



Impact-Faktoren, Open Access und 125 Jahre  
Angewandte Chemie

## Editorial

P. Gölitz\* \_\_\_\_\_ 9842 – 9844

## Service

9862 – 9865

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der Angewandten

## Autoren-Profil

Dietmar Stalke \_\_\_\_\_ 9868 – 9869



„Wenn ich kein Wissenschaftler wäre, wäre ich Schreiner  
oder Goldschmied.  
Mein Lieblingsgericht ist die Bratwurst vom Göttinger  
Weihnachtsmarkt ...“  
Dies und mehr von und über Dietmar Stalke finden Sie  
auf Seite 9868.

## Nachrichten

Prinz-von-Asturien-Preis:  
R. A. Lerner und Sir G. P. Winter — 9870

Alfred-Stock-Gedächtnispreis:  
W. Uhl \_\_\_\_\_ 9870

Emil-Fischer-Medaille:  
H. Waldmann \_\_\_\_\_ 9870

Wilhelm-Klemm-Preis: F. Schüth — 9870



G. P. Winter



R. A. Lerner



W. Uhl



H. Waldmann



F. Schüth

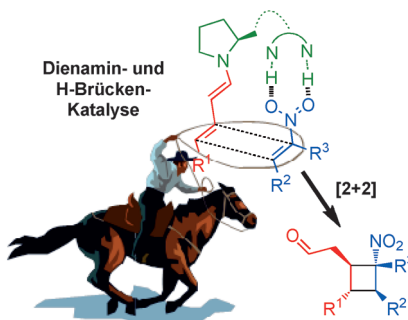
## Bücher

Nanotechnology

Jeremy J. Ramsden

rezensiert von T. Schimmel \_\_\_\_\_ 9871

**Abgefangen:** Eine Kombination von Aminkatalyse und Aktivierung durch Wasserstoffbrücken findet Anwendung in zwei neuen Methoden, um die mit enantioselektiven organokatalysierten formalen [2+2]-Cycloadditionen verbundenen Probleme durch eine kooperative Katalyse zu lösen. Diese beiden neuen Reaktionen werden Möglichkeiten eröffnen, entsprechende Reaktivitäten auch bei anderen organokatalytischen Cycloadditionen zu finden.



## Highlights

### Organokatalyse

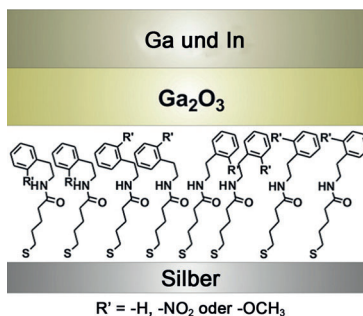
A. Parra,\* S. Reboredo,  
J. Alemán\* \_\_\_\_\_ 9872 – 9874

Asymmetrische Synthese von  
Cyclobutanen über eine formale, durch  
Dienaminkatalyse kontrollierte [2+2]-  
Cycloaddition

## Leitfähigkeit

S. L. Bernasek\* ————— 9875 – 9877

Können wir das Molekül in der molekularen Elektronik verstehen?



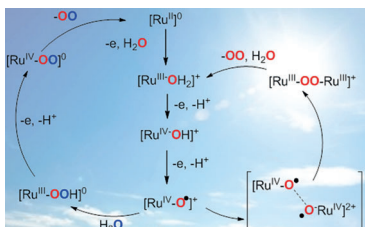
**Der Einsatz von Molekülen** als Komponente in elektronischen Funktionseinheiten verspricht die ultimative Miniaturisierung, verbunden mit einer flexiblen Anpassung der molekularen Komponente über organische Synthese. Eine Prüfung von Metall/Molekül/Metall-Kontakten (siehe Abbildung) zeigt aber, dass die organische Funktionalität nur einen geringen Einfluss auf die Leitfähigkeit und das Gleichrichtungsverhalten hat. Somit ist eine Abstimmbarkeit von molekular-elektronischen Funktionseinheiten zu bezweifeln.

## Kurzaufsätze

### Wasserchemie

D. G. H. Hetterscheid,\*  
J. N. H. Reek ————— 9878 – 9885

Einkernige Katalysatoren zur Wasseroxidation



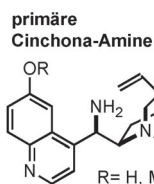
**Ein-Kern-Spaltung von  $\text{H}_2\text{O}$ :** Einkernige Wasseroxidationskatalysatoren können ähnliche Turnover-Frequenzen erreichen wie das Sauerstoff entwickelnde Zentrum von Photosystem II. Mehrere dieser Katalysatoren werden präsentiert, ebenso wie Untersuchungen, in denen sie Teil einer Baueinheit sind, die bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht Wasser spaltet (siehe Schema) – ein erster wichtiger Schritt hin zur effizienten Umwandlung von Sonnenenergie in Brennstoff.

## Aufsätze

### Asymmetrische Organokatalyse

P. Melchiorre\* ————— 9886 – 9909

Katalyse mit primären Cinchona-Aminen zur asymmetrischen Funktionalisierung von Carbonylverbindungen



### Substrate

- $\alpha$ -verzweigte Aldehyde
- $\alpha$ -verzweigte Enale
- einfache Enone
- $\alpha$ -verzweigte Enone

**Erstklassige Wahl:** Nach nur fünf Jahren hat die Katalyse mit primären Cinchona-Aminen hinsichtlich Effizienz und Zuverlässigkeit beinahe das Niveau der Aminokatalyse mit Prolin-Katalysatoren erreicht. Einer der zentralen Vorteile dieser Strategie ist die einzigartige Möglichkeit, Reaktionen zwischen sterisch anspruchsvollen Carbonylverbindungen zu katalysieren.

## Zuschriften

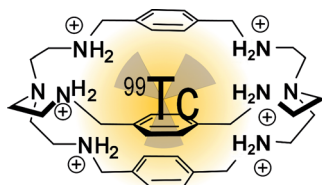
### Molekulare Rezeptoren

R. Alberto, G. Bergamaschi, H. Braband,  
T. Fox, V. Amendola\* — 9910–9914

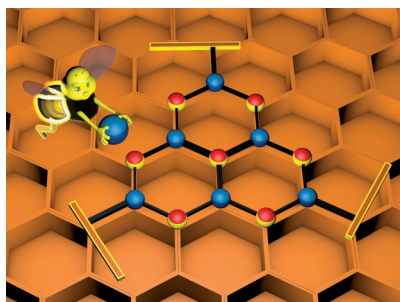
$^{99}\text{TcO}_4^-$ : Selective Recognition and  
Trapping in Aqueous Solution

Frontispiz

**Mini-Castor-Behälter:** Beispiellose Affinität und Spezifität für radioaktives  $^{99}\text{TcO}_4^-$  in wässriger Lösung wurde für einen *p*-Xylylazacryptanden in der sechsfach protonierten Form nachgewiesen (siehe Schema). Die Molekülstruktur des Komplexes im Kristall zeigt, dass das Anion in den Hohlraum des Käfigs passt und dass die Bildung mehrerer H-Brücken mit protonierten Aminogruppen das Addukt stabilisiert.



**Wabenstruktur:** Heterometallcluster (siehe Struktur:  $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$  gelb/rot,  $\text{Ag}_2$  blau) mit starker Lumineszenz wurden ausgehend von der Metalloligand-Einheit  $[\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CPh})\text{PPh}_3]$  mithilfe von lösungsmittelbasierten und -freien Reaktionen synthetisiert. Die Aggregate werden allein durch Acetylid-Metall- oder Metall-Metall-Wechselwirkungen stabilisiert, und die Zahl ihrer Metallkerne lässt sich durch Zugabe verschiedener Donorliganden steuern.

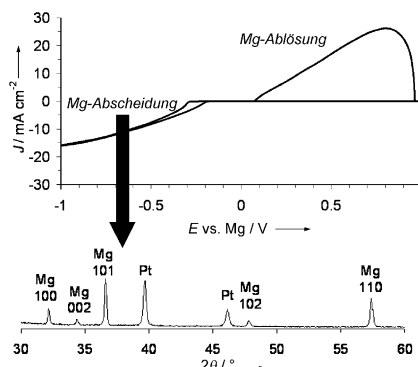


### Clusterverbindungen

M. C. Blanco,\* J. Cámara, M. C. Gimeno,  
A. Laguna, S. L. James, M. C. Lagunas,  
M. D. Villacampa — 9915–9917

Synthesis of Gold–Silver Luminescent  
Honeycomb Aggregates by Both Solvent-  
Based and Solvent-Free Methods

**Mehr als ein Wasserstoffspeicher:** Die erste reversible Abscheidung/Ablösung von Magnesium auf/von einem anorganischen Salz wurde bei einem Magnesiumborhydrid-Elektrolyten beobachtet. In Dimethoxyethan als Solvens wurde eine hohe Coulomb-Effizienz bis 94 % erreicht. Dieser  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ -Elektrolyt wurde in einer wiederaufladbaren Magnesiumbatterie verwendet.

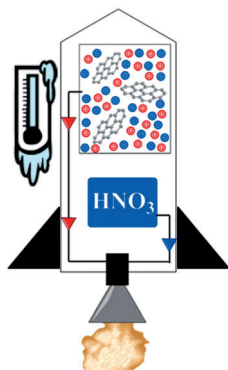


### Elektrochemie

R. Mohtadi,\* M. Matsui, T. S. Arthur,  
S.-J. Hwang — 9918–9921

Magnesium Borohydride: From Hydrogen  
Storage to Magnesium Battery

Titelbild



**Weltraumtaugliche Schmiermittel:** Graphen und Graphenoxid (r-GO) können das Tieftemperaturverhalten hypergolischer ionischer Flüssigkeiten drastisch verbessern, indem sie deren Viskosität reduzieren. Entscheidend dabei ist, dass die Art des Graphens auf die spezifische Funktionalität der IL abgestimmt wird.

### Hypergolische Substanzen

P. D. McCrary, P. A. Beasley, S. A. Alaniz,  
C. S. Griggs, R. M. Frazier,  
R. D. Rogers\* — 9922–9925

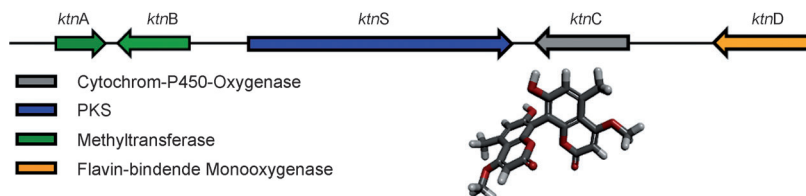
Graphene and Graphene Oxide Can  
„Lubricate“ Ionic Liquids based on  
Specific Surface Interactions Leading to  
Improved Low-Temperature Hypergolic  
Performance

## Biosynthese

C. Gil Girol, K. M. Fisch, T. Heinekamp,  
S. Günther, W. Hüttel, J. Piel,  
A. A. Brakhage, M. Müller\* - 9926–9929



Regio- and Stereoselective Oxidative  
Phenol Coupling in *Aspergillus niger*



**Aus zwei mach' eins:** *Aspergillus niger* produziert Kotanin (siehe Schema) durch Dimerisierung des monomeren, von einer Polyketid-Synthase (PKS) abgeleiteten 7-Demethylsiderins. Über einen kombinierten Ansatz aus Bioinformatikstudien und

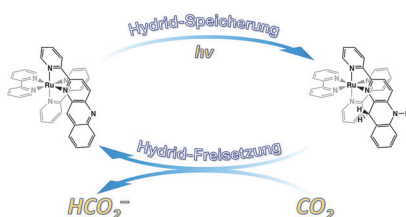
Gendeletionsexperimenten wurde der für die Kotanin-Produktion zuständige Biosynthesecuster identifiziert. Homologie-modellierung und Substrat-Docking liefern eine Erklärung für die regio- und stereoselektive Phenolkupplung.

## CO<sub>2</sub>-Reduktion

H. Ohtsu, K. Tanaka\* — 9930–9933



An Organic Hydride Transfer Reaction of  
a Ruthenium NAD Model Complex  
Leading to Carbon Dioxide Reduction



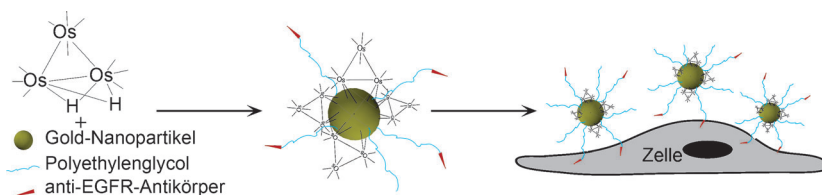
**Über der Lösung** eines Rutheniumkomplexes mit dem NADH-Modell **1** als Ligand (schwarz in der rechten Strukturformel) wird CO<sub>2</sub> zu HCO<sub>2</sub><sup>-</sup> reduziert. Der Hydridtransfer wird durch die Zugabe von Benzoat ausgelöst, das an **1** bindet und dadurch dessen Reduktionswirkung erhöht. Eine photokatalytische Variante der Reaktion mit Triethanolamin als stöchiometrischem Reagens wurde entwickelt.

## Imaging-Substanzen

K. V. Kong, Z. Lam, W. D. Goh,  
W. K. Leong,\* M. Olivo\* — 9934–9937



Metal Carbonyl–Gold Nanoparticle  
Conjugates for Live-Cell SERS Imaging



**Konjugate** aus metallorganischen Osmiumcarbonyl-Clustern und Gold-Nanopartikeln (siehe Bild) zeigen ein starkes Carbonylsignal in der oberflächenverstärkten Raman-Spektroskopie. Die Einfachheit der Biofunktionalisierung sowie die hohe Stabilität und gute

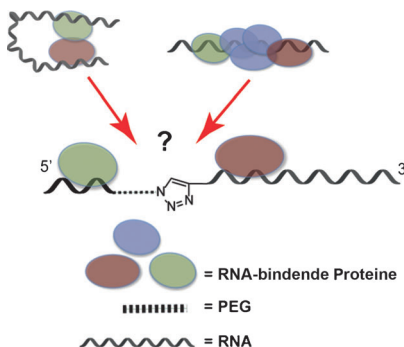
Dispergierbarkeit in wässriger Lösung machen diese Konjugate zu exzellenten Kandidaten für biomedizinische Anwendungen, wie am Beispiel der Abbildung lebender Zellen durch Carbonylsignale von OM-NP(PEG)-L-Konjugaten gezeigt wird.

## mRNA-Spleißen

H. Lewis, A. J. Perrett, G. A. Burley,\*  
I. C. Eperon\* — 9938–9941

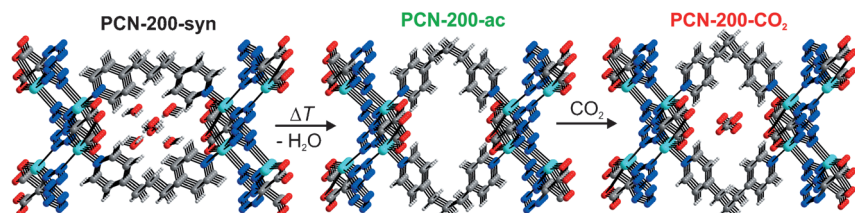


An RNA Splicing Enhancer that Does Not  
Act by Looping



**Wechselwirken Proteine**, die an eine Enhancer-Position der prä-mRNA gebunden sind, direkt mit der Spleißstelle durch Diffusion (Schleifenbildung), oder spielt das Intron eine Rolle (siehe Schema)? Durch Einbau einer PEG-Brücke zwischen einer Enhancer-Sequenz und alternativen Spleißstellen lässt sich die Wechselwirkung dieser beiden Elemente studieren. Das Intron erweist sich als essenziell für die Enhancer-Aktivität, wodurch Schleifenbildung ausgeschlossen wird.





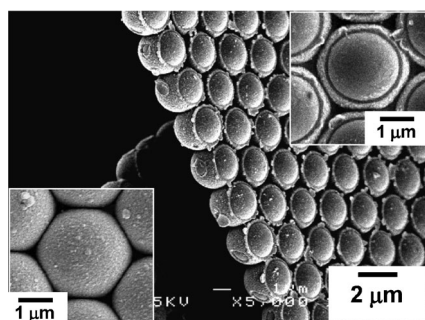
**Einzelmolekülfalle:** Die einfache Aktivierung der wasserbeständigen Metall-organischen Gerüststruktur PCN-200 öffnet eine neue Route für die selektive CO<sub>2</sub>-Einlagerung durch responsive Adsorption.

Der elastische CO<sub>2</sub>-Einfang wurde anhand von Adsorptionsisothermen für einzelne Komponenten und binäre Gasmischung sowie kristallographische Studien bestätigt.

### CO<sub>2</sub>-Einlagerung

M. Wriedt, J. P. Sculley, A. A. Yakovenko, Y. Ma, G. J. Halder, P. B. Balbuena, H.-C. Zhou\* 9942 – 9946

Low-Energy Selective Capture of Carbon Dioxide by a Pre-designed Elastic Single-Molecule Trap

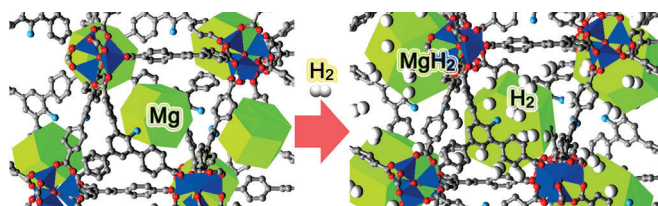


**Zwei Seiten der Medaille:** Weiche „Janus“-artige Kolloidkristallfilme wurden mithilfe von Polystyrol(PS)-Partikeln an der Luft-Wasser-Grenzfläche als Templat für eine biegsame Polypyrrolschicht gefertigt. Nach dem Entfernen der PS-Partikel verblieb ein Film mit Femtoliter-Schalen in gleichmäßiger Anordnung. Dieser zweidimensionale Kolloidkristallfilm lässt sich auch auf gekrümmte Substrate übertragen.

### Biegsame Materialien

S. Fujii,\* M. Kappl, H.-J. Butt, T. Sugimoto, Y. Nakamura 9947 – 9951

Soft Janus Colloidal Crystal Film



**Hexagonale Magnesium-Nanokristallplättchen (MgNCs)** wurden in einem porösen Metall-organischen Gerüst (MOF, siehe Bild) erzeugt. Das MgNC@MOF-Komposit speichert Was-

serstoff durch Physi- und Chemisorption; dabei setzt es die isostere Wärme der H<sub>2</sub>-Physisorption sowie die H<sub>2</sub>-Chemisorptions-/Desorptions-Temperaturen deutlich herab.

### Wasserstoffspeicherung

D.-W. Lim, J. W. Yoon, K. Y. Ryu, M. P. Suh\* 9952 – 9955

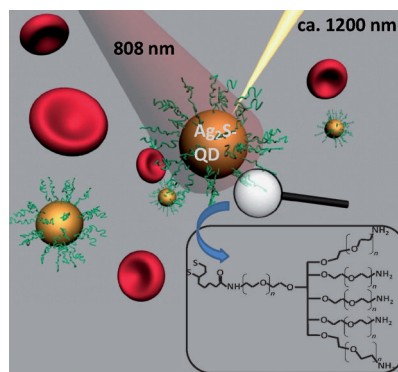
Magnesium Nanocrystals Embedded in a Metal–Organic Framework: Hybrid Hydrogen Storage with Synergistic Effect on Physi- and Chemisorption



**Innen-Rücktitelbild**



**Auf den Quantenpunkt gebracht:** Ag<sub>2</sub>S-Quantenpunkte mit heller NIR-Fluoreszenz und einer Oberflächenbeschichtung aus verzweigtem PEG (siehe Schema) wurden für die Bildgebung in lebenden Kleintieren synthetisiert. Dank ihrer langen Zirkulationsdauer (ca. 4 h) wurden die QDs von Tumoren mit ungefähr 10% der injizierten Dosis pro Gramm aufgenommen. Mäuse schieden die injizierten QDs hauptsächlich über den biliären Weg aus.



### Nahinfrarot-Bildgebungsverfahren

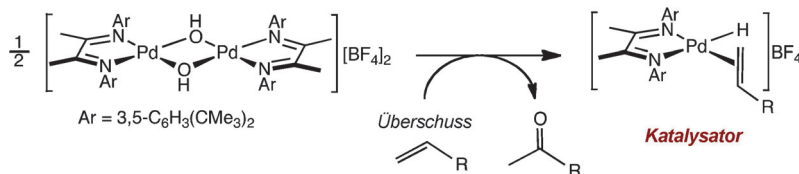
G. Hong, J. T. Robinson, Y. Zhang, S. Diao, A. L. Antaris, Q. Wang,\* H. Dai\* 9956 – 9959

In Vivo Fluorescence Imaging with Ag<sub>2</sub>S Quantum Dots in the Second Near-Infrared Region



## Palladium-Katalyse

M. S. Winston, P. F. Oblad,  
J. A. Labinger\*,  
J. E. Bercaw\* ————— 9960–9962



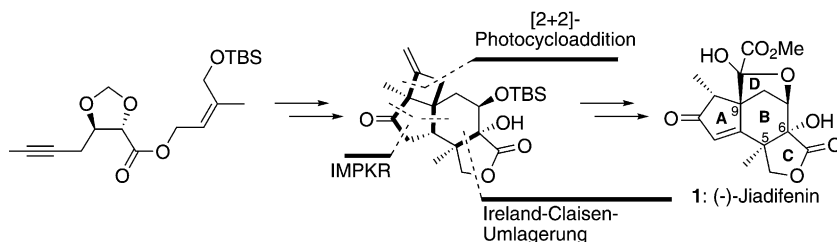
Activator-Free Olefin Oligomerization and Isomerization Reactions Catalyzed by an Air- and Water-Tolerant Wacker Oxidation Intermediate

Ein luftstabiles, Hydroxy-verbrücktes  $\alpha$ -Diimin-Pd-Dimer geht in Gegenwart von Olefinen eine Selbstaktivierung ein und bildet einen Katalysator für die Olefin-Oligomerisation und -Isomerisierung (siehe Schema). Prinzipiell wird unter

Wacker-Oxidation eines Olefins zu einem Keton ein kationisches Pd-Hydrid erzeugt, wobei mit  $C_{4+}$ -Olefinen in geringerem Ausmaß allylische C-H-Aktivierung,  $\beta$ -H-Transfer und Dien-Bildung beobachtet werden.

## Naturstoffsynthese

Y. Yang, X. Fu, J. Chen,  
H. Zhai\* ————— 9963–9966



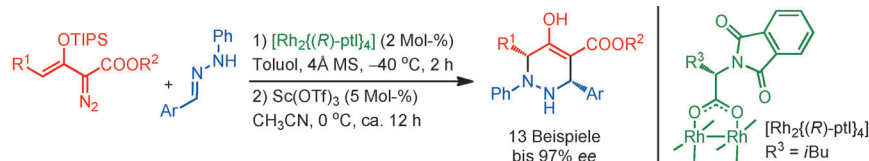
Total Synthesis of (–)-Jiadifenin

Das ABCD der Ringe: (–)-Jiadifenin wurde in achtzehn Schritten ausgehend von 1-[(E)-(4'-Brom-2'-butenyl)oxy]-4-methoxybenzol synthetisiert. Schlüsselschritte waren 1) eine Ireland-Claisen-Umlagerung zu Bildung der quartären

Zentren C5 und C6, 2) eine intramolekulare Pauson-Khand-Reaktion (IMPKR), um die Ringe A und B zu erzeugen, und 3) eine [2+2]-Photocycloaddition, die das ausschließlich kohlenstoffsubstituierte quartäre Zentrum C9 einführt.

## Kaskadenkatalyse

X. Xu, P. Y. Zavalij,  
M. P. Doyle\* ————— 9967–9971



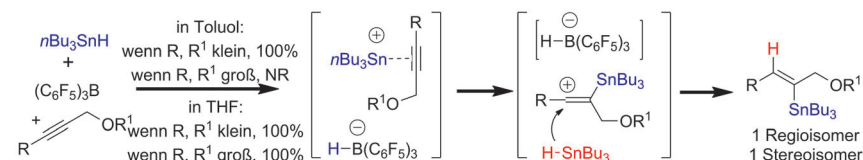
Synthesis of Tetrahydropyridazines by a Metal–Carbene-Directed Enantioselective Vinylogous N–H Insertion/Lewis Acid-Catalyzed Diastereoselective Mannich Addition

Eine vielseitige Kaskade aus Reaktionen, die hochsubstituierte 1,2,3,6-Tetrahydropyridazine in hoher Ausbeute und mit guter Diastereokontrolle sowie bis zu 97% ee liefert, wurde entwickelt. Sie wird

durch eine  $Rh^{II}$ -katalysierte Zersetzung von Diazosubstraten und eine anschließende Folge aus vinyloger N-H-Insertion und Lewis-Säure-katalysierter Mannich-Addition ausgelöst.

## Hydrostannylierung

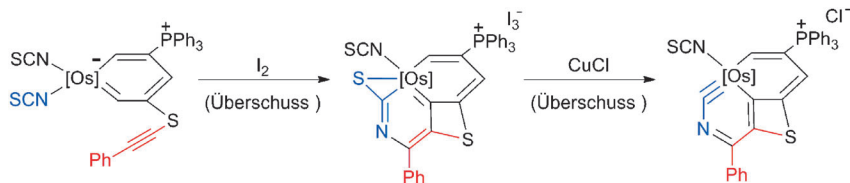
M. S. Oderinde,  
M. G. Organ\* ————— 9972–9975



Studies on the Mechanism of  $B(C_6F_5)_3$ -Catalyzed Hydrostannylation of Propargylic Alcohol Derivatives

Doppelter H-Verlust: Die Lewis-Säure  $B(C_6F_5)_3$  katalysiert die regio- und stereo-selektive Hydrostannylierung von Propargylalkoholen (siehe Schema). Zunächst abstrahiert sie ein Hydrid vom Stannan unter Bildung eines Borhydrid/Stannyl-

kation-Paars, dessen Stabilität von Solvens und Liganden abhängt. Deuteriummarkierung zeigt, dass das Alkenylkation sein Hydrid im nächsten Schritt nicht vom Borhydrid, sondern von einem zweiten Stannanmolekül erhält.



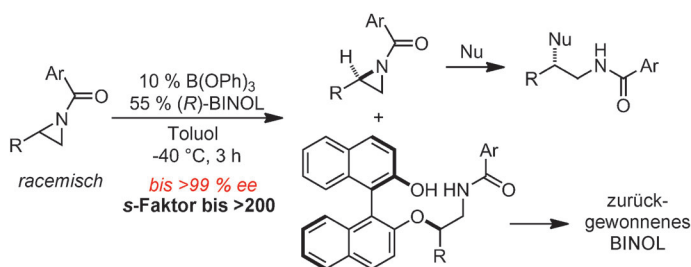
**Osmium-Zentrum:** Bei dem ersten *m*-Metallapyridin und dem ersten Metallapyridin handelt es sich um metallverbrückte polycyclische benzenoide Metallaarene, in denen das Über-

gangsmetallzentrum beiden Sechsringen zugehört. Ein Metallabenzol wird als Ausgangsmaterial für die Synthese höherer Metallaarene verwendet (siehe Schema).

## Metallacyclen

T. Wang, H. Zhang, F. Han, R. Lin, Z. Lin,\*  
H. Xia\* 9976–9979

Synthesis and Characterization of a Metallapyridyne Complex



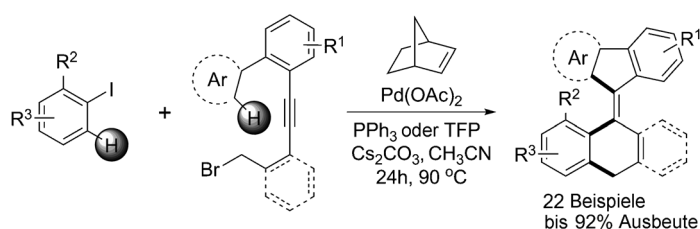
**Die kinetische Racematspaltung** von *N*-Acylaziridinen gelingt durch nucleophile Ringöffnung mit (*R*)-BINOL als chiralen Modifikator unter Bor-katalysierten Bedingungen (siehe Schema; Ar = 3,5-

Dinitrophenyl). Das verbrauchte Enantiomer des Aziridins kann zu einem enantiomerenangereicherten 1,2-Chloramid weiter umgesetzt werden, und (*R*)-BINOL wird zurückgewonnen.

## Enantioselective Synthese

J. Cockrell, C. Wilhelmsen, H. Rubin,  
A. Martin, J. B. Morgan\* 9980–9983

Enantioselective Synthesis and Stereoselective Ring Opening of *N*-Acylaziridines



**Nach einem modularen Ansatz** wurden tetrasubstituierte helicale Alkene hergestellt. Dabei ermöglicht eine intermolekulare, Pd-katalysierte und Norbornen-vermittelte Dominoreaktion die Bildung

dreier C-C-Bindungen in einem einzigen Arbeitsschritt über eine Sequenz aus C-H-Aktivierung, Carbopalladierung und erneuter C-H-Aktivierung.

## Dominoreaktionen

H. Liu, M. El-Salfiti,  
M. Lautens\* 9984–9988

Expedient Synthesis of Tetrasubstituted Helical Alkenes by a Cascade of Palladium-Catalyzed C–H Activations



**Sauberer Schnitt:** Ein kationischer Rh<sup>III</sup>-Katalysator spaltet in Gegenwart von H<sub>2</sub> reduktiv die C-C-Bindung in 1,1-Biaryl-methanolen (siehe Schema; DG = dirigierende Gruppe). Eine Reihe von funktio-

nellen Gruppen wird toleriert, und im Katalysezyklus tritt vermutlich ein fünf-gliedriger Rhodacyclus auf, der in eine reduzierende Rh<sup>III</sup>-Hydridspezies umgewandelt wird.

## Synthesemethoden

K. Chen, H. Li, Z.-Q. Lei, Y. Li, W.-H. Ye,  
Li.-S. Zhang, J. Sun,  
Z.-J. Shi\* 9989–9993

Reductive Cleavage of the C<sub>sp2</sub>–C<sub>sp3</sub> Bond of Secondary Benzyl Alcohols: Rhodium Catalysis Directed by N-Containing Groups

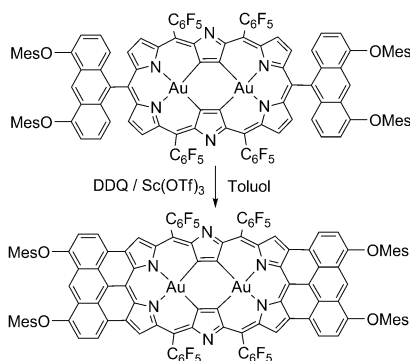


## Porphyrinoide

K. Naoda, H. Mori, N. Aratani, B. S. Lee,  
D. Kim,\* A. Osuka\* — 9994 – 9997

Hexaphyrin Fused to Two Anthracenes

**Innentitelbild**

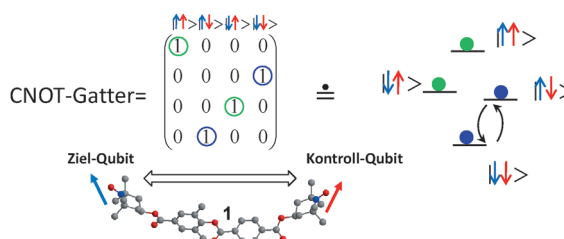


**Goldstandard:** Ein Bis(Au<sup>III</sup>)-Komplex mit der Titelverbindung wurde synthetisiert und charakterisiert (siehe Schema; DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzoquinon, Tf = Trifluormethansulfonyl). Wegen des effektiven konjugierten Netzwerks über das flache, elongierte, rechteckige Molekül hinweg zeigt der Komplex eine rotverschobene, scharfe, Q-Bandenartige Bande bei 1467 nm, mehrfache reversible Redoxpotentiale und einen großen Wert für den Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt.

## Quantencomputer

S. Nakazawa,\* S. Nishida, T. Ise,  
T. Yoshino, N. Mori, R. D. Rahimi,  
K. Sato,\* Y. Morita,\* K. Toyota, D. Shiomi,  
M. Kitagawa, H. Hara, P. Carl, P. Höfer,  
T. Takui\* — 9998 – 10002

A Synthetic Two-Spin Quantum Bit: g-Engineered Exchange-Coupled Biradical Designed for Controlled-NOT Gate Operations



**Ein Quantengatter:** Ein System aus zwei gekoppelten Elektronenspins, das für einfache Quantencomputer-Operationen verwendet werden kann, wurde durch Cokristallisation des Diradikals **1** mit einem isomorphen Wirtmolekül hergestellt. Die beiden schwach austausch-

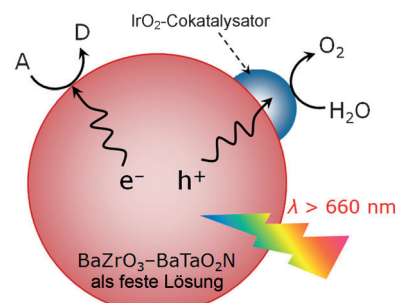
gekoppelten Quantenbits – Ziel-Qubit (blau) und Kontroll-Qubit (rot) – bilden ein System aus vier Elektronenspinzuständen, in dem der Elektronenspin-Übergang mit zwei schwarzen Pfeilen markiert ist.

## Photokatalyse

K. Maeda,\* K. Domen\* — 10003 – 10007

Water Oxidation Using a Particulate BaZrO<sub>3</sub>-BaTaO<sub>2</sub>N Solid-Solution Photocatalyst That Operates under a Wide Range of Visible Light

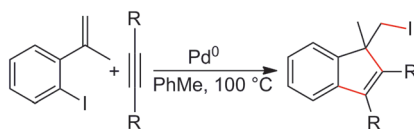
**Ihren kleinen Bandlücken zum Trotz** (1.7–1.8 eV) sind feste BaZrO<sub>3</sub>-BaTaO<sub>2</sub>N-Lösungen mit Zr/Ta ≤ 0.1 zur photokatalytischen Wasseroxidation und -reduktion schon bei Bestrahlung mit Wellenlängen oberhalb 660 nm befähigt. Die Spaltung von Wasser in H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> mithilfe von Sonnenenergie wurde in einer photoelektrochemischen Zelle mit der festen BaZrO<sub>3</sub>-BaTaO<sub>2</sub>N-Lösung als Anode und einem Pt-Draht als Kathode nachgewiesen.



## Carbohalogenierung

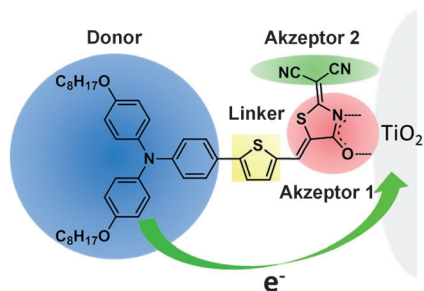
X.-D. Jia, D. A. Petrone,  
M. Lautens\* — 10008 – 10010

A Conjunctive Carboiodination: Indenes by a Double Carbopalladation–Reductive Elimination Domino Process



**Verlustfreie Synthese:** Ein Pd<sup>0</sup>-katalysierter intermolekularer/intramolekularer Domi-noprozess, der durch eine Carbohalogenierung abgeschlossen wird, wurde entworfen. Zwei neue C-C-Bindungen, eine neue C-I-Bindung und ein fünfgliedriger Ring werden in einem einzigen Schritt gebildet, und alle Atome der Ausgangsverbindungen werden in das Produkt eingebaut (siehe Schema).



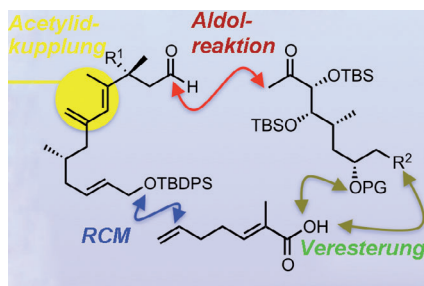


**Der Elektronenakzeptor 2**-(1,1-Dicyanmethyl)rhodanin bietet als Ankergruppe für organische Farbstoffe eine vielversprechende Alternative zu Cyanacrylsäure. Beispielsweise konnte eine langzeitstabile Farbstoffsolarzelle auf RD-II-Basis mit einem Gesamtwirkungsgrad von 7.11 % erhalten werden.

## Organische Solarzellen

J. Mao, N. He, Z. Ning, Q. Zhang, F. Guo, L. Chen, W. Wu, J. Hua,\*  
H. Tian\* 10011 – 10014

Stable Dyes Containing Double Acceptors without COOH as Anchors for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells

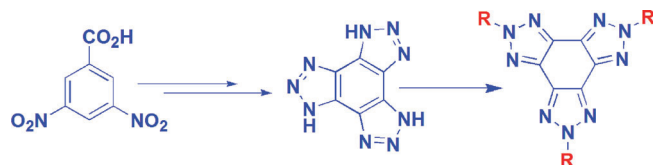


**Nicht eins, nicht zwei, sondern drei:** Die drei Titelverbindungen, die in Nanogramm-Mengen gegen Tumorzelllinien wirksam sind, wurden durch Totalsynthese hergestellt. Neben einem Protokoll zur Dien-Konstruktion kamen ein diastereoselektiver Aldolprozess und Ringschlussmetathesen (RCM) zum Aufbau der 26- und 27-gliedrigen Makrolactonringe zur Anwendung.

## Naturstoffsynthese

A. Hara, R. Morimoto, Y. Iwasaki, T. Saitoh, Y. Ishikawa, S. Nishiyama\* 10015 – 10018

Total Syntheses of Amphidinolides B, G, and H



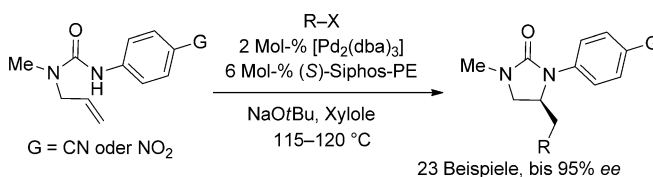
**Hochleistungssprengstoff:** Tris(triazolo)benzol wurde synthetisiert und in seine Trinitro- und Trichloroderivate umgewandelt (siehe Schema; R = NO<sub>2</sub>, Cl). Die Bildungswärmen dieser stickstoffreichen Verbindungen wurden berechnet und mit experimentell bestimmten Dichten kom-

biniert, um die Detonationsdrücke und -geschwindigkeiten zu ermitteln. Die Verbindungen zeigen hohe Dichten, gute thermische Stabilität, hohe Bildungswärmen und mittlere bis gute Detonations-eigenschaften.

## Energetische Materialien

V. Thottempudi, F. Forohor, D. A. Parrish, J. M. Shreeve\* 10019 – 10023

Tris(triazolo)benzene and Its Derivatives: High-Density Energetic Materials



**Positiver Wassereffekt:** Ein Katalysator aus [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (dba = Dibenzylidenacetone) und (S)-Siphos-PE bewirkt die enantioselective Kupplung von N-Allylharnstoffen mit Arylbromiden zu 4-substituierten Imidazolidin-2-onen. Zusätze von

Wasser führen zu deutlich erhöhten Enantioselectivitäten mit elektronenarmen Arylhalogenidsubstraten. Es wird vermutet, dass die reduktive Eliminierung unter C-C-Bindungsbildung der enantioselective Schritt dieser Reaktionen ist.

## Asymmetrische Katalyse

B. A. Hopkins, J. P. Wolfe\* 10024 – 10028

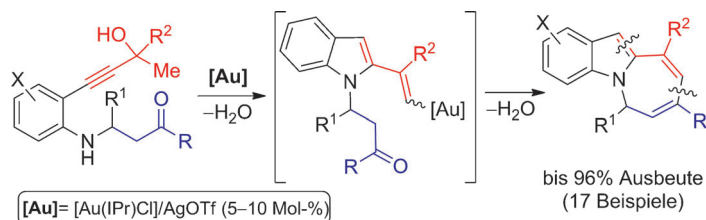
Synthesis of Enantiomerically Enriched Imidazolidin-2-Ones through Asymmetric Palladium-Catalyzed Alkene Carboamination Reactions

## Goldkatalyse

G. Cera, S. Piscitelli, M. Chiarucci,  
G. Fabrizi, A. Goggiani, R. S. Ramón,  
S. P. Nolan, M. Bandini\* · 10029–10033



One-Pot Gold-Catalyzed Synthesis of  
Azepino[1,2-*a*]indoles



Als außergewöhnlich effektiver Katalysator für die Eintopfsynthese tricyclischer Azepinoindole in einer neuartigen Kaskadenreaktion erwies sich ein Komplex aus Gold(I) und einem N-heterocyclischen Carben (IPr = 1,3-Di(isopropylphenyl)-

imidazol-2-yliden). Einfach verfügbare Substrate, hohe Chemoselektivität, gute Ausbeuten und Wasser als einziges stöchiometrisches Begleitprodukt sind einige der Hauptvorteile dieser Methode.

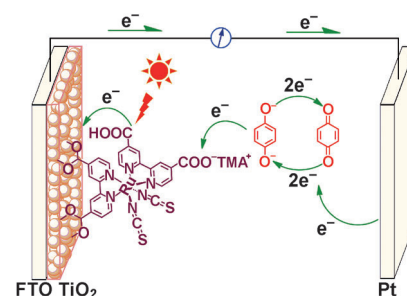
## Solarzellen

M. Cheng, X. Yang,\* F. Zhang, J. Zhao,  
L. Sun\* · 10034–10037



Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Based  
on Hydroquinone/Benzoquinone as  
a Bioinspired Redox Couple

Ein Hybridelektrolyt mit Tetramethylammonium (TMA) und dem Redoxpaar Hydrochinon/Benzochinon ist durchsichtiger als die üblichen  $I^-/I_3^-$ -Elektrolyte und absorbiert kaum im sichtbaren Spektralbereich. Farbstoffsolarzellen mit diesem Hybridelektrolyt erzielen höhere Wirkungsgrade bei der Umwandlung von Licht in Elektrizität. FTO = Fluordotiertes Zinnoxid.



DOI: 10.1002/ange.201206764

# Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

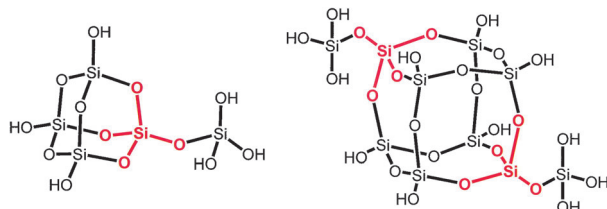
Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d. h. der 125. Jahrgang steht vor der Tür! Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

J. F. Bunnett liefert mit seinem Aufsatz „Mechanismus bimolekularer  $\beta$ -Eliminierungen“ eine gute Übersicht zu einem wichtigen Reaktionsmechanismus in der organischen Chemie. Für den E2-Mechanismus, bei dem in einem Schritt zwei Bindungen gelöst werden, werden die Folgen eines nicht synchronen Ablaufs dieser Bindungsspaltungen im Aufsatz theoretisch diskutiert und experimentell überprüft. Neben dem Einfluss von Faktoren wie Substituenten oder Lösungsmittel auf den Verlauf der Reaktion wird auch die Anwendung der Hofmann und Saytzeff-Regel behandelt.

In der Rundschau wird ein Artikel von A. J. Weiss et al. in „Science“ hervorgehoben. Darin wird der Einsatz von Dimethylacetamid, das im Tierversuch Antitumorwirkung zeigte, an Patienten beschrieben. Bei Dosen über 200–300 mg kg<sup>-1</sup> wurden psychische Störungen beobachtet; so traten bei „9 von 13 Patienten auffallende Halluzinationen ... und Wahnvorstellungen auf“. Nach einer Woche „verhielten sich die Patienten normal“, allerdings verstarb ein Drittel „während oder bald nach Beendigung der Therapie“. Heute wird Dimethylacetamid vor allem als mit Wasser

mischbares Lösungsmittel verwendet. Das Heft endet mit der Rezension des Buches „Atomic Energy Waste“ von E. Glueckauf, das sich u. a. mit der Frage beschäftigt „wie Kernenergieabfall möglichst billig unschädlich gemacht werden kann“, einem Thema, das aktueller denn je ist. Empfehlenswert in diesem Zusammenhang ist die Aufsatztrilogie zur Endlagerung radioaktiver Abfälle, die momentan in der Zeitschrift *Chemie in unserer Zeit* erscheint (2012, Hefte 3–5).

**Lesen Sie mehr in Heft 19/1962**



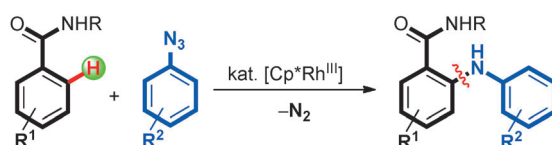
**Auffallende Abwesenheit:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Studien belegen, dass hoch kondensierte, vierfach koordiniertes Silicium enthaltende Anionen in konzentrierten Alkalimetallsilicatlösungen vorkommen, liefern aber keine Hinweise auf die Existenz von

speziellen Zeolith-Bausteinen. Die Ergebnisse sprechen dafür, dass die Silicatpolymerisation einfach durch stufenweise Kondensation von Monosilicat-Tetraedern erfolgt.

## Silicate

C. T. G. Knight, R. J. Balec,  
S. D. Kinrade\* 10038 – 10041

Aqueous Alkali-Metal Silicate Anions  
Containing Fully Condensed Four-  
Coordinate Sites



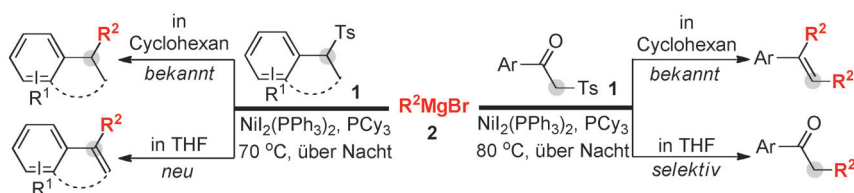
**All inclusive:** In der Titelreaktion von Benzamiden und Ketoximen dienen Arylazide als Quelle für die Amineinheit. Der intermolekulare Prozess verfügt über eine große Substratbreite bei ausgezeich-

neter Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen, liefert die Diarylamine in hohen Ausbeuten, erfordert keine zusätzlichen Oxidationsmittel und setzt  $\text{N}_2$  als einziges weiteres Produkt frei.

## C-H-Aktivierung

J. Ryu, K. Shin, S. H. Park, J. Y. Kim,  
S. Chang\* 10042 – 10046

Rhodium-Catalyzed Direct C–H  
Amination of Benzamides with Aryl  
Azides: A Synthetic Route to Diarylamines



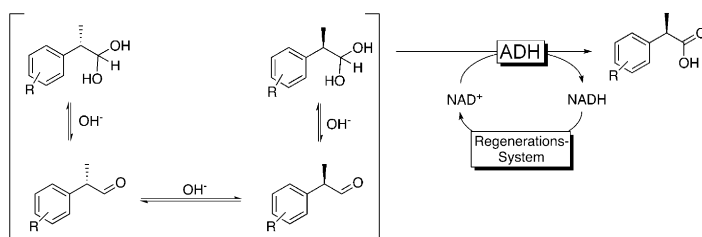
**Neuer Zugang zu Alkenen:** Die Kumada-Kreuzkupplung von Grignard-Reagentien mit Tosylalkanen bietet einen neuen,

selektiven Zugang zu Alkenen ausgehend von Alkyl-Elektrophilen (siehe Schema).

## Kreuzkupplungen

J.-C. Wu, L.-B. Gong, Y. Xia, R.-J. Song,  
Y.-X. Xie, J.-H. Li\* 10047 – 10051

Nickel-Catalyzed Kumada Reaction of  
Tosylalkanes with Grignard Reagents to  
Produce Alkenes and Modified  
Arylketones



**Neuigkeiten von alten Bekannten:** Alkoholdehydrogenasen (ADHs) sind etablierte Redoxbiokatalysatoren, die noch für Überraschungen gut sind. Sie können auch für die Oxidation von Aldehyden verwendet werden, was anhand der oxi-

dativen dynamischen Racematspaltung von Prokenaldehyden demonstriert wird. In Gegenwart eines effizienten Cofaktor-Regenerationssystems werden Aldehyde mit hoher Selektivität oxidiert.

## Enzymkatalyse

P. Könst, H. Merckens, S. Kara, S. Kochius,  
A. Vogel, R. Zuhse, D. Holtmann,  
I. W. C. E. Arends,  
F. Hollmann\* 10052 – 10055

Oxidation von Aldehyden mit  
Alkoholdehydrogenasen

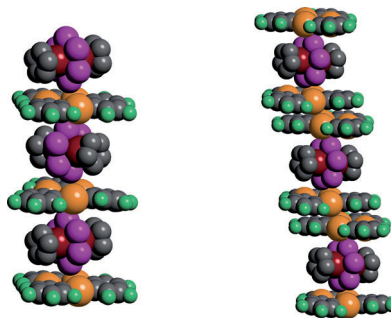


## Schwache Wechselwirkungen

M. Fleischmann, C. Heindl, M. Seidl,  
G. Balázs, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina,  
M. Tsunoda, F. P. Gabbaï,  
M. Scheer\* ————— 10056 – 10059



Diskrete und ausgedehnte  
Supersandwich-Strukturen auf der Basis  
schwacher Wechselwirkungen zwischen  
Phosphor und Quecksilber

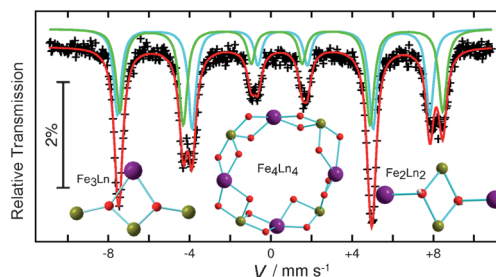


**ABABAB... oder ...ABA-ABA-...:** Addukte  
mit polymeren (links) oder diskreten Su-  
persandwich-Strukturen (rechts) entste-  
hen aus Lösungen des dreikernigen  
Quecksilberkomplexes  $[(o-C_6F_4Hg)_3]$  (**A**)  
mit dem Tripeldecker-Komplex  
 $[(CpMo)_2(\mu-\eta^6:\eta^6-P_6)]$  (**B**) im festen Zu-  
stand. Diese Anordnungen beruhen auf  
 $P \cdots Hg$ -Wechselwirkungen zwischen ge-  
genüberliegenden Atomen der  $P_6$ -Einhei-  
ten und den  $Hg_3$ -Einheiten (siehe Bild;  
P violett, Hg gelb, C grau, Hg orange,  
Mo rot, F grün).

## Lanthanoid-Anisotropie

V. Mereacre\* ————— 10060 – 10063

Unterscheidung von hoch anisotropem  
 $Tb^{III}$  und  $Dy^{III}$  mit  $^{57}Fe$ -Mößbauer-  
Spektroskopie



**Die Anisotropie der Lanthanoide** in drei  
Koordinationsverbindungen unterschied-  
licher Topologie, die  $Fe^{III}$  und  $Ln^{III}$  ( $Dy^{III}$   
und  $Tb^{III}$ ) enthalten (siehe Diagramm;  
Clusterkerne), wurde mithilfe von  $^{57}Fe$ -  
Mößbauer-Spektroskopie untersucht. In

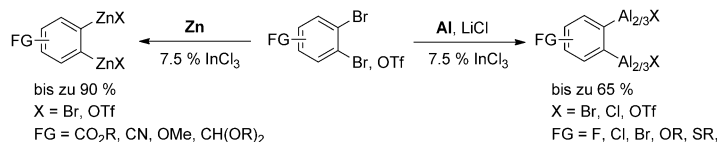
der gleichen Kristallfeldumgebung zeigen  
 $Dy$ - und  $Tb$ -Ionen unterschiedliche Grade  
an Anisotropie, die qualitativ mit einer  
indirekten Methode ermittelt werden  
können.

## Dimetallorganyle

T. D. Blümke, T. Klatt, K. Koszinowski,  
P. Knochel\* ————— 10064 – 10068



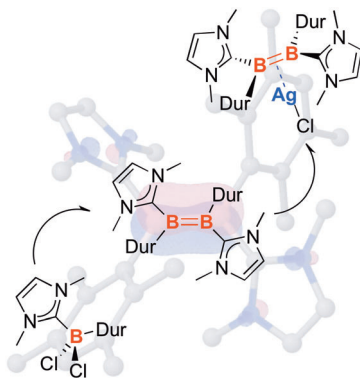
$InCl_3$ -katalysierte Synthese von  
1,2-dimetallierten Verbindungen durch  
direkte Insertion von Aluminium- oder  
Zinkpulver



**Was Zink kann, kann Aluminium erst  
recht:** Eine katalytische Menge  $InCl_3$  er-  
möglicht die Herstellung von 1,2-dime-  
tallierten Verbindungen durch Insertion  
von Aluminium oder Zink in aromatische

1,2-Dibromide oder 1,2-Bromtriflate  
(siehe Schema). Die 1,2-Dimetallorganyle  
können in Cu- oder Pd-katalysierten Acy-  
lierungen, Alkylierungen und Kreuzkupplun-  
gen eingesetzt werden.

**Ein vereinfachter Zugang** zu mit N-heterocyclischen Carbenen stabilisierten Diborenen durch reduktive Kupplung geeigneter Monoborane (Beispiel siehe Schema; Dur = 2,3,5,6-Tetramethylphenyl) wurde realisiert. Die Gegenwart von B-B-Mehrfachbindungssystemen in den dunkelroten Diborenen wurde experimentell und theoretisch belegt. Die Umsetzung mit AgCl lieferte eine Ag<sup>I</sup>-Spezies mit einem Diborenliganden in einem Olefin-artigen  $\eta^2$ -Koordinationsmodus.



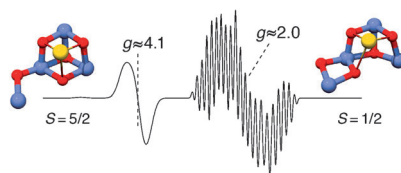
## Diborene

P. Bissinger, H. Braunschweig,\*  
A. Damme, T. Kupfer,  
A. Vargas \_\_\_\_\_ **10069 – 10073**

Selektive Herstellung Basen-stabiler Diborene und deren  $\eta^2$ -Side-on-Koordination an Silber(I)



**Aus der Kristallstruktur** des Photosystems II abgeleitete DFT-Modelle zeigen, dass der Sauerstoff produzierende Komplex im S<sub>2</sub>-Zustand in zwei Formen existiert, die energetisch ähnlich und ineinander umwandelbar sind. Damit wird eine seit langem offene Frage zur Spektroskopie dieses Zustands beantwortet: Eine Form ergibt das Multiliniene-EPR-Signal bei  $g \approx 2.0$  (rechts im Bild; rot O, violett Mn, gelb Ca), die andere das  $g \geq 4.1$ -Signal (links).



## Photosystem II

D. A. Pantazis,\* W. Ames, N. Cox,  
W. Lubitz, F. Neese\* \_\_\_\_\_ **10074 – 10079**

Zwei ineinander umwandelbare Strukturen erklären die spektroskopischen Eigenschaften des Wasser oxidierenden Enzyms des Photosystems II im S<sub>2</sub>-Zustand



**Rücktitelbild**



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.



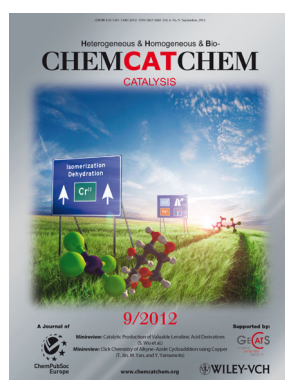
Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).

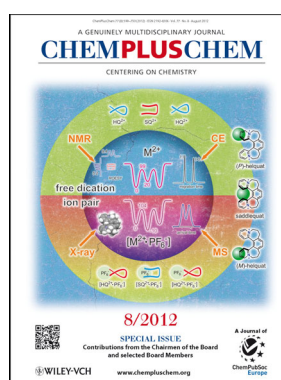
## Weitere Informationen zu:



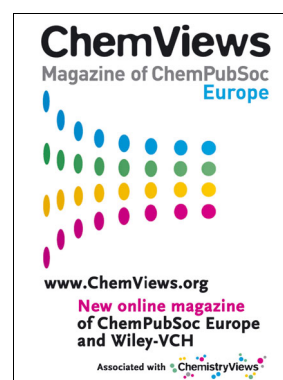
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



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



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



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