydrat mehr als vier Wochen lang erhalten.

Mikroporöse MOFs

D. Lässig, J. Lincke, J. Moellmer,
C. Reichenbach, A. Moeller, R. Gläser,
G. Kalies, K. A. Cychosz, M. Thommes,
R. Staudt,
H. Krautschäid* — **10528–10532**

A Microporous Copper Metal–Organic Framework with High H₂ and CO₂ Adsorption Capacity at Ambient Pressure

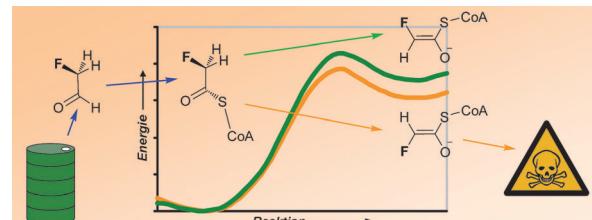
Voll aufnahmefähig: Aufnahmen von 9.2 mmol g^{−1} (40.5 Gew.-%) für CO₂ bei 273 K/0.1 MPa und 15.23 mmol g^{−1} (3.07 Gew.-%) für H₂ bei 77 K/0.1 MPa zählen zu den höchsten bekannten Werten für Metall-organische Gerüste (MOFs). Gefunden wurden sie für ein neuartiges, hoch mikroporöses Kupfer-MOF (siehe Bild; Cu türkis, O rot, N blau). Thermische Analysen zeigen eine Stabilität des flexiblen Gerüsts bis 250 °C.



VIP Enzymstereospezifität

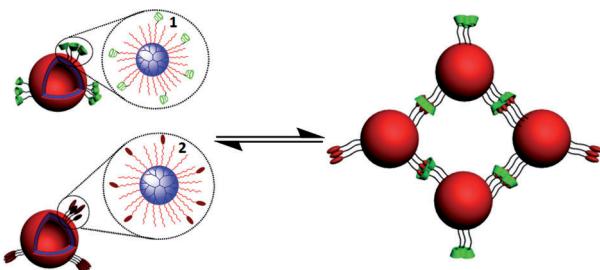
M. W. van der Kamp, J. D. McGeagh,
A. J. Mulholland* — **10533–10535**

„Lethal Synthesis“ of Fluorocitrate by Citrate Synthase Explained through QM/MM Modeling



Ein klassisches Beispiel für Enzymstereospezifität ist die Titelreaktion, die eine enantioselektive Umwandlung von Fluoracetyl-CoA nutzt. Modellierung der Enzymreaktion liefert als Erklärung für die experimentell beobachtete Spezifität die

bevorzugte Bildung eines *E*-Enolats. Daraus folgt, dass die Selektivität vorrangig ein Ergebnis der inhärenten Energiedifferenz zwischen den *E*- und *Z*-Enolaten von Fluoracetyl-CoA ist.

**Vesikel**

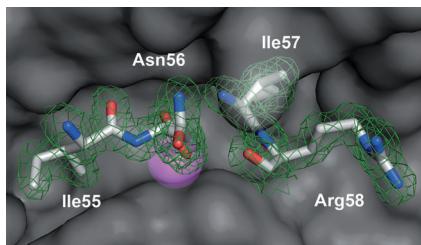
H. Jin, Y. Zheng, Y. Liu, H. Cheng,
Y. Zhou,* D. Yan ————— 10536–10540

Reversible and Large-Scale Cytomimetic Vesicle Aggregation: Light-Responsive Host–Guest Interactions



Schlafende Riesen: Ein hoch effizienter, lichtresponsiver, reversibler und stabiler Aggregationsprozess wurde entwickelt, der die Zellaggregation in der Gewebebildung nachahmt. Als Bausteine wurden hyperverzweigte Riesenpolymer-

vesikel (5–10 µm) verwendet (siehe Schema), und die Vesikelaggregate können durch abwechselnde Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht aufgebaut und zerstört werden.



Auf und zu: Ein neuartiger Mechanismus der Metalloendopeptidase-Inhibition wurde für einen Metalloproteinase-Inhibitor von Insekten gefunden. Dieser Inhibitor wird durch Thermolysin unter geeigneten Bedingungen an Asn56-Ile57 sowohl gespalten als auch wieder zusammengefügt. Nach der Hydrolyse bildet sich ein Zwei-Produkte-Komplex, und gleichzeitig steht ein Michaelis-Komplex für die Synthese einer Peptidbindung bereit (siehe Kristallstruktur).

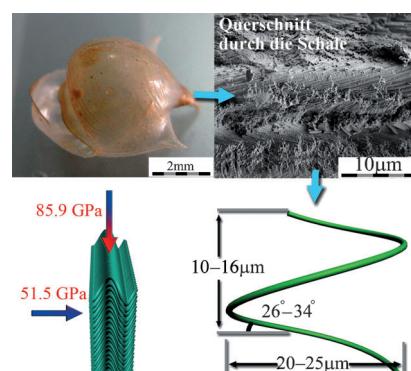
Peptidbindungs synthese

J. L. Arolas, T. O. Botelho, A. Vilcinskas,
F. X. Gomis-Rüth* ————— 10541–10544

Structural Evidence for Standard-Mechanism Inhibition in Metallopeptidases from a Complex Poised to Resynthesize a Peptide Bond



Ein natürlicher ultradünner flexibler Panzer: Neuartige hierarchische Mikrostrukturen aus dicht gepackten helicalen Aragonitnanofasern wurden in einer ultradünnen Flügelschneckschale nachgewiesen. Die helicalen Nanofasern sind verzahnt und kristallographisch bis 10° fehlorientiert. Diese Strukturmerkmale tragen eventuell zu den besonderen anisotropen mechanischen Eigenschaften der Schale bei.

**Biomineralisation**

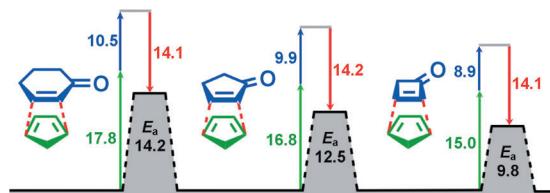
T. Zhang, Y. Ma,* K. Chen, M. Kunz,
N. Tamura, M. Qiang, J. Xu,
L. Qi* ————— 10545–10549

Structure and Mechanical Properties of a Pteropod Shell Consisting of Interlocked Helical Aragonite Nanofibers



Cycloadditionen

R. S. Paton,* S. Kim, A. G. Ross,
S. J. Danishefsky,
K. N. Houk* **10550–10552**



Experimental Diels–Alder Reactivities of Cycloalkenones and Cyclic Dienes Explained through Transition-State Distortion Energies

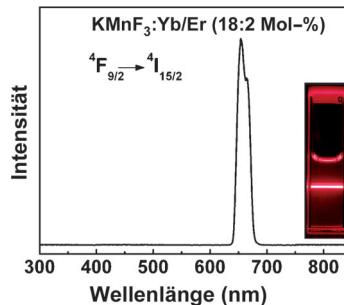
Quantenchemische Rechnungen werden zur Untersuchung experimentell gemessener Reaktivitäten von cyclischen Dienen und Cycloalkenonen in Diels–Alder-Reaktionen verwendet. Die Wechselwirkungsenergien (rot) sind nahezu konstant;

Unterschiede ergeben sich durch verschiedene Verzerrungsenergien von Dienophilen (blau) und Dienen (grün; siehe Bild, E_a = Aktivierungsenergie; Angaben in kcal mol^{-1}).

Aufkonvertierung

J. Wang, F. Wang, C. Wang, Z. Liu,
X. Liu* **10553–10556**

Single-Band Upconversion Emission in Lanthanide-Doped KMnF_3 Nanocrystals

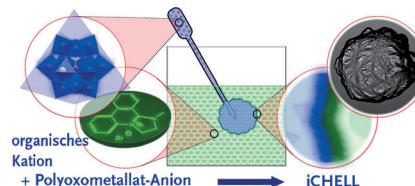


Klare Sicht: Das aufkonvertierte Emissionsspektrum von KMnF_3 -Nanokristallen, die mit Yb/Er (18:2 Mol-%; siehe Bild) oder Yb/Ho (18:2 Mol-%) dotiert sind, offenbart starke Einzelbandemissionen. Die Anwendung dieser unvermischten Emission für die Bildgebung von tiefliegendem Gewebe wird demonstriert.

Anorganische chemische Zellen

G. J. T. Cooper, P. J. Kitson, R. Winter,
M. Zagnoni, D.-L. Long,
L. Cronin* **10557–10560**

Modular Redox-Active Inorganic Chemical Cells: iCHELLs

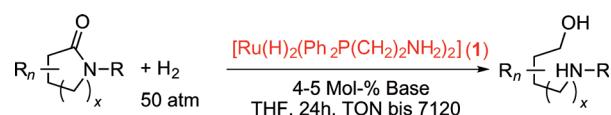


Zelle in der Zelle: Die Bildung von Membranen an Grenzflächen durch Kationenaustausch von Polyoxometallaten ergibt modulare anorganische chemische Zellen mit einstellbaren Morphologien, Eigenschaften und Zusammensetzungen (siehe Bild). Diese anorganischen chemischen Zellen (iCHELLs) sind redoxaktiv, können chiral sein und haben eine selektive Permeabilität für kleine Moleküle; sie können ineinander verschachtelt vorliegen und ermöglichen so das schrittweise Ablauen von Reaktionen innerhalb der Zelle.

Homogene Katalyse

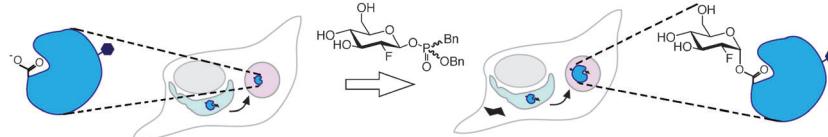
J. M. John,
S. H. Bergens* **10561–10564**

A Highly Active Catalyst for the Hydrogenation of Amides to Alcohols and Amines



Es geht auch ohne Metallhydrid: Die Reaktion zwischen 2 Äquivalenten $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ und cis - $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\eta^3\text{C}_3\text{H}_5)(\text{cod})]\text{BF}_4$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) liefert die hoch aktive Katalysatorvorstufe **1** für die selektive Hydrierung von Amiden. Diese atomökonomische Reak-

tion, die unter schonenden Bedingungen hohe Umsatzzahlen (TONs) und Ausbeuten ergibt, bietet eine nachhaltige Alternative zur üblichen Verwendung von Metallhydriden in Forschung und Industrie.



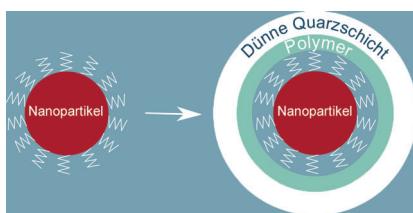
Transporthilfe: Auf Fluorzucker basierende Glycosidase-Inaktivatoren mit phosphorhaltigen Abgangsgruppen reagieren schnell mit dem katalytischen Nucleophil von β -Glucocerebrosidase (blauer Ring; Bn = Benzyl). Mit diesen Inaktivatoren behandelte Zellen von Gau-

cher-Patienten zeigen einen erhöhten intrazellulären Spiegel des mutierten Enzyms, vermutlich aufgrund eines vermehrten Übergangs vom endoplasmatischen Retikulum (hellblau) zum Lysosom (rosa).

Enzyminhibition

B. P. Rempel, M. B. Tropak,
D. J. Mahuran,
S. G. Withers* **10565 – 10567**

Tailoring the Specificity and Reactivity of a Mechanism-Based Inactivator of Glucocerebrosidase for Potential Therapeutic Applications

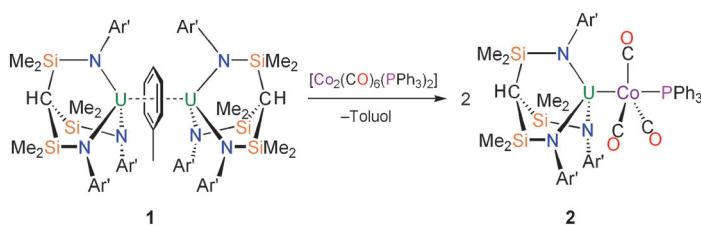


Doppelt beschichtete Nanokristalle: Eine neuartige Methode wurde genutzt, um kolloidale anorganische Nanopartikel mit verschiedenen Oberflächeneigenschaften mit einer dünnen, vernetzten und funktionalisierten Schale aus organischen und anorganischen Schichten zu überziehen (siehe Bild). Die amphiphile Polymergrundierung ordnet sich auf der Partikeloberfläche so an, wie es in früheren Studien vorhergesagt wurde.

Organisch-anorganische Komposite

P. D. McNaughton, J. C. Bear,
D. C. Steytler, A. G. Mayes,
T. Nann* **10568 – 10571**

A Thin Silica–Polymer Shell for Functionalizing Colloidal Inorganic Nanoparticles



Uran-Cobalt-Bindung: Reduktion von $[U(Ts^{xy})(Cl)(thf)]$ [$Ts^{xy} = HC(SiMe_2NAr)_3$; Ar = 3,5-Me₂C₆H₃] mit KC₈ in Toluol lieferte den Aren-verbrückten Diurankomplex **1**, während in aliphatischen Kohlenwasserstoffen eine C-N-Aktivierung unter Bildung eines Imidoarylkomplexes statt-

fand, der ungewöhnliche ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Uranzentren zeigt. Der präparative Nutzen von **1** wurde in der ersten Synthese eines U-Co-Komplexes, $[U(Ts^{xy})_2Co(CO)_3(PPh_3)]$ (**2**), gezeigt.

Uran-Aren-Komplexe

D. Patel, F. Moro, J. McMaster, W. Lewis,
A. J. Blake, S. T. Liddle* **10572 – 10576**

A Formal High Oxidation State Inverse-Sandwich Diuranium Complex: A New Route to f-Block-Metal Bonds



Ein Hin und Her: Verschiedene Alkynylstannane wurden durch die direkte Reaktion von Bu_3SnOMe mit terminalen Alkinen bei Raumtemperatur in Gegenwart von $ZnBr_2$ als Katalysator synthetisiert.

$ZnBr_2$ wirkt dabei nicht als Lewis-Säure, sondern geht mit Bu_3SnOMe eine Transmetallierung unter Bildung von $Zn(OMe)_2$ ein, die der Schlüssel zu dieser katalytischen Reaktion ist.

Stannane

K. Kiyokawa, N. Tachikake, M. Yasuda,
A. Baba* **10577 – 10580**

Direct Synthesis of Alkynylstannanes: $ZnBr_2$ Catalyst for the Reaction of Tributyltin Methoxide and Terminal Alkynes

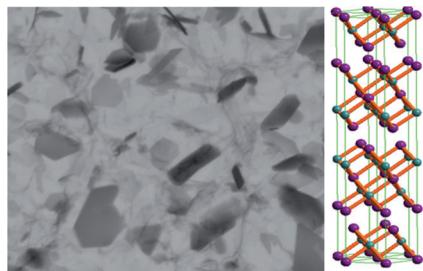


Nanoschichten

Y. Zhao, R. W. Hughes, Z. Su, W. Zhou,
D. H. Gregory* **10581–10585**

One-Step Synthesis of Bismuth Telluride Nanosheets of a Few Quintuple Layers in Thickness

Bi₂Te₃-Nanoschichten wurden durch oberflächenunterstützten chemischen Dampftransport auf Si-Trägern synthetisiert. Die zerknüllten Bi₂Te₃-Schichten wachsen in der Basalebene der hexagonalen Struktur und weisen typische Dicken von ≤ 3 nm auf (siehe Bild; Te violett, Bi grün). Raman-Studien zeigen, dass zur Auslenkung entlang der *c*-Achse gehörende Moden, die im Festkörper inaktiv sind, in den Bi₂Te₃-Schichten aktiv werden.



Kreuzkupplungen

X. Qian, A. Auffrant, A. Felouat,
C. Gosmini* **10586–10589**

Cobalt-Catalyzed Reductive Allylation of Alkyl Halogenides with Allylic Acetates or Carbonates



LG = OCOMe, OCO₂Me

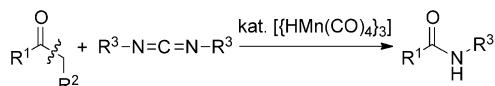
Eine effiziente Methode zur direkten Allylierung von Alkylhalogeniden, die durch einfaches Cobalt(II)-bromid katalysiert wird, lässt sich mit vielen substituierten Allylacetaten und -carbonaten durchführen

ren und liefert das lineare Produkt als Hauptprodukt. Die Reaktion toleriert sehr unterschiedliche Substrate und funktionelle Gruppen.

C-C-Bindungsspaltung

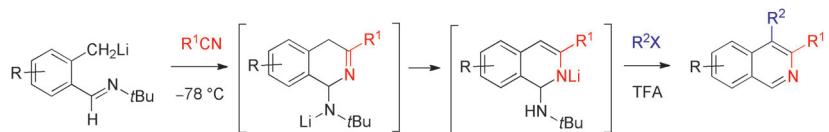
Y. Kuninobu,* T. Uesugi, A. Kawata,
K. Takai* **10590–10592**

Manganese-Catalyzed Cleavage of a Carbon–Carbon Single Bond between Carbonyl Carbon and α -Carbon Atoms of Ketones



C weg, N dran: Ketone werden durch Carbodiimide in Gegenwart katalytischer Mengen an $[\{\text{HMn}(\text{CO})_4\}_3]$ oder $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ in guten bis hervorragenden Ausbeuten in Amide umgewandelt. Dabei

wird eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindung des Ketons effizient gespalten. Alternativ zu den Carbodiimiden konnten auch Isocyanate eingesetzt werden.



Synthesemethoden

C. Si, A. G. Myers* **10593–10597**

A Versatile Synthesis of Substituted Isoquinolines

Lithiierte *o*-Tolualdehyd-*tert*-butylimine kondensieren mit Nitrilen zu Enamido-anionen, die *in situ* mit einer Vielzahl an Elektrophilen zu hoch substituierten Isochinolinen abgefangen werden können,

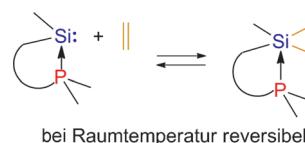
darunter viele, die mit bekannten Methoden schwer zugänglich sind. Die Substitutionsbandbreite wurde durch Modifizieren der Aufarbeitungsprozesse und Folgeumsetzungen weiter vergrößert.

Silirane

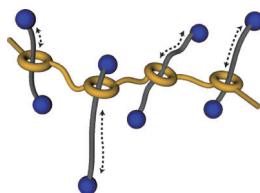
R. Rodriguez, D. Gau, T. Kato,*
N. Saffon-Merceron, A. De Cózar,
F. P. Cossío,
A. Baceiredo* **10598–10600**

Reversible Binding of Ethylene to Silylene-Phosphine Complexes at Room Temperature

An, aus, an, aus: Die konzertierte [2+1]-Cycloaddition zwischen Phosphan-Silylen-Komplexen und Ethylen liefert die entsprechenden pentakoordinierten Silirane. Die Reaktion wird vom Ethylendruck erheblich beeinflusst, und sie ist bei Raumtemperatur reversibel. Von einem der Silirane wird das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse vorgestellt.



Die Synthese und Struktur gepropfpter Polyrotaxane, einer neuen Copolymerklassen mit mobilen Seitenketten, wird beschrieben. Poly(tetrahydrofuran)-Ketten wurden an die Achse des Pseudo[2]rotaxans angebracht, um das entsprechende gepropfte Polyrotaxan zu erhalten (siehe Bild). N-Acetylierung der Ammoniumgruppen führt zu einer Zunahme des dynamischen Radius des gepropften Polyrotaxans.



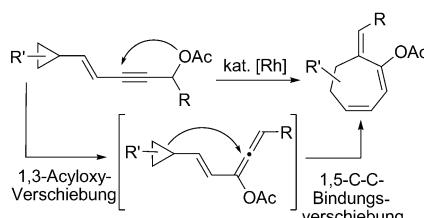
Supramolekulare Polymere

Y. Kohsaka, Y. Koyama,
T. Takata* ————— 10601 – 10604

Graft Polyrotaxanes: A New Class of Graft Copolymers with Mobile Graft Chains

Hoch funktionalisierte Siebenringe

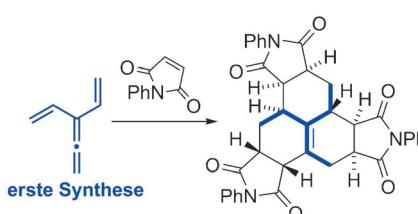
wurden ausgehend von substituierten Cyclopropanen durch eine Rh^I-katalysierte Tandemisomerisierung aufgebaut. Der π-saure Rh^I-Katalysator vermittelt die Bildung eines Allenintermediats durch 1,3-Acyloxy-Verschiebung eines Propargylesters sowie die anschließende 1,5-Verschiebung einer Cyclopropan-C-C-Bindung.



Ringerweiterung

X. Li, M. Zhang, D. Shu, P. J. Robichaux,
S. Huang, W. Tang* ————— 10605 – 10608

Rhodium-Catalyzed Ring Expansion of Cyclopropanes to Seven-membered Rings by 1,5 C–C Bond Migration



- erste dreifache Cycloadditionssequenz
- sechs C-C-Bindungen
- drei Ringe
- acht Stereozentren
- hohe Diastereoselektivität

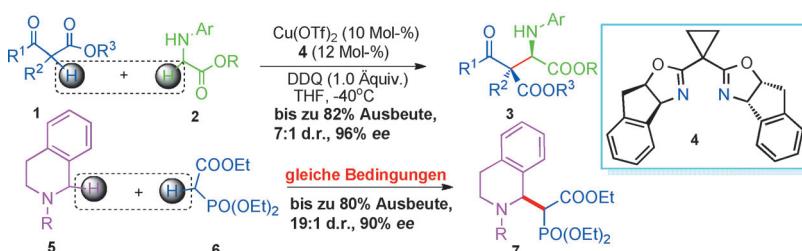
Dreifacher Erfolg: Das Titelmolekül, das von allen Molekülen mit die höchste Dichte an π-Bindungen aufweist, wurde erstmals synthetisiert und charakterisiert. Dieser hoch reaktive Kohlenwasserstoff geht eine Dien-transmissive, dreifache

Diels-Alder-Cycloadditionssequenz ein, die in einem Schritt sechs neue C-C-Bindungen und den kondensierten tricyclischen Phenalenring liefert. Kontrollierte Einfachadditionen waren ebenfalls möglich.

C=C-reiche Kohlenwasserstoffe

K. M. Cergol, C. G. Newton,
A. L. Lawrence, A. C. Willis,
M. N. Paddon-Row,*
M. S. Sherburn* ————— 10609 – 10612

1,1-Divinylallene



Einfach und effizient: Eine oxidative und katalytische enantioselektive Eintopf-Alkylierung von α-C_{sp³}-H-Bindungen in Nachbarschaft zu einem Stickstoffzentrum wurde erstmals realisiert. Die neuartige

Strategie bietet einen einfachen, effizienten und umweltschonenden Zugang zu diversen optisch aktiven α-Alkyl-α-aminoäuren und C1-alkylierten Tetrahydroisoquinolinderivaten.

C-H-Aktivierung

G. Zhang, Y. Zhang,
R. Wang* ————— 10613 – 10616

Catalytic Asymmetric Activation of a C_{sp³}-H Bond Adjacent to a Nitrogen Atom: A Versatile Approach to Optically Active α-Alkyl α-Amino Acids and C1-Alkylated Tetrahydroisoquinoline Derivatives

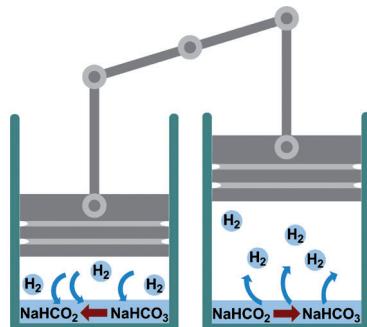


Wasserstoffspeicherung

G. Papp,* J. Csorba, G. Laurenczy,
F. Joó* **10617–10619**

A Charge/Discharge Device for Chemical Hydrogen Storage and Generation

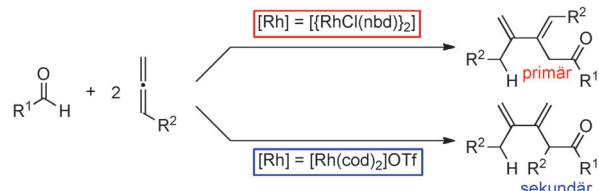
Soda als Wasserstoffspeicher: Natriumbicarbonat wurde in wässriger Lösung bei 100 bar H₂ in Gegenwart eines Ru^{II}-Katalysators zu Natriumformiat hydriert, das bei Druckminderung wieder das Bicarbonat ergibt. Dieses echte Ladungs-/Entladungselement für die Speicherung und Freisetzung von Wasserstoff kommt ohne die Isolierung von Formiat oder Bicarbonat aus.



Kupplungsreaktionen

T. Toyoshima, T. Miura,
M. Murakami* **10620–10623**

Selective 1:2 Coupling of Aldehydes and Allenes with Control of Regiochemistry



Die Gegenionen haben das Sagen: Die Rhodium(I)-katalysierte Titelreaktion lieferte β,γ -Dialkylidenketone (siehe Schema, cod = Cyclooctadien, nbd = Nor-

bornadien, Tf = Trifluormethansulfonyl). Welches Konstitutionsisomer gebildet wird, hängt vom Gegenion des Rhodium(I)-Komplexes ab.

DOI: 10.1002/ange.201106856

Vor 100 Jahren in der Angewandten Chemie

Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, und im nächsten Jahr gibt es auch die International Edition schon 50 Jahre. 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.

„Der Apotheker von heute ist leider nicht mehr [...] Arzneimittelhersteller und -untersucher [...] sondern Spezialitätenhändler ...“. Diese Feststellung führt Eugen Seel dazu, die Notwendigkeit der Untersuchung pharmazeutischer Präparate in chemischen Laboratorien zu postulieren. Im zweiten Teil des gleichnamigen Aufsatzes betrachtet er zusammengesetzte Mittel und prangert gerade bei teuren Präparaten wie Formaldehyd-Tabletten und Opiumtinktur einen Mangel an aktiver Komponente an, sei dieser nun bedingt durch Zersetzung bei der Lagerung oder durch mutwilliges Strecken. Etwa die Hälfte aller von Apothekern selbst nach Vorschrift des Deutschen Apothekervereins bereiteten Spezialitäten gab Grund zur Beanstandung. Kein Wunder also, dass Seel zum Schutz der Patienten striktere

Kontrollen in Apotheken für unumgänglich hält. Diese wären auch im Sinne der rechtschaffenen Apotheker – „denn die Kontrolle fürchtet nur, wer Grund dazu hat!“

[Lesen Sie mehr in Heft 43/1911](#)

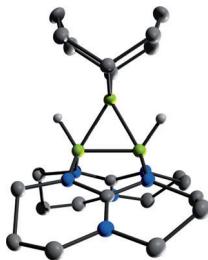
zündung wird die Zersetzung von Knallquecksilber angeführt, da dessen Einsatz aber mit gesundheitsschädlichen Wirkungen einhergehen kann, werden in der Folge die Explosionseigenschaften einiger weiterer Fulminate (Salze der Knallsäure, HCNO) sowie Schwermetallazide verglichen. Als Initialzündstoff empfiehlt der Autor schließlich das Bleiazid – eine Substanz, die das Knallquecksilber bald weitgehend verdrängen sollte und immer noch von größter Bedeutung ist. Allerdings ist auch die Bleiverbindung unter Gesundheits- und Umweltaspekten alles andere als unbedenklich ...

[Lesen Sie mehr in Heft 44/1911](#)

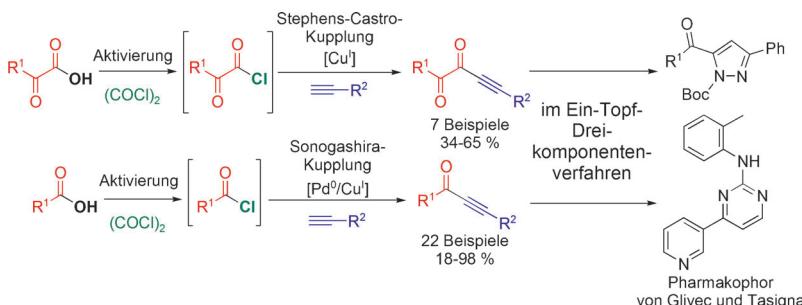


Die Photolyse von $[U(\text{tren}^{\text{TMS}})(\mu\text{-N-(SiMe}_3\text{)C}\equiv\text{N})_2$ (siehe Schema; R = SiMe₃) verläuft unter mehrfacher Bindungsspaltung und -bildung und führt zu dem wohldefinierten Produkt $[U\{\text{N}(\text{CH}_2\text{-SiMe}_3)_2\}_2$

$\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_2(\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{N-C}\equiv\text{N})\}_{2}$. Die Umlagerung ist in der Diazoalkanchemie beispiellos und thermisch nicht zugänglich.

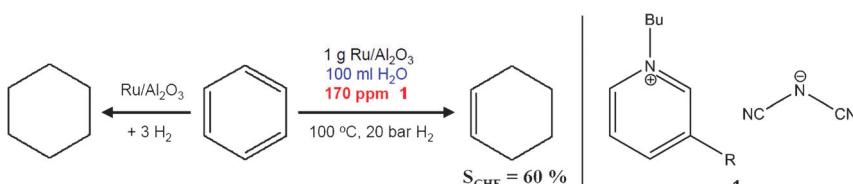


Die Antwort auf eine alte Frage: Ein doppelt basenstabilisiertes B_3H_6^+ -Analogon (siehe Struktur: B grün, C grau, N blau, H hellgrau, H an C nicht gezeigt) konnte synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Quantenchemische Rechnungen an einem vereinfachten Modell bestätigen das Vorliegen einer geschlossenen B-B-B-Dreizentrenbindung und einen σ -aromatischen Charakter.



Engpass überwunden! α -Ketocarbonsäuren und N-heterocyclische Carbonsäuren können mit Oxalylchlorid in situ aktiviert und im Anschluss katalytisch alkinliert werden. Dabei entstehen sehr effizient in einem Ein-Topf-Verfahren Indone und

notorisch schwierige N-heterocyclische Indone. 5-Acetylpyrazole und 2-Phenylamino-pyrimidine, die für pharmazeutische Anwendungen interessant sind, werden in kurzen Dreikomponenten-Synthesen leicht zugänglich (siehe Schema).



Gezielt zu Cyclohexen: Die Hydrierung von Benzol in organischer Phase führt rasch zu Cyclohexan. Ein einfaches Katalysatorsystem, nur bestehend aus trägefixiertem Ruthenium in Wasser unter Zusatz der ionischen Flüssigkeit 1 (R = Me) im ppm-Bereich, bewirkt die überaus

schwierige selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen (siehe Schema). Auf die sonst zur Steuerung der Selektivität nötigen Zusätze von großen Salzmengen (ZnSO_4) und Zweitmetallen kann verzichtet werden.

Photochemie von Actinoiden

B. M. Gardner, D. Patel, W. Lewis,
A. J. Blake, S. T. Liddle* — 10624–10627

Photochemically Promoted Bond-Cleavage and -Capture in a Diazomethane Derivative of a Triamidoamine Uranium(IV) Complex



Bor-Dreieck

N. Schulenberg, H. Wadeohl,
H.-J. Himmel* — 10628–10631

Synthese und Charakterisierung eines doppelt basenstabilisierten B_3H_6^+ -Analogons



Ein-Topf-Reaktionen

C. Boersch, E. Merkul,
T. J. J. Müller* — 10632–10636

Katalytische Synthesen N-heterocyclischer Inone und Indone durch In-situ-Aktivierung von Carbonsäuren mit Oxalylchlorid



Heterogene Katalyse

F. Schwab, M. Lucas,
P. Claus* — 10637–10640

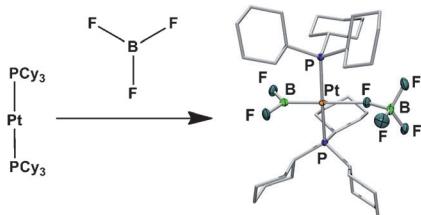
Ruthenium-katalysierte Selektivhydrierung von Benzol zu Cyclohexen in Gegenwart einer ionischen Flüssigkeit



B-F-Aktivierung

J. Bauer, H. Braunschweig,* K. Kraft,
K. Radacki ————— 10641–10644

Oxidative Addition von BF_3 an ein
Übergangsmetall



Bortrifluorid wird durch oxidative Addition an den Übergangsmetallkomplex $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}]$ aktiviert. Das Produkt dieser Addition, *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)(\text{FBF}_3)]$, wurde durch NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Weiterhin wurden das Zersetzungsprodukt *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})(\text{FBF}_3)]$ sowie das stabile Derivat $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{BF}_2)(\text{Cl})]$ vollständig charakterisiert.

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)

Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?
... Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren,
Verkaufsrepräsentanten ...
Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa
sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz
Tel.: 0 62 01 – 60 65 65, Fax: 0 62 01 – 60 65 50
E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der Angewandten ————— 10460–10462

Vorschau ————— 10645

Berichtigung

NaSr₃Be₃B₃O₉F₄: A Promising Deep-Ultraviolet Nonlinear Optical Material Resulting from the Cooperative Alignment of the [Be₃B₃O₁₂F]¹⁰⁻ Anionic Group

H. Huang, J. Yao, Z. Lin, X. Wang, R. He,
W. Yao, N. Zhai, C. Chen* — 9307–9310

Angew. Chem. **2011**, *123*

DOI 10.1002/ange.201103960

Die Autoren dieser Zuschrift möchten die unten gezeigte zweite Institutsadresse für Hongwei Huang, Ran He, Wenjiao Yao und Naixia Zhai ergänzen.

Graduate University of Chinese Academy of Sciences
Beijing 100049 (P. R. China)