

**Service**Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

8542 – 8544

**Autoren-Profile**

„Ich begutachte wissenschaftliche Arbeiten gerne, weil ich dabei mein besserwisserisches Talent entfalten kann. Das größte Problem, dem Wissenschaftler gegenüberstehen, ist verkannte Genies zu sein. ...“  
Dies und mehr von und über Martin Jansen finden Sie auf Seite 8546.

Martin Jansen \_\_\_\_\_ 8546 – 8548

**Nachrichten**

D. K. Smith



L. Cronin



P. L. Arnold



P. R. Unwin

Preise der Royal Society of Chemistry 2012 \_\_\_\_\_ 8549 – 8550



J. R. Durrant



H. L. Anderson



T. M. Swager



A. K. Cheetham

**Bücher**

Enantioselective Homogeneous Supported Catalysis

Radovan Šebesta

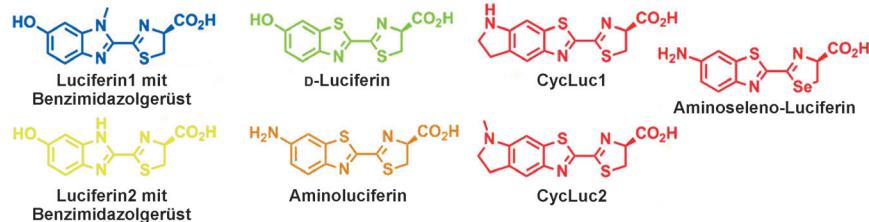
rezensiert von M. A. Pericàs \_\_\_\_\_ 8551

## Highlights

### Biolumineszenz

Y.-Q. Sun, J. Liu, P. Wang, J. Zhang,  
W. Guo\* — 8554–8556

D-Luciferinanaloga: eine vielfarbige  
Palette für die Biolumineszenzbildgebung



**Eine farbenprächtige Mischung:** Drei Klassen von Luciferinanaloga wurden in letzter Zeit beschrieben – Alkylaminoluciferine, Aminoselenoluciferin und Luciferine mit Benzimidazolgerüst

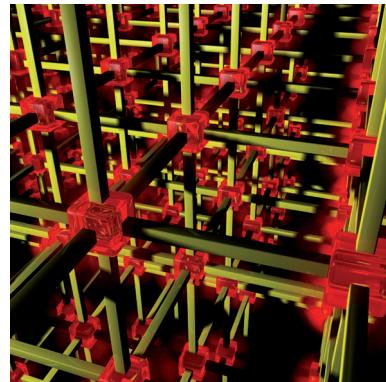
(siehe Schema). Diese Analoga weisen ausgezeichnete Biolumineszenzeigenschaften auf und bergen ein großes Potenzial für die Biolumineszenzbildgebung.

### Metall-organische Gerüste

P. Falcaro, S. Furukawa\* — 8557–8559

Dotierung von Metall-organischen  
Gerüststrukturen mit Lichtemittern

**Raumaufteilung mit roten Würfeln:** Die Dotierung von Metall-organischen Gerüststrukturen mit einer weiteren Metallkomponente bietet eine Möglichkeit, ihre Eigenschaften abzustimmen. In neuesten Arbeiten konnten rot leuchtende Europiumionen als anorganische Knotenpunkte der Gerüste eingeführt werden. Das Dotierungselement beeinflusst die Topologie des Gerüsts nicht, verbessert aber dessen Lichtemission.

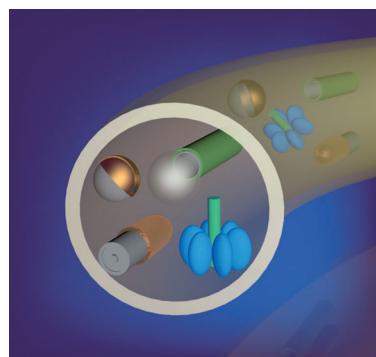


## Kurzaufsätze

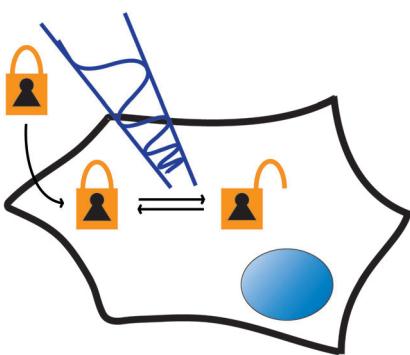
### Intelligente Nanoroboter

S. Sengupta, M. E. Ibele,  
A. Sen\* — 8560–8571

Die phantastische Reise: Nanoroboter mit  
Eigenantrieb



**Zukunftsmausik?** Nanoroboter sind künstliche Nanostrukturen, die sich mithilfe chemischer Treibstoffe über lange Strecken bewegen können und befähigt sind, komplexe Aufgaben auszuführen. Sie können durch chemische und Lichtgradienten gelenkt werden, Fracht transportieren und kollektives Verhalten zeigen. Mögliche Anwendungen reichen von der Echtzeitrekonfiguration elektronischer Anordnungen bis hin zur gezielten Reparatur von Zellbestandteilen.

**Aufsätze**

**Im Rampenlicht:** Systeme, die mit Licht als Triggersignal reguliert werden können, lassen sich für äußerst komplexe Experimente verwenden, in denen das Ausmaß bzw. räumliche und zeitliche Aspekte einer Aktivierung untersucht werden sollen. Irreversible Photospaltung, reversibles Photoschalten oder genetisch exprimierbare Systeme stellen drei Möglichkeiten dar, den Trigger mit einem Effekt zu verknüpfen.

**Biochemische Photoschalter**

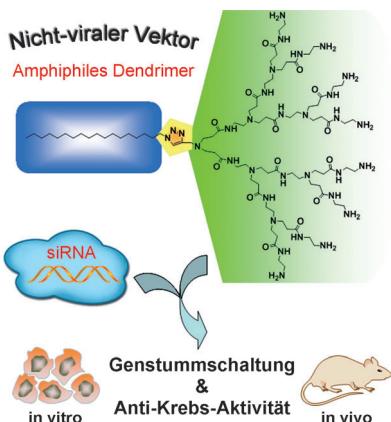
C. Brieke, F. Rohrbach, A. Gottschalk,\*  
G. Mayer,\* A. Heckel\* — 8572–8604

Lichtgesteuerte Werkzeuge

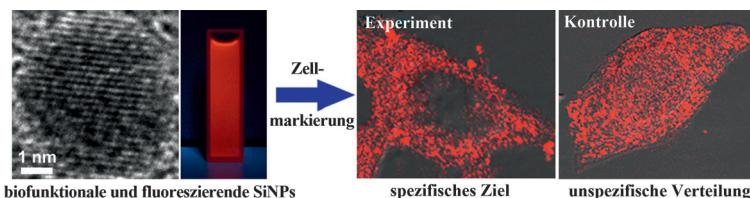
**Zuschriften****Wirkstoff-Design**

T. Yu, X. Liu, A.-L. Bolcato-Bellemin,  
Y. Wang, C. Liu, P. Erbacher, F. Qu,  
P. Rocchi, J.-P. Behr,  
L. Peng\* — 8606–8612

An Amphiphilic Dendrimer for Effective Delivery of Small Interfering RNA and Gene Silencing In Vitro and In Vivo

**Frontispiz**

**Ein amphiphiles Dendrimer**, das Alkylketten und Poly(amidoamin)-Dendronen trägt, vereint die Merkmale von Lipid- und Dendrimer-Vektoren und bildet Hitze-schockprotein-27-siRNA-Komplexe, die in nichtviralen In-vitro- und In-vivo-Prostatakrebsmodellen eine Genstummschaltung ermöglichen und zu Anti-Krebs-Aktivität führen (siehe Bild). Dieses Dendrimer kann alternativ zur Behandlung verschiedener Krankheiten verwendet werden.



**Schützende Hülle:** Biofunktionale und fluoreszierende Siliciumnanopartikel (SiNPs) für die Zellmarkierung (siehe Bild) können mithilfe einer mikrowellen-gestützten Methode schnell produziert werden. Die SiNPs sind in Wasser

dispersierbar, hochfluoreszierend und biokompatibel sowie photo-, pH- und lagerstabil. Die Methode eröffnet neue Wege für das Design multifunktionaler SiNPs und verwandter Siliciumnanostrukturen.

**Nanopartikel**

Y. L. Zhong, F. Peng, X. P. Wei, Y. F. Zhou,  
J. Wang, X. X. Jiang, Y. Y. Su, S. Su,  
S. T. Lee,\* Y. He\* — 8613–8617

Microwave-Assisted Synthesis of Biofunctional and Fluorescent Silicon Nanoparticles Using Proteins as Hydrophilic Ligands

**Innentitelbild**

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



# Angewandte Fest-Symposium

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  
Schlägl



George M.  
Whitesides



Ahmed Zewail  
(Nobelpreis 1999)

## Weitere Informationen:



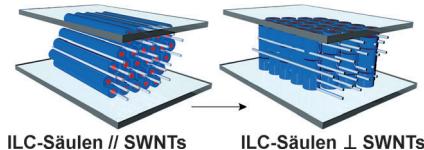
\* Die Chemiedozententagung 2013 findet am 11. und 13. März 2013 an gleicher Stelle statt.



WILEY-VCH

GDCh

GESELLSCHAFT  
DEUTSCHER CHEMIKER



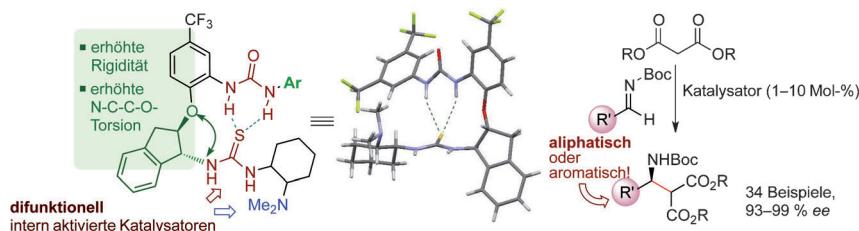
**Orientiert und leitfähig:** Auf Triphenylen basierende diskotische ionische Flüssigkristalle (ILCs) mit sechs Imidazoliumresten dispergieren reine einwandige Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs). Bei columnar angeordnetem ILC entsteht dabei eine makroskopische homöotrope kolumnare Orientierung. Die Kombination von Scheren und Tempern hat drei unterschiedliche Orientierungszustände zur Folge, die die Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit bestimmen.

## Hybridnanomaterialien

J. J. Lee, A. Yamaguchi, M. A. Alam,  
Y. Yamamoto,\* T. Fukushima, K. Kato,  
M. Takata, N. Fujita,  
T. Aida\* **8618–8622**

Discotic Ionic Liquid Crystals of Triphenylene as Dispersants for Orienting Single-Walled Carbon Nanotubes

## Rücktitelbild



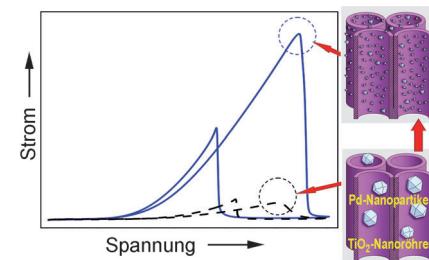
Auf Grundlage von Röntgenkristallstrukturen wurden difunktionelle Thioharnstoffkatalysatoren mit aktivierender intramolekularer Wasserstoffbrücke entwickelt und in einer hoch enantioselekti-

ven Mannich-Reaktion von Malonaten mit aliphatischen wie auch aromatischen Iminen eingesetzt (siehe Schema; Boc = *tert*-Butoxycarbonyl).

## Organokatalyse

N. Probst, Á. Madarász, A. Valkonen,  
I. Pápai, K. Rissanen, A. Neuvonen,  
P. M. Pihko\* **8623–8627**

Cooperative Assistance in Bifunctional Organocatalysis: Enantioselective Mannich Reactions with Aliphatic and Aromatic Imines



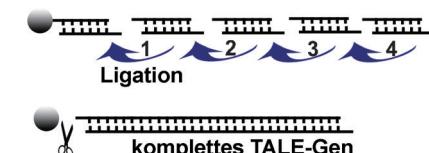
## Elektrokatalyse

Y. X. Chen, A. Lavacchi,\* S. P. Chen,  
F. di Benedetto, M. Bevilacqua,  
C. Bianchini, P. Fornasiero, M. Innocenti,  
M. Marelli, W. Oberhauser, S. G. Sun,\*  
F. Vizza\* **8628–8632**

Electrochemical Milling and Faceting: Size Reduction and Catalytic Activation of Palladium Nanoparticles



**Leistungssteigerung durch Mahlen:** Eine Methode wird vorgestellt, mit der die katalytische Aktivität von trägerfixierten Metallnanopartikeln gesteigert werden kann, wie z. B. von Palladium-Nanopartikeln für die elektrokatalytische Oxidation von Ethanol (siehe Bild). Die größere katalytische Leistung wird der größeren aktiven Oberfläche und der Bildung von Facetten mit höherem Index durch das Mahlen der Nanopartikel zugeschrieben.



## Festphasensynthesen

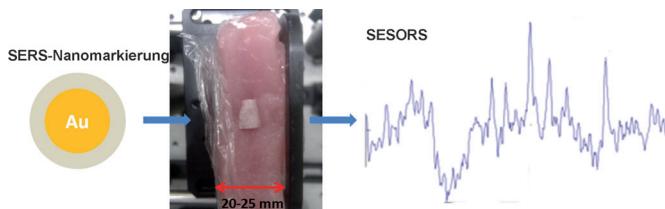
Z. Wang, J. Li, H. Huang, G. Wang,  
M. Jiang, S. Yin, C. Sun, H. Zhang,  
F. Zhuang,\* J. Xi\* **8633–8636**

An Integrated Chip for the High-Throughput Synthesis of Transcription Activator-like Effectors



**Nano-Bio-Bildgebung**

H. Xie, R. Stevenson, N. Stone,  
A. Hernandez-Santana, K. Faulds,  
D. Graham\* **8637–8639**



Tracking Bisphosphonates through a 20 mm Thick Porcine Tissue by Using Surface-Enhanced Spatially Offset Raman Spectroscopy

**Suchhilfe:** Das oberflächenverstärkte Raman-Streuungs(SERS)-Signal einer Nanomarkierung wurde durch eine 20 mm dicke Schweinemuskelgewebe-schicht hindurch von einer dünnen, fein-verteilten Schicht dieser bisphosphonat-funktionalisierten Markierung auf einer

Knochenprobe durch SESORS (surface-enhanced spatial offset Raman spectroscopy) erhalten (siehe Bild). Dieses Verfahren ist vielversprechend für die nicht-invasive In-vivo-Verfolgung von Bisphosphonatwirkstoffen.

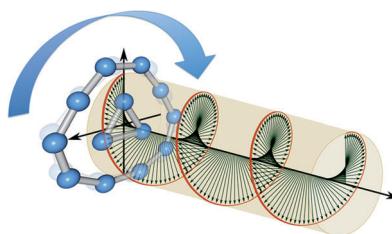


**Molekulare Motoren**

J. Zhang,\* A. P. Sergeeva, M. Sparta,  
A. N. Alexandrova\* **8640–8643**



**B<sub>13</sub><sup>+</sup>:** A Photodriven Molecular Winkel Engine



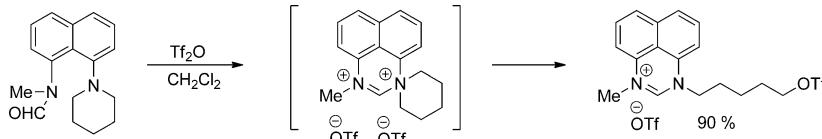
**Ein molekularer Winkel-Motor,** die Doppeleinheitstruktur B<sub>13</sub><sup>+</sup>, wird durch zirkular-polarisierte Infrarotstrahlung angetrieben. Rechnungen zeigen, wie der Strahleinfall eine gelenkte unidirektionale Rotation des äußeren Rings mit einer Rotationsfrequenz in der Größenordnung von 300 GHz verursacht.

**Superelektronophile**

L. S. Kovacevic, C. Idziak, A. Markevicius,  
C. Scullion, M. J. Corr, A. R. Kennedy,  
T. Tuttle,\* J. A. Murphy\* **8644–8647**



Superelectrophilic Amidine Dications:  
Dealkylation by Triflate Anion



**Superelektronophile:** Formamide, die bei der Behandlung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (Tf<sub>2</sub>O) superelektronophile Amidin-Dikationen ergeben, wurden entworfen. Die Dikationen waren so elektro-

phil, dass sie in situ durch das Triflat-Anion desalkyliert wurden (siehe Schema). Mithilfe von DFT-Rechnungen wurden die mechanistischen Details der Desalkylierung ermittelt.

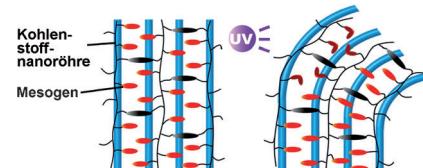
**Photomechanische Stellbewegung**

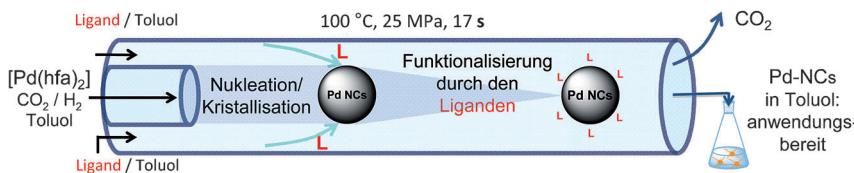
X. Sun, W. Wang, L. Qiu, W. Guo, Y. Yu,  
H. Peng\* **8648–8652**



Unusual Reversible Photomechanical Actuation in Polymer/Nanotube Composites

**Ein azobenzolhaltiger** flüssigkristalliner Polymer-Kohlenstoffnanoröhren-Kompositstreifen wurde synthetisiert, der bei Bestrahlung mit UV-Licht schnell und reversibel verformt wird. Die ausgerichteten Nanoröhren verleihen dem Komposit außerdem eine viel größere mechanische Stärke, als man bei reinen flüssigkristallinen Polymeren findet, und eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit.

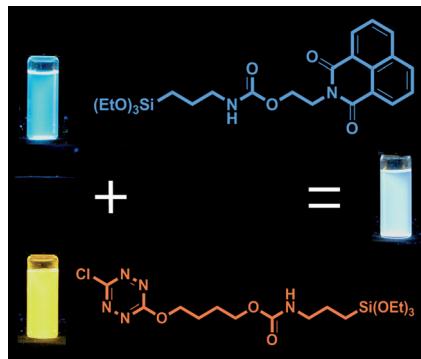
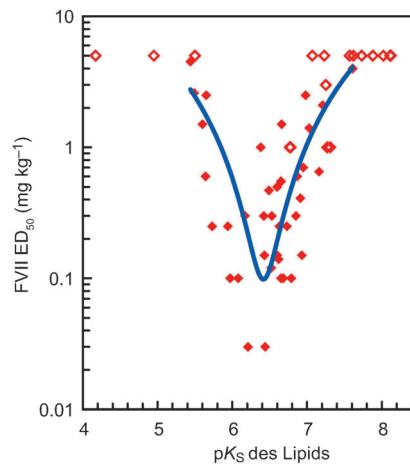




**Auf der Oberfläche:** Eine Bibliothek von organisch-anorganischen Palladium-Nanokristallen wurde in einem Mikrofluidiksystem unter überkritischen Bedin-

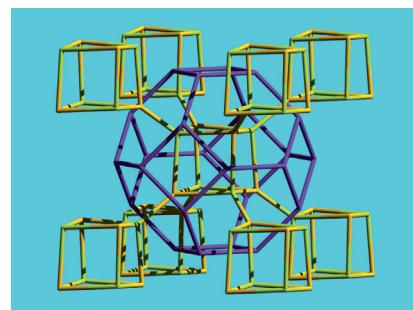
gungen synthetisiert. Die Nano-katalysatoren zeigten je nach Art der Liganden mittlere bis exzellente Aktivitäten in C<sub>Ar</sub>-B- und C<sub>Ar</sub>-C<sub>Ar</sub>-Kupplungen.

**Der Einfluss des pK<sub>S</sub>-Werts** von ionisierbaren Lipiden auf den siRNA-Transport durch Lipidnanopartikel *in vivo* wurde anhand zahlreicher Modifikationen der Lipid-Kopfgruppen studiert. Dabei wurde ein Zusammenhang zwischen pK<sub>S</sub>-Wert und Stummschaltung des Maus-FVII-Gens (FVII ED<sub>50</sub>) gefunden: pK<sub>S</sub>-Werte von 6.2–6.5 erwiesen sich als optimal (siehe Diagramm). Für das wirksamste kationische Lipid betrug ED<sub>50</sub> etwa 0.005 mg kg<sup>-1</sup> in Mäusen und < 0.03 mg kg<sup>-1</sup> in Primaten (außer Menschen).



**Ins Weiße getroffen:** Die Verkapselung einer Naphthalimid-Einheit im Kern von Siliciumdioxidnanopartikeln ergibt Nano-kügelchen mit einer starken grünen Excimer-Emission. Mit der blauen Emission des monomeren Naphthalimids und der gelben Fluoreszenz des Tetrazin-Akzeptors an der Partikelschale summiert sich diese Emission zu einer intensiven weißen Fluoreszenz bei UV-Anregung (330 nm) auf.

**Zwei in einem:** Ein Metall-organisches Gerüst aus drei verschiedenen anorganischen Bausteinen ( $\text{Zn}_4\text{O}$ -Tetramere,  $\text{Zn}_3(\text{OH})$ -Trimere und  $\text{Zn}$ -Monomere) weist eine verschachtelte Käfig-in-Käfig- und Gerüst-in-Gerüst-Architektur auf (siehe Bild). 24  $\text{Zn}_4\text{O}$ -Tetramere und acht  $\text{Zn}$ -Monomere bilden einen Sodalith-Käfig, in welchen ein kubischer Käfig aus acht  $\text{Zn}_3(\text{OH})$ -Trimeren eingebettet ist. Acht monomere  $\text{Zn}^{2+}$ -Zentren verbinden die beiden Käfige miteinander.



## Nanostrukturen

T. Gendrineau, S. Marre, M. Vaultier,  
M. Puchault,\*  
C. Aymonier\* **8653–8656**

Microfluidic Synthesis of Palladium Nanocrystals Assisted by Supercritical  $\text{CO}_2$ : Tailored Surface Properties for Applications in Boron Chemistry



## siRNA-Transport

M. Jayaraman,\* S. M. Ansell, B. L. Mui,  
Y. K. Tam, J. Chen, X. Du, D. Butler,  
L. Eltep, S. Matsuda, J. K. Narayannair,  
K. G. Rajeev, I. M. Hafez, A. Akinc,  
M. A. Maier, M. A. Tracy, P. R. Cullis,  
T. D. Madden, M. Manoharan,  
M. J. Hope\* **8657–8661**

Maximizing the Potency of siRNA Lipid Nanoparticles for Hepatic Gene Silencing *In Vivo*



## Fluoreszierende Nanopartikel

J. Malinge, C. Allain,\* A. Brosseau,  
P. Audebert\* **8662–8665**

White Fluorescence from Core–Shell Silica Nanoparticles



## Metall-organische Gerüste

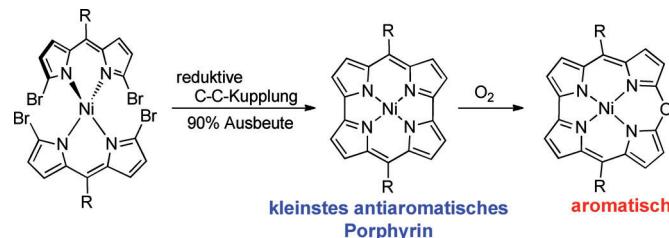
F. Bu, Q.-P. Lin, Q.-G. Zhai, L. Wang,  
T. Wu, S.-T. Zheng, X. Bu,\*  
P. Feng\* **8666–8669**

Two Zeolite-Type Frameworks in One Metal–Organic Framework with  $\text{Zn}_{24}@\text{Zn}_{104}$  Cube-in-Sodalite Architecture



**Antiaromaticsche Porphyrine**

T. Ito, Y. Hayashi, S. Shimizu, J.-Y. Shin,  
N. Kobayashi,\*  
H. Shinokubo\* **8670–8673**



Gram-Scale Synthesis of Nickel(II) Norcorrole: The Smallest Antiaromatic Porphyrinoid

**Klein ist wunderschön:** Das ringverengte Porphyrin-Derivat Norcorrol wurde effizient an einem Nickel-Templat synthetisiert. Der resultierende Norcorrol-Komplex ist zwar nach der Hückel-Regel deutlich

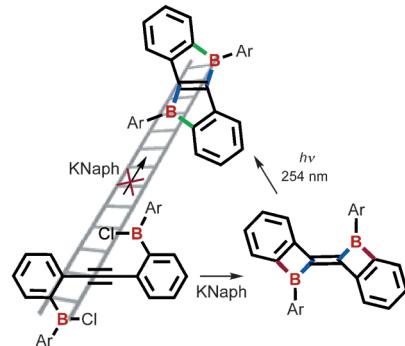
antiaromatisch, erwies sich aber als stabil und konnte durch Oxidation in einen aromatischen Oxacorrol-Komplex überführt werden.

**Bor-Heterocyclen**

J. F. Araneda, B. Neue, W. E. Piers,\*  
M. Parvez **8674–8678**

Photochemical Synthesis of a Ladder Diborole: A New Boron-Containing Conjugate Material

**Die Leiter hinauf:** Die reduktive Cyclisierung von Alkinylhalogenboranen führte statt zum erwarteten Leiter-artigen Diborol zum thermodynamisch weniger günstigen Bisbenzocycloborabutyliden. Die photochemische Umwandlung zum Leiter-artigen Diborol gelang jedoch leicht bei Bestrahlung mit Licht von 254 nm.

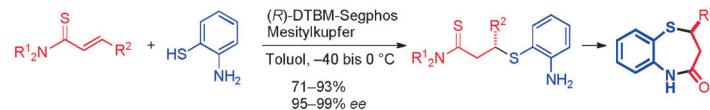


**Synthesemethoden**

T. Ogawa, N. Kumagai,\*  
M. Shibasaki\* **8679–8682**

Catalytic Asymmetric Conjugate Addition of Thiols to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Thioamides: Expedited Access to Enantioenriched 1,5-Benzothiazepines

**Transferleistung:** Die Titelreaktion verläuft unter Protonentransferbedingungen in Gegenwart eines Katalysators, der aus käuflichen Vorstufen hergestellt wurde,



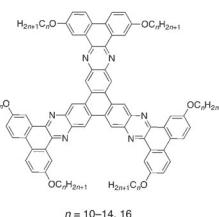
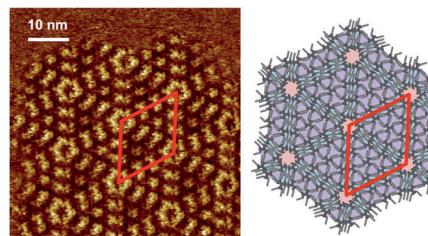
unter hoch enantioselektiver Bildung des gewünschten Produkts. Sie ist kompatibel mit einer freien Aminogruppe und eröffnet so den raschen Zugang zu enantio-merangenreichen 1,5-Benzothiazepinen.

**Supramolekulare Netzwerke**

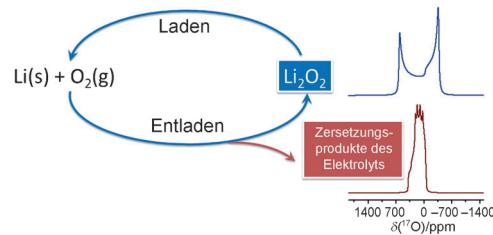
S.-S. Jester,\* E. Sigmund, L. M. Röck,  
S. Höger\* **8683–8687**

Hierarchical Self-Assembly of Polycyclic Heteroaromatic Stars into Snowflake Patterns

**Sternenhimmel:** Die zweidimensionalen Muster der polycyclischen heteroaromatischen Sternmoleküle **1** auf Graphit variiieren mit der Länge der Seitenketten. Bei  $n=12$  führt eine frustrierte Selbstorganisation zu hierarchisch organisierten



**Überstrukturen:** Bis zu 10 Moleküle bilden dreieckförmige Aggregate, die sich zu dichten hexagonalen Mustern mit sehr großen Gitterkonstanten (15.5 nm) anordnen.



**Genau hingeschaut:**  $^7\text{Li}$ - und  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektroskopie im Festkörper ist ein nützliches Verfahren zur Charakterisierung der Produkte, die in einer Lithium-Sauerstoff-Batterie entstehen – ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu anwendungstauglichen

Zellen. Weil Lithiumperoxid, das gewünschte Produkt des Entladestritts, eine unverwechselbare  $^{17}\text{O}$ -NMR-Signatur aufweist, kann es eindeutig identifiziert werden.

## Lithium-Sauerstoff-Batterien

M. Leskes, N. E. Drewett, L. J. Hardwick, P. G. Bruce, G. R. Coward, C. P. Grey\* — 8688–8691

Direct Detection of Discharge Products in Lithium–Oxygen Batteries by Solid-State NMR Spectroscopy

## Innen-Rücktitelbild



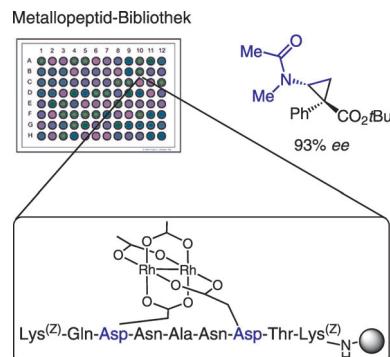
**Eine Reagentienkombination** aus einem Ammoniumsalz und Ethylenediamin vermittelt die Desacylierung nichtaktivierter Amide zu den entsprechenden Aminen in hohen Ausbeuten und ohne den Einsatz

von starken Säuren oder Basen. Die Reaktion verläuft ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen gegen Luft und Feuchtigkeit und toleriert eine Bandbreite an funktionellen Gruppen.

## Schutzgruppen

Y. Shimizu, H. Morimoto, M. Zhang, T. Ohshima\* — 8692–8695

Microwave-Assisted Deacylation of Unactivated Amides Using Ammonium-Salt-Accelerated Transamidation

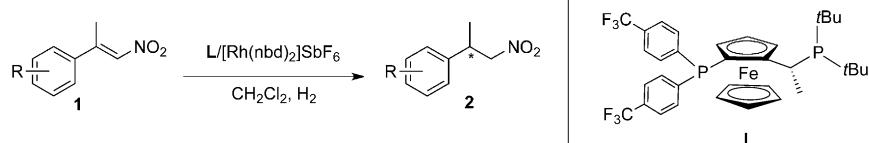


An Kugelchen gebundene Rhodium-Metallopeptidkatalysatoren für die asymmetrische Cyclopropanierung wurden in einem Hochdurchsatz-Screening auf 96-er Titerplatten geprüft. Verschiedene Sequenzen natürlicher L-Aminosäuren ergaben dabei jedes der beiden Produkt-entantiomere (siehe Bild). Nicht nur Styrolderivate wurden hoch enantioselektiv umgesetzt, sondern auch Vinylether- und Vinylamin-Derivate.

## Katalysator-Screening

R. Sambasivan, Z. T. Ball\* — 8696–8700

Screening Rhodium Metallopeptide Libraries „On Bead“: Asymmetric Cyclopropanation and a Solution to the Enantiomer Problem



**Vielseitige Bausteine** für die chemische Synthese – und zwar die Nitroalkane **2** – werden durch die asymmetrische Hydrie-

rung der  $\beta$ -Aryl- $\beta$ -Alkyl-Nitroalkene **1** in enantiomerenreiner Form erhalten.

## Asymmetrische Hydrierungen

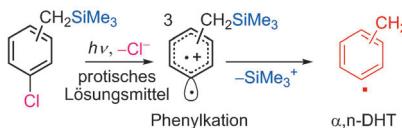
S. Li, K. Huang, B. Cao, J. Zhang, W. Wu,\* X. Zhang\* — 8701–8704

Highly Enantioselective Hydrogenation of  $\beta,\beta$ -Disubstituted Nitroalkenes



## Radikale

S. Protti, D. Ravelli, B. Mannucci,  
A. Albini, M. Fagnoni\* — 8705–8708



**Doppelt radikal:** Die photochemische Aktivierung von (Chlorbenzyl)trimethylsilanen bietet einen neuartigen Zugang zu  $\alpha,n$ -Didehydrotoluol(DHT)-Diradikalen. Die Reaktion verläuft unter Chlorid-Abgabe und Eliminierung der  $\text{SiMe}_3^+$ -Gruppe. Die in Lösung gebildeten Produkte weisen auf die intermediente Bildung der drei isomeren  $\alpha,n$ -DHTs hin.

## Zintl-Cluster

F. Li, A. Muñoz-Castro,  
S. C. Sevov\* — 8709–8712



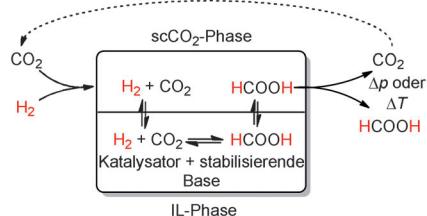
**Neutrales Gebiet erreicht:** Die Titelverbindung, der erste tetrasubstituierte deltaädrische Zintl-Cluster (siehe Bild; Ge grün, Si violett, Sn blau), ist kein Ion mehr, sondern ein neutrales Molekül. Sie entsteht durch die Umsetzung des trisilylierten Anions mit  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ .

## $\text{CO}_2$ -Hydrierung

S. Wesselbaum, U. Hintermair,  
W. Leitner\* — 8713–8716

Continuous-Flow Hydrogenation of Carbon Dioxide to Pure Formic Acid using an Integrated sc $\text{CO}_2$  Process with Immobilized Catalyst and Base

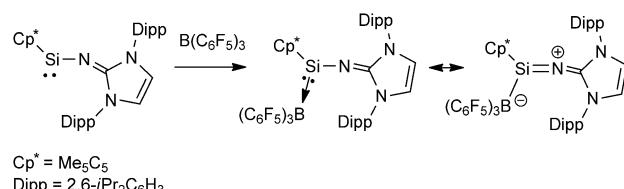
**Doppelrolle für  $\text{CO}_2$ :** Reine Ameisensäure lässt sich aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  kontinuierlich in einem integrierten Verfahren erhalten (siehe Schema). Dabei werden ein immobilisierter metallorganischer Rutheniumkomplex und eine nichtflüchtige Base in einer ionischen Flüssigkeit (IL) mit überkritischem (sc)  $\text{CO}_2$  kombiniert, das gleichzeitig als Reaktant und Extraktionsmittel fungiert.



## Silylene

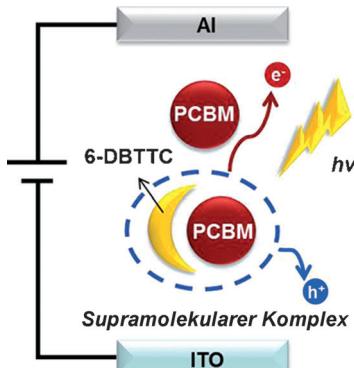
S. Inoue,\* K. Leszczyńska — 8717–8721

An Acyclic Imino-Substituted Silylene: Synthesis, Isolation, and its Facile Conversion into a Zwitterionic Silaimeine



**Auf zwei unterschiedlichen Wegen** wurde ein neuartiges Silylen hergestellt, das von einem  $\text{Cp}^*$ - und einem Imidazolin-2-iminato-Liganden stabilisiert wird. In der Röntgenkristallstruktur wird das Silicium(II)-Zentrum von einem  $\eta^2\text{-}\text{Cp}^*$ -

Liganden und dem Stickstoffatom eines Imidazolin-2-iminato-Liganden koordiniert. Das Silylen reagiert leicht mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zu einem stabilen Boranaddukt, das eine zwitterionische Resonanzstruktur aufweist.



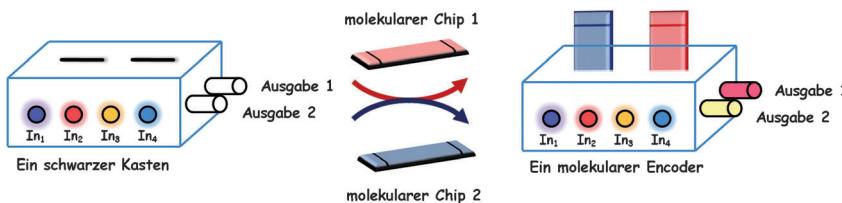
**„Kugelgelenk“-Motiv:** Das verzerrte Dibenzotetrathieno-coronen 6-DBTTC bildet mit dem C<sub>70</sub>-Fulleren PC<sub>70</sub>BM einen Komplex, der in die amorphe Phase von PC<sub>70</sub>BM eingebettet ist. Die Materialien können über Lösungsverfahren in organische Solarzellen integriert werden. Die Leistungsumwandlungseffizienz ist für ein 6-DBTTC/PC<sub>70</sub>BM-Verhältnis von 1:2 maximal. Die Bildung des supramolekularen Komplexes beeinflusst die Ladungstrennung in der aktiven Schicht direkt.

## Solarzellen

S. J. Kang, J. B. Kim, C.-Y. Chiu, S. Ahn, T. Schiros, S. S. Lee, K. G. Yager, M. F. Toney, Y.-L. Loo, C. Nuckolls\* **8722–8725**



A Supramolecular Complex in Small-Molecule Solar Cells based on Contorted Aromatic Molecules



**Einstecken und loslegen:** Mit zwei einzelnen Monolagen (molekularen Chips) werden integrierte Schaltkreise nachgebildet. Diese Monolagen können einzeln mit identischen Eingaben adressiert werden. Durch die Kombination ihrer optischen Ausgaben werden die Ein-/

Ausgabe-Merkmale eines molekularen Encoders erhalten. Da die Encoderfunktion nur vorliegt, wenn beide Chips aktiv sind, verhält sich das Gerät nach dem Plug-and-Play-Prinzip (In = Eingabe; siehe Bild).

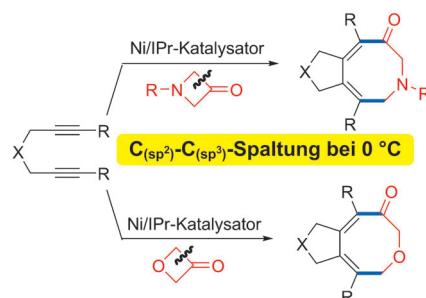
## Molekularer Encoder

G. de Ruiter, M. E. van der Boom\* **8726–8729**



Orthogonal Addressable Monolayers for Integrating Molecular Logic

**Cool bleiben:** 3-Azetidinon reagiert mit einer Vielzahl an Diinen in einer durch Ni/IPr katalysierten Cycloaddition zu Dihydroazocinen (siehe Schema; IPr = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliden). Die Reaktion erfordert einen anspruchsvollen C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-C<sub>sp</sub><sup>3</sup>-Bindungsbruch und verläuft trotzdem überraschenderweise bei niedriger Temperatur.

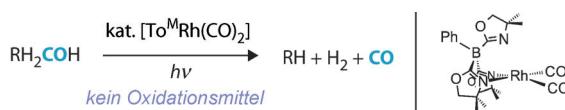


## Cycloadditionen

P. Kumar, K. Zhang, J. Louie\* **8730–8734**

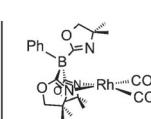


An Expedited Route to Eight-Membered Heterocycles By Nickel-Catalyzed Cycloaddition: Low-Temperature C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-C<sub>sp</sub><sup>3</sup> Bond Cleavage



**Die metallorganisch katalysierte** photocatalytische dehydrierende Decarbonylierung von primären Alkoholen zu Alkanen, CO und H<sub>2</sub> wird mit Blick auf die Umsetzung hochoxygenerierter Materialien neu-erlich untersucht (siehe Schema). Metha-

nol, Ethanol, Benzylalkohol und Cyclohexanmethanol werden einfach decarbonyliert. Die Photokatalysatoren sind auch in der Dehydrierung von Aminen aktiv und liefern N-Alkylaldimine und H<sub>2</sub>.



## Photokatalyse

H.-A. Ho, K. Manna, A. D. Sadow\* **8735–8738**



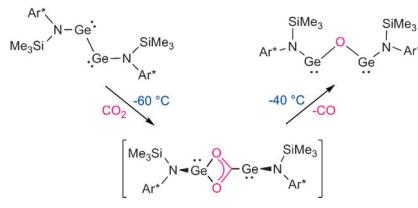
Acceptorless Photocatalytic Dehydrogenation for Alcohol Decarbonylation and Imine Synthesis

**Grüne Chemie**

J. Li, M. Hermann, G. Frenking,\*  
C. Jones\* **8739–8742**

The Facile Reduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide with an Amido-Digermyne

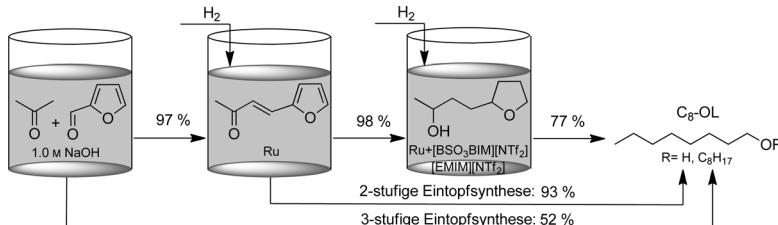
**Ohne Sprudel:** Eine Digermin-Verbindung mit einer Ge-Ge-Einzelbindung wird zur quantitativen Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  bei Temperaturen um  $-40^\circ\text{C}$  verwendet. Der Reaktionsmechanismus wird spektroskopisch und rechnerisch untersucht und ist an eine metastabile Zwischenstufe gebunden (siehe Bild;  $\text{Ar}^* = \text{C}_6\text{H}_2\{\text{C}(\text{H})-\text{Ph}_2\}_2\text{Me}-2,6,4$ ).



**Biogene Alkohole**

J. Julis, W. Leitner\* **8743–8747**

Synthesis of 1-Octanol and 1,1-Dioctyl Ether from Biomass-Derived Platform Chemicals



**Titelbild**

**Die goldene Mitte:** Ein katalytischer Reaktionsweg zur Synthese der linearen primären C<sub>8</sub>-Alkohole 1-Octanol und Dioctylether aus Furfural und Aceton wurde auf Basis einer retrosynthetischen

Analyse entwickelt. Dies eröffnet einen allgemeinen Zugang zu Alkoholen mittlerer Kettenlänge aus Kohlenhydrat-Rohstoffen.

DOI: 10.1002/ange.201205996

## 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 hervorrufen: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

**D**as Entsorgen von Kaliabwässern in Gewässer sei doch ganz und gar ungefährlich – davon versucht Bergassessor Dr. Selle aus Magdeburg die Leser zu überzeugen. Die Schäden an Fischen seien auf den heißen Sommer 1911 zurückzuführen und auch das Trinkwasser sei nicht in Gefahr. Falls es doch Schäden gäbe, so müsse man diese angesichts der Bedeutung der Kaliindustrie eben in Kauf nehmen. Es scheint ihm nicht gelungen zu sein: Auch heute noch gibt es immer wieder Bedenken ob der Einleitungen. Ein Teil der Abwässer wird auch nicht mehr in Gewässer geleitet, sondern in poröses Gestein gepresst.

Einen weiteren Streit trägt E. O von Lippmann mit H. Schelenz über die Geschichte der Destillation, vor allem

des Alkohols, aus. War sie schon Aristoteles bekannt oder wurde sie doch erst im Mittelalter erfunden? Es scheint sich jedoch nur um einen Streit um Begriffe zu handeln: Die Definition von „eigentlicher Destillation“ und „wahren Destilliergeräten“ bleibt dem Leser überlassen.

**Lesen Sie mehr in Heft 33/1912**

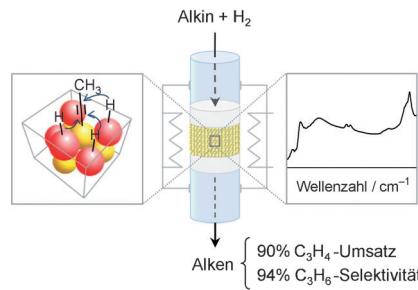
**D**as Liebig-Laboratorium in Gießen konnte dank zahlreicher Spenden erhalten und unter großherzoglichem Protektorat rekonstruiert werden. Das Gebäude wurde von der Stadt erworben und neben der baulichen Substanz auch

die Einrichtung verbessert. Erst 1920 wurde das Museum eröffnet; seit 2003 ist es „historische Stätte der Chemie“ der GDCh.

Im gewerblichen Teil erfährt man, dass die USA die Einfuhr von Absinth verboten haben. Auch in anderen Ländern wurde das Getränk zu jener Zeit wegen seiner tatsächlichen oder vermeintlichen Wirkung auf Menschen verboten, das auch unter Künstlern wie Degas und Zola populär war. Erst um die Jahrtausendwende wurde Absinth nach und nach wieder legalisiert und produziert, in den USA 2007.

**Lesen Sie mehr in Heft 34/1912**

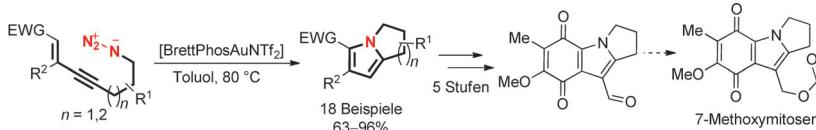
**Aktiv und selektiv:** Cerdioxide zeigt eine hohe Aktivität und Selektivität bei der Hydrierung von Alkinen zu Olefinen in der Gasphase (siehe Bild). Dieses Verhalten hat direkten Einfluss auf die Reinigung von Olefinströmen und stellt den Einsatz dieses faszinierenden Oxids als Katalysator für die selektive Hydrierung anderer funktioneller Gruppen in Aussicht.



## Heterogene Katalyse

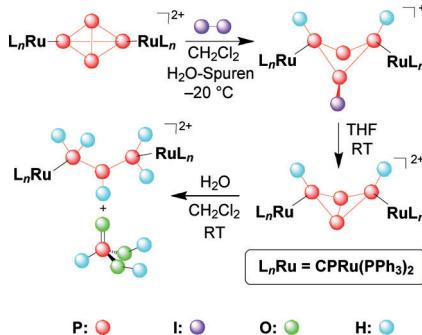
G. Vilé, B. Bridier, J. Wichert,  
J. Pérez-Ramírez\* ————— 8748–8751

Ceria in Hydrogenation Catalysis: High Selectivity in the Conversion of Alkynes to Olefins



**Bicyclische Dihydropyrrolizine** mit einer elektronenziehenden Gruppe (EWG) in 5-Stellung sind durch eine goldkatalysierte Umwandlung von linearen Azidoeninen direkt zugänglich. Dabei dient das Azid als Nitrenvorstufe, die Regioselektivität wird durch elektronische Merkmale

gesteuert, und unbeständige 1-Azapentadienium-Ionen werden erzeugt und gehen pericyclische Reaktionen ein. Das Verfahren wurde in einer formalen Synthese von 7-Methoxymitosen angewendet (siehe Schema).

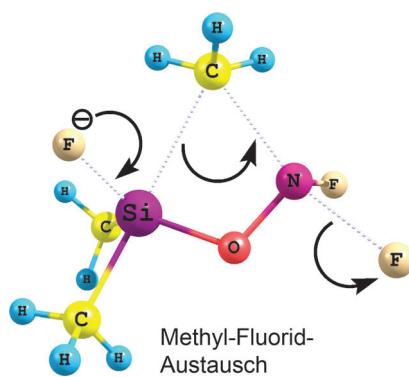


**Doppelte Stabilisierung:** Bisher unbekannte Polyphosphorverbindungen werden durch Aktivierung von zwischen zwei CpRu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Einheiten koordiniertem weißem Phosphor (P<sub>4</sub>) mit Iod und anschließende Hydrolyse erhalten. Alle Polyphosphorverbindungen (P<sub>4</sub>H<sub>2</sub>I, P<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>H<sub>5</sub>; siehe Schema, Cp=Cyclopentadienyl) sind durch Koordination an zwei Ruthenium-Zentren stabilisiert.

## Goldkatalyse

Z.-Y. Yan, Y. Xiao, L. Zhang\* 8752–8755

Gold-Catalyzed One-Step Construction of 2,3-Dihydro-1*H*-Pyrrolizines with an Electron-Withdrawing group in the 5-position: A Formal Synthesis of 7-Methoxymitosene



**Trimethylsilosid-Ionen** tauschen in Gegenwart von NF<sub>3</sub> in der Gasphase durch eine ungewöhnliche sequentielle Metathesereaktion Methylgruppen gegen Fluorid aus. Rechnungen sprechen für einen Mechanismus mit interner nucleophiler Verdrängung in drei Schritten, wobei der fünfzählig koordinierten Siliciumspezies (siehe Bild) eher die Rolle eines Übergangszustands als die eines Intermediats zukommt.

## Polyphosphorverbindungen

P. Barbaro, C. Bazzicalupi, M. Peruzzini,  
S. Seniori Costantini,  
P. Stopponi\* 8756–8759

Iodine Activation of Coordinated White Phosphorus: Formation and Transformation of 1,3-Dihydride-2-iodidecyclotetraphosphane



## Gasphasenreaktionen

T. C. Correra, J. M. Riveros\* . 8760–8763

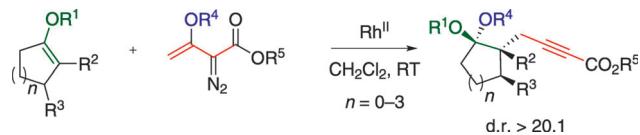
Sequential Methyl–Fluorine Exchange Reactions of Siloxide Ions in the Gas Phase



## Rhodium-Katalyse

D. Valette, Y. Lian, J. P. Haydek,  
K. I. Hardcastle,  
H. M. L. Davies\* — **8764–8767**

Alkynoate Synthesis through the  
Vinylogous Reactivity of Rhodium(II)  
Carbenoids



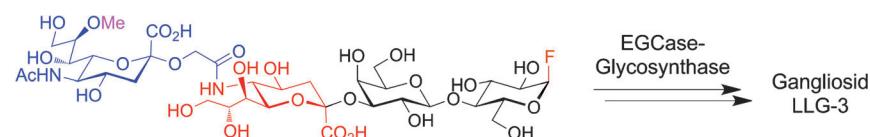
**Siloxylgruppen-Wanderung:** Ein Rhodium(II)-Carbenoid-Ansatz wurde für die Synthese von Alkinoaten entwickelt (siehe Schema). Diese Umwandlung kombiniert die Addition von Enolethern an die viny-

logie Position von  $\beta$ -siloxysubstituierten Vinyldiazoo-Derivaten mit einer Siloxylgruppen-Wanderung und gibt die Produkte als einzelne Diastereomere.

## Kohlenhydrate

J. R. Rich,\* S. G. Withers — **8768–8771**

A Chemoenzymatic Total Synthesis of the Neurogenic Starfish Ganglioside LLG-3 Using an Engineered and Evolved Synthase



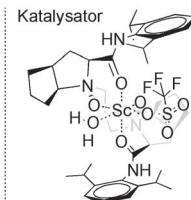
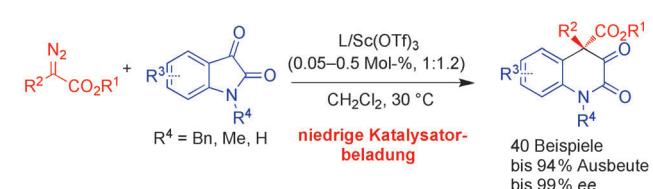
Ein **LLG-3-Oligosaccharid-Fluorid** (siehe Schema) kann chemoenzymatisch aufgebaut und durch künstlich erzeugte Endoglycoceramidase-Glycosynthase mit verschiedenen Sphingosinen gekuppelt

werden. Die *lys*-Gangliosid-Produkte werden acyliert, um individuelle Isomere, die im heterogenen Isolat identifiziert wurden, sowie modifizierte Glycosphingolipide zu erhalten.

## Asymmetrische Katalyse

W. Li, X. H. Liu, X. Y. Hao, Y. F. Cai,  
L. L. Lin, X. M. Feng\* — **8772–8775**

A Catalytic Asymmetric Ring-Expansion Reaction of Isatins and  $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -Diazooesters: Highly Efficient Synthesis of Functionalized 2-Quinolone Derivatives



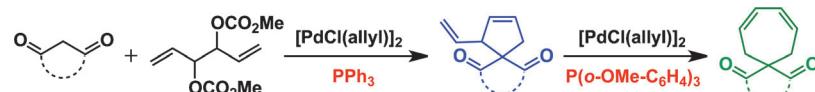
**Asymmetrische Expansion:** Ein  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ -Katalysator mit einem  $N,N'$ -Dioxid-basierten Liganden bewirkt die katalytische asymmetrische Ringerweiterung der Titelverbindungen. Dabei werden unter milden Reaktionsbedingungen hoch

funktionalisierte 2-Chinolone mit einem chiralen quartären C4-Stereozentrum in hoher Ausbeute und mit hoher Selektivität erhalten (siehe Schema; Tf = Trifluormethansulfonyl).

## Spiroverbindungen

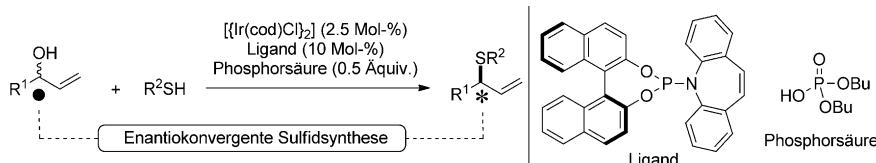
H. Clavier,\* L. Giordano,\*  
A. Tenaglia\* — **8776–8779**

Palladium-Mediated Phosphine-Dependent Chemoselective Bisallylic Alkylation Leading to Spirocyclocarbocycles



**Überall Cyclen:** Die Selektivität der Umwandlung von 1,3-Dionen zu Carbocyclen durch Palladium-katalysierte bisallylische Alkylierungen hängt sehr vom Phosphan ab, das verwendet wird (siehe

Schema). Darüber hinaus können die synthetisierten Vinylcyclopentene durch allylische C-C-Bindungsspaltung einfach in Cycloheptadiene umgesetzt werden.



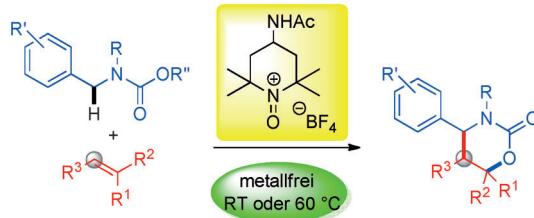
**Alle Wege führen nach Rom:** Enantiomerenangereicherte Allylthioether wurden aus chiralen racemischen Allylalkoholen hergestellt. Die Kombination eines Ir-(P,Alken)-Komplexes mit Phosphorsäuredibutylester ist für eine hohe Selektivität erforderlich. Mechanistische Studien deckten eine enantioconvergente Umsetzung auf, in der die Substratenantiomere entlang unterschiedlicher Reaktionsketten zum gleichen Produkt reagieren (siehe Schema; cod = 1,5-Cyclooctadien).

### Allylthioethersynthese

M. Roggen, E. M. Carreira\* — 8780–8783



Enantioselektive Allylthioethersynthese: Einfluss von Phosphorsäuredibutylester auf die Iridium-katalysierte enantioconvergente allylische Substitution



**Sanft zum Erfolg!** Eine chemoselektive oxidative  $\alpha$ -C(sp<sup>3</sup>)-H-Alkylierung/Cyclisierung von N-Benzylcarbamaten mit einfachen mono-, di- und trisubstituierten Olefinen wurde entwickelt. Die Verwendung von TEMPO-Oxoammoniumsalzen

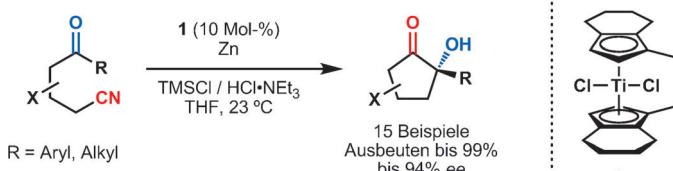
als Oxidationsmittel ermöglicht die Durchführung der Reaktion unter milden Bedingungen, vermeidet den Einsatz von Metallkatalysatoren und erspart eine vorherige Aktivierung der Substrate in der  $\alpha$ -Position zum Stickstoffatom.

### Synthesemethoden

H. Richter, R. Fröhlich, C.-G. Daniliuc, O. García Mancheño\* — 8784–8788



Milde metallfreie Tandem- $\alpha$ -Alkylierung/Cyclisierung von N-Benzylcarbamaten mit einfachen Olefinen



**Bitte reduzieren!** Die Titelreaktion liefert  $\alpha$ -Hydroxyketone, die ein Strukturmerkmal vieler biologisch aktiver Naturstoffe sind, in guten Ausbeuten und hohen Enantioselektivitäten. Das kommerziell

erhältliche Ansa-Titanocen **1** wird als effizienter Katalysator für diesen Prozess eingesetzt, der vermutlich über die Addition eines Ketylradikals an ein Nitrit verläuft.

### Radikalcyclisierungen

J. Streuff,\* M. Feurer, P. Bichovski, G. Frey, U. Gellrich — 8789–8792



Enantioselektive Titan(III)-katalysierte reduktive Cyclisierung von Ketonitrilen



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de) erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter [www.angewandte.de](http://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**



Sodium Doping Controlled Synthesis of Monodisperse Lanthanide Oxysulfide Ultrathin Nanoplates Guided by Density Functional Calculations

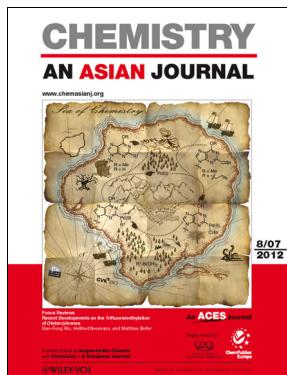
Y. Ding, J. Gu, J. Ke, Y.-W. Zhang,\*  
C.-H. Yan\* **12538–12542**

In den Hintergrundinformationen zu dieser Zuschrift sind falsche Gleichungen S3 und S4 gezeigt. Diese Berichtigung enthält eine revidierte Version der Hintergrundinformationen. Die Rechnungen wurden auch ursprünglich mit den in dieser revidierten Version auf Seite S16 wiedergegebenen, korrekten Gleichungen ausgeführt. Die Autoren betonen, dass die erforderlichen Änderungen keinerlei Einfluss auf jegliche Daten haben, die in der Zuschrift und den dazugehörigen Hintergrundinformationen präsentiert wurden.

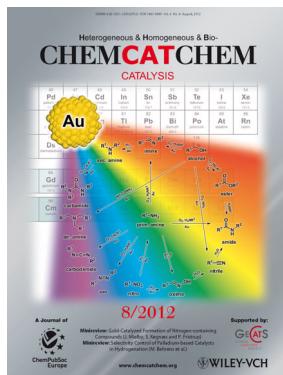
*Angew. Chem.* **2011**, *123*

DOI: 10.1002/ange.201105025

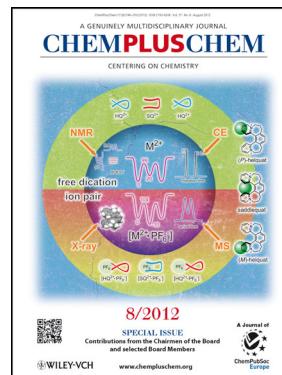
**Weitere Informationen zu:**



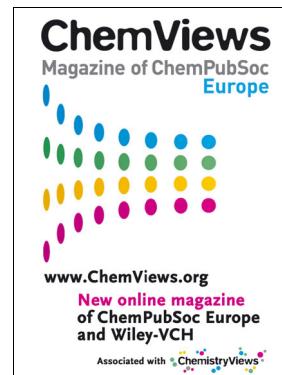
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



[www.chemcatchem.org](http://www.chemcatchem.org)



[www.chempluschem.org](http://www.chempluschem.org)



[www.ChemViews.org](http://www.ChemViews.org)