



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. Bomben, T. J. Gordon, E. Schott, C. P. Berlinguette*

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-Profil

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

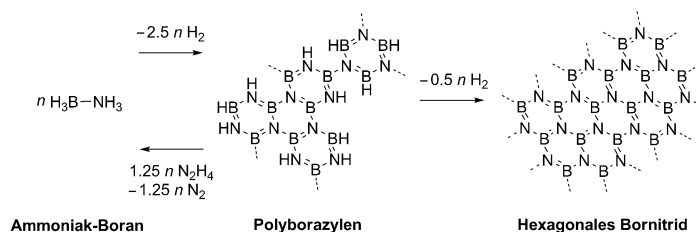
rezensiert von C. Streb — 10468

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 Polyborazylene, das neuesten Erkenntnissen zufolge in einem Schlüsselschritt für Anwendungen zur Wasserstoffspeicherung einfach regeneriert werden kann

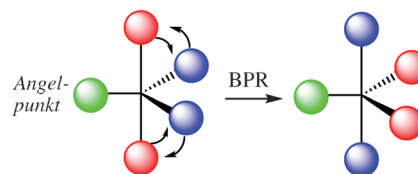
(siehe Schema). Jüngste Veröffentlichungen nutzten außerdem die chemische Gasphasenabscheidung von AB unter Dehydrierung zur Bildung von Einzelschichten aus hexagonalem BN und deren Hybriden mit Graphen.

Pseudorotationen

C. Moberg* — 10473 – 10475

Konfigurationsänderung in trigonalbipyramidalen Systemen: eine einheitliche Beschreibung

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

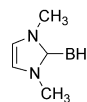
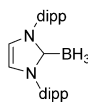


Aufsätze

Bor-NHC-Komplexe

D. P. Curran,* A. Solov'yev,
M. Makhlof Brahmi, L. Fensterbank,*
M. Malacria, E. Lacôte* — 10476 – 10500

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



NHC-BH₂⁺
NHC-BH₂[•]
NHC-BH₂⁻

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 Reagentien und Katalysatoren für die organische Synthese und können in der radikalischen Polymerisation als Co-starter eingesetzt werden.



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

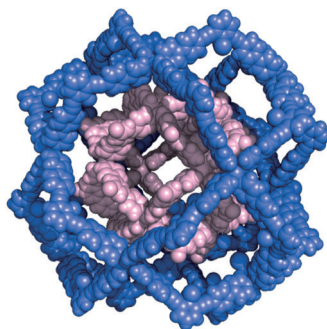
Zuschriften

Selbstorganisation

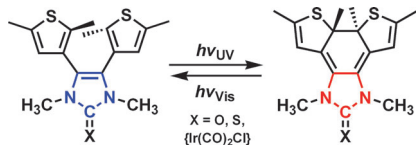
Q.-F. Sun, T. Murase, S. Sato,
M. Fujita* — 10502 – 10505



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 [M₁₂L₂₄]-Kuboktaeder.

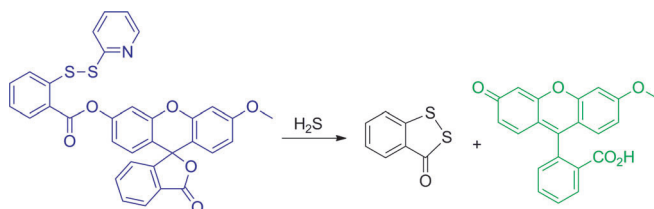


Mit Licht wurden die Elektronendonoreigenschaften eines N-heterocyclischen Carbens (NHC) als Teil von Chalkogen- und Metalladdukten verändert. Ein licht-induzierter electrocyclischer Ringschluss eines photochromen 4,5-Dithienylimidazolons erhöhte dessen ν_{CO} -Frequenz. UV-Bestrahlung des analogen photochromen Komplexes $[(\text{NHC})\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ verringerte die Elektronendonorfähigkeit 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



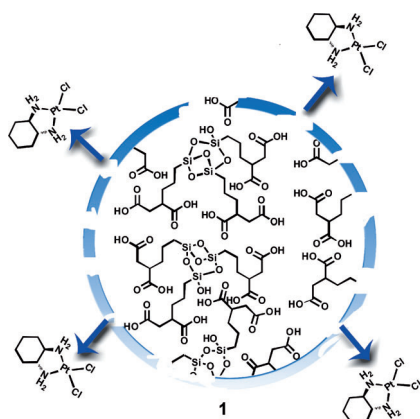
Reaktionsbasierter Nachweis: Eine Fluoreszenzsonde für den Nachweis von Schwefelwasserstoff wurde auf Basis der H_2S -vermittelten Bildung von Benzodi-

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 Tumorwachstum viel wirksamer als Oxaliplatin.

Tumortheraeutika

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

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

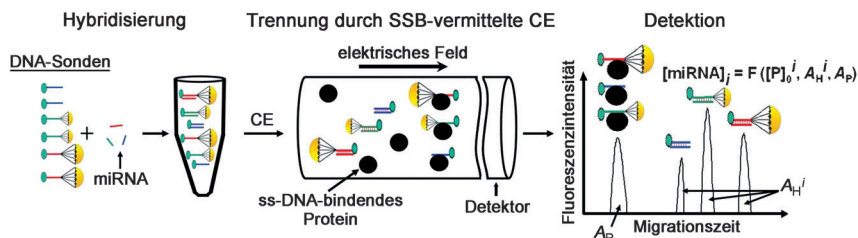


Nachweis von Mikro-RNA

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 Clathrate-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.

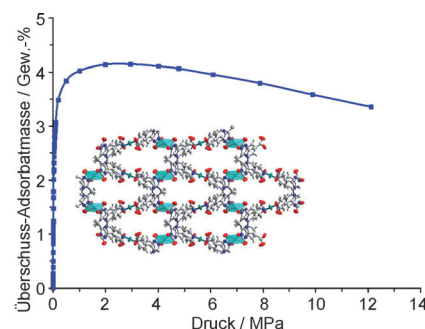
Mikroporöse MOFs

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



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

Voll aufnahmebereit: 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.

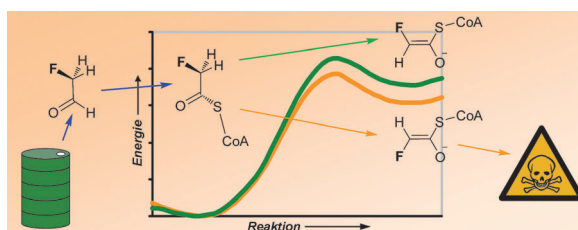


Enzymstereospezifität

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

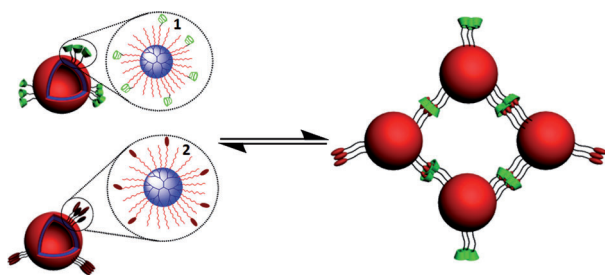


„Lethal Synthesis“ of Fluorocitrate by
Citrate Synthase Explained through QM/
MM Modeling



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.



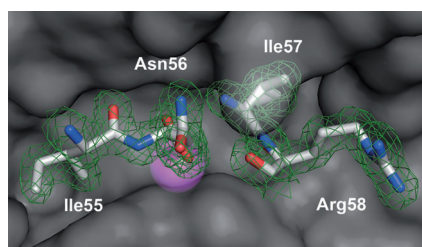
Schlafende Riesen: Ein hoch effizienter, lichtresponsiver, reversibler und stabiler Aggregationsprozess wurde entwickelt, der die Zellagglomeration in der Gewebekonstruktion nachahmt. Als Bausteine wurden hypervernetzte Riesenpolymer-

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

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



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).

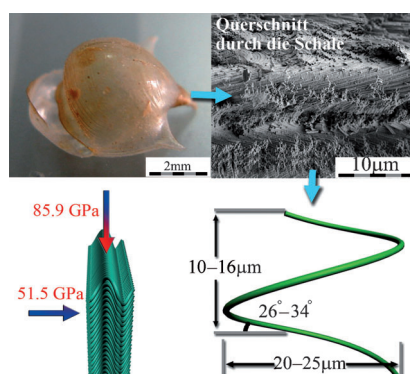
Peptidbindungssynthese

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

Structural Evidence for Standard-Mechanism Inhibition in Metalloproteinases 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 Flügelschneckenmuschelschale 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

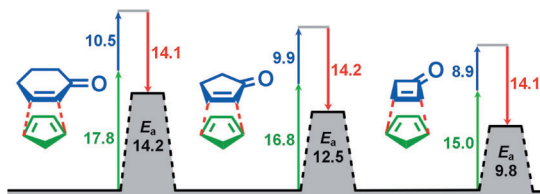


Cycloadditionen

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;

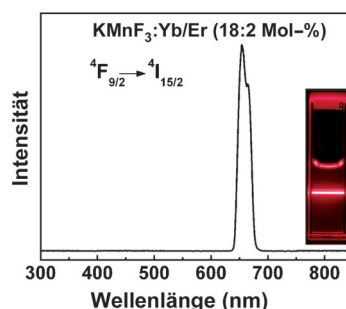
Unterschiede ergeben sich durch verschiedene Verzerrungsenergien von Dienophilen (blau) und Dienen (grün; siehe Bild, E_a = Aktivierungsenergie; Angaben in kcal mol^{-1}).

Aufkonvertierung

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



Single-Band Upconversion Emission in Lanthanide-Doped KMnF_3 Nanocrystals



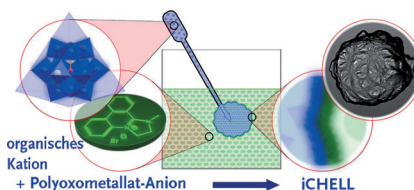
Klare Sicht: Das aufkonvertierte Emissionsspektrum von KMnF_3 -Nanokristallen, die mit Yb/Er (18:2 Mol-%; siehe Bild) oder Yb/Ho (18:2 Mol-%) dotiert sind, offenbart starke Einzelbandemissionen. Die Anwendung dieser unvermischten Emission für die Bildgebung von tiefliegendem Gewebe wird demonstriert.

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



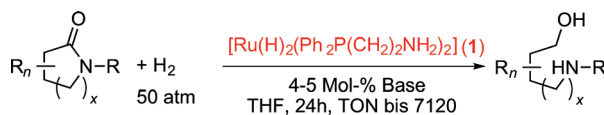
Zelle in der Zelle: Die Bildung von Membranen an Grenzflächen durch Kationenaustausch von Polyoxometallaten ergibt modulare anorganische chemische Zellen mit einstellbaren Morphologien, Eigenschaften und Zusammensetzungen (siehe Bild). Diese anorganischen chemischen Zellen (iCHELLs) sind redox-aktiv,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

Homogene Katalyse

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

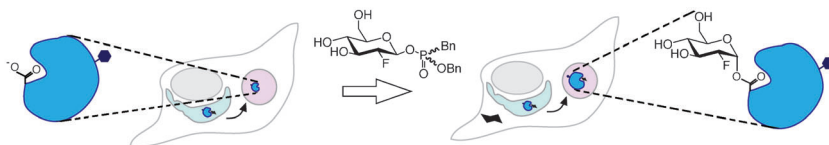


A Highly Active Catalyst for the Hydrogenation of Amides to Alcohols and Amines



Es geht auch ohne Metallhydrid: Die Reaktion zwischen 2 Äquivalenten $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ und $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{cod})]\text{BF}_4$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) 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.



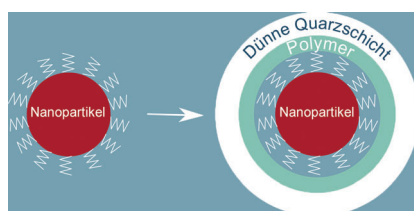
Transporthilfe: Auf Fluorzuckern basierende Glycosidase-Inaktivatoren mit phosphorhaltigen Abgangsgruppen reagieren schnell mit dem katalytischen Nucleophil von β -Glucocerebrosidase (blauer Ring; Bn = Benzyl). Mit diesen Inaktivatoren behandelte Zellen von Gau-

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

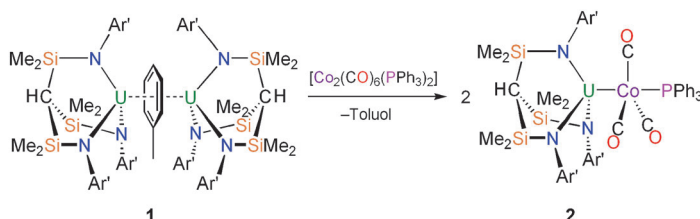


Doppelt beschichtete Nanokristalle: Eine neuartige Methode wurde genutzt, um kolloidale anorganische Nanopartikel mit verschiedenen Oberflächeneigenschaften mit einer dünnen, vernetzten und funktionalisierten Schale aus organischen und anorganischen Schichten zu überziehen (siehe Bild). Die amphiphile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

Organisch-anorganische Komposite

P. D. McNaught, 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 $[U(Ts^Xy)(Cl)(thf)]$ [$Ts^Xy = HC(SiMe_2NAr)_3$; $Ar = 3,5-Me_2C_6H_3$] mit KC_8 in Toluol lieferte den Aren-verbrückten Diurankomplex **1**, während in aliphatischen Kohlenwasserstoffen eine C-N-Aktivierung unter Bildung eines Imidoarylkompleses statt-

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



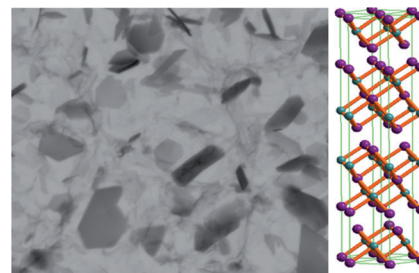
Nanoschichten

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 syntheti-
siert. Die zerknüllten Bi₂Te₃-Schichten
wachsen in der Basalebene der hexago-
nalen 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.

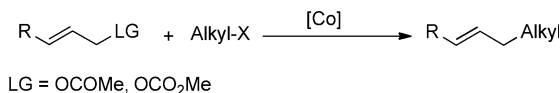


Kreuzkupplungen

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



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



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

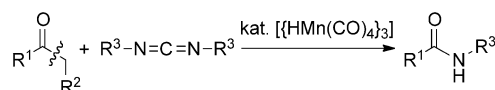
ren und liefert das lineare Produkt als
Hauptprodukt. Die Reaktion toleriert sehr
unterschiedliche Substrate und funktio-
nelle Gruppen.

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 [{HMn(CO)₄}₃] oder
[Mn₂(CO)₁₀] in guten bis hervorragenden
Ausbeuten in Amide umgewandelt. Dabei

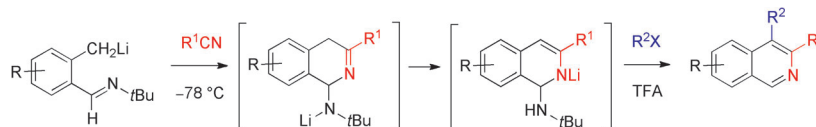
wird eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Ein-
fachbindung des Ketons effizient gespal-
ten. Alternativ zu den Carbodiimiden
konnten auch Isocyanate eingesetzt
werden.

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 Iso-
chinolinen abgefangen werden können,

darunter viele, die mit bekannten Metho-
den schwer zugänglich sind. Die Substi-
tutionsbandbreite wurde durch Modifi-
zieren der Aufarbeitungsprozesse und
Folgeumsetzungen weiter vergrößert.

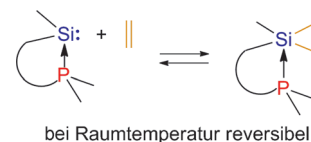
Silirane

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

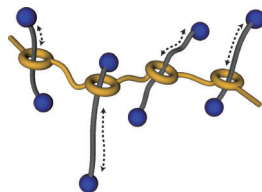


Reversible Binding of Ethylene to Silylene-
Phosphine Complexes at Room
Temperature

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



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



Supramolekulare Polymere

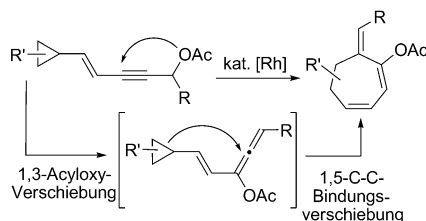
Y. Kohsaka, Y. Koyama,
T. Takata* 10601 – 10604

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



Hoch funktionalisierte Siebenringe

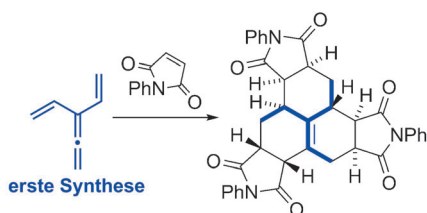
wurden ausgehend von substituierten Cyclopropanen durch eine Rh^I-katalysierte Tandemisomerisierung aufgebaut. Der π -saure Rh^I-Katalysator vermittelt die Bildung eines Allenintermediats durch 1,3-Acyloxy-Verschiebung eines Propargylesters sowie die anschließende 1,5-Verschiebung einer Cyclopropan-C-C-Bindung.



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 Synthese

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

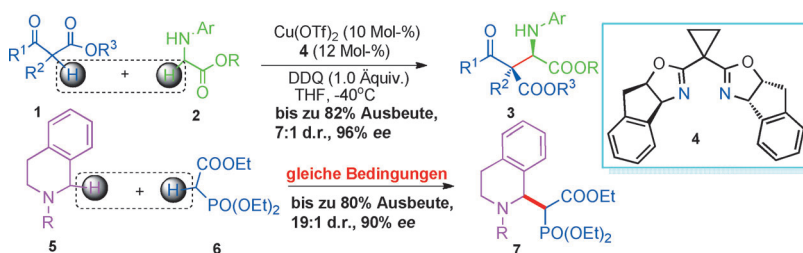
Dreifacher Erfolg: Das Titelmolekül, das von allen Molekülen mit die höchste Dichte an π -Bindungen aufweist, wurde erstmals synthetisiert und charakterisiert. Dieser hoch reaktive Kohlenwasserstoff geht eine Dien-transmissive, dreifache

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 -amino-säuren 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

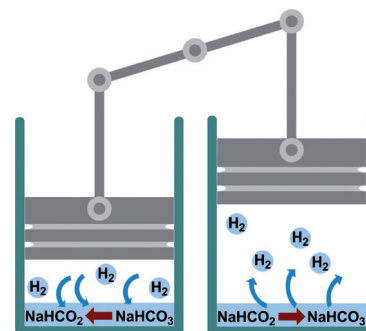


Wasserstoffspeicherung

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

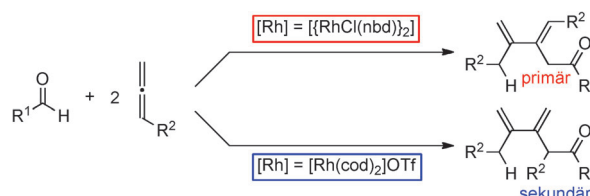
A Charge/Discharge Device for Chemical
Hydrogen Storage and Generation

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 Kurzurückblicke, 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

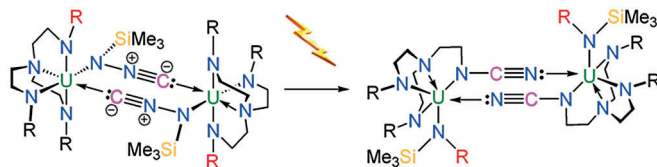
Kontrollen in Apotheken für unumgänglich hält. Diese wären auch im Sinne der rechtschaffenen Apotheker – „denn die Kontrolle fürchtet nur, wer Grund dazu hat!“

Lesen Sie mehr in Heft 43/1911

Bumm! – Mit einer Initialzündung beginnt das erste Novemberheft des Jahres 1911. In seinem Aufsatz, der auf einem Vortrag bei der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Stettin beruht, beschreibt Lothar Wöhler zunächst das Wesen der Initialzündung als Reaktion, mit deren Hilfe man die Explosion eines Sprengstoffs auslösen kann. Als typischer Prozess der Initial-

zündung wird die Zersetzung von Knallquecksilber angeführt, da dessen Einsatz aber mit gesundheitsschädlichen Wirkungen einhergehen kann, werden in der Folge die Explosionsseigenschaften 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



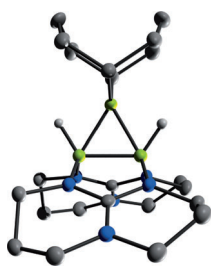
Die Photolyse von $[\text{U}(\text{tren}^{\text{TMS}})(\mu\text{-N}(\text{SiMe}_3)\text{NC})_2]$ (siehe Schema; $\text{R} = \text{SiMe}_3$) verläuft unter mehrfacher Bindungsspaltung und -bildung und führt zu dem wohldefinierten Produkt $[\text{U}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{-}$

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

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

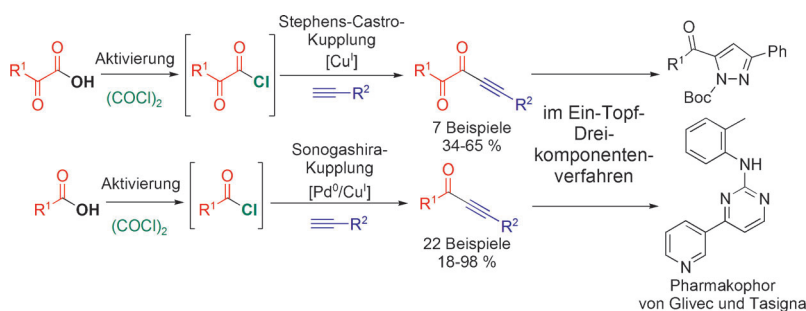


Die Antwort auf eine alte Frage: Ein doppelt basenstabilisiertes B_3H_6^+ -Analogon (siehe Struktur: B grün, C grau, N blau, H hellgrau, H an C nicht gezeigt) konnte synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Quantenchemische Rechnungen an einem vereinfachten Modell bestätigen das Vorliegen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

Bor-Dreieck

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

Synthese und Charakterisierung eines doppelt basenstabilisierten B_3H_6^+ -Analogons



Ein-Topf-Reaktionen

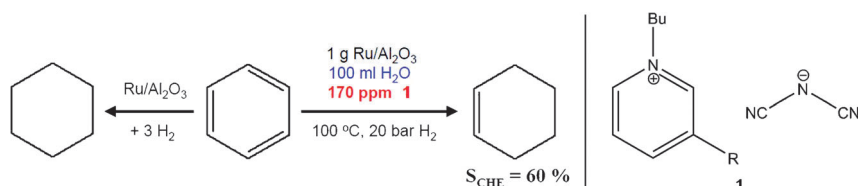
C. Boersch, E. Merkul,
T. J. J. Müller* — 10632–10636

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



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

notorisch schwierige N-heterocyclische Inone. 5-Acylpyrazole und 2-Phenylaminopyrimidine, 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 trägerfixiertem Ruthenium in Wasser unter Zusatz der ionischen Flüssigkeit **1** ($\text{R} = \text{Me}$) 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.

Heterogene Katalyse

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

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

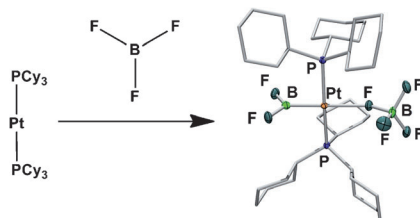


B-F-Aktivierung

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 Schwesterzeitschriften
der Angewandten* — **10460–10462**

Vorschau — **10645**

Berichtigung

$\text{NaSr}_3\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_9\text{F}_4$: A Promising Deep-
Ultraviolet Nonlinear Optical Material
Resulting from the Cooperative
Alignment of the $[\text{Be}_3\text{B}_3\text{O}_{12}\text{F}]^{10-}$ 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)