



Impact-Faktoren, Open Access und 125 Jahre
Angewandte Chemie

Editorial

P. Gölitz* **9842–9844**

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der *Angewandten*

9862–9865

Service

Autoren-Profile



„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.

Dietmar Stalke **9868–9869**



G. P. Winter

R. A. Lerner

W. Uhl

H. Waldmann

F. Schüth

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**

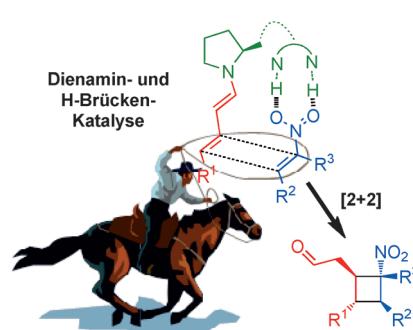
Bücher

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

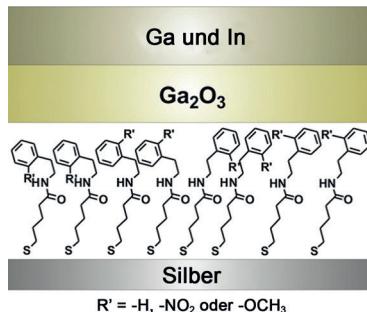
A. Parra,* S. Reboredo,
J. Alemán* **9872–9874**

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?



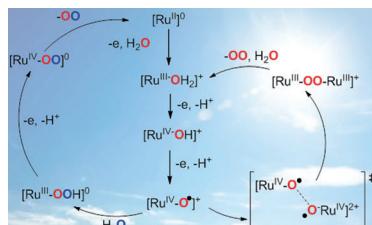
Der Einsatz von Molekülen als Komponente in elektronischen Funktionseinheiten verspricht die ultimative Miniaturisierung, verbunden mit einer flexiblen Anpassung der molekularen Komponente über organische Synthese. Eine Prüfung von Metall/Molekül/Metall-Kontakten (siehe Abbildung) zeigt aber, dass die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

Kurzaufsätze

Wasserchemie

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

Einkernige Katalysatoren zur Wasseroxidation



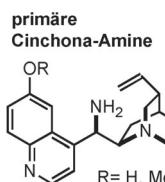
Ein-Kern-Spaltung von H₂O: Einkernige Wasseroxidationskatalysatoren können ähnliche Turnover-Frequenzen erreichen wie das Sauerstoff entwickelnde Zentrum von Photosystem II. Mehrere dieser Katalysatoren werden präsentiert, ebenso wie Untersuchungen, in denen sie Teil einer Baueinheit sind, die bei Bestrahlung 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



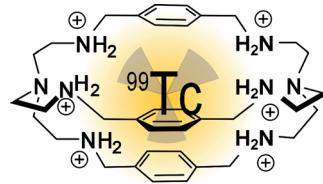
Substrate

- α -verzweigte Aldehyde
- α -verzweigte Enale
- einfache Enone
- α -verzweigte Enone

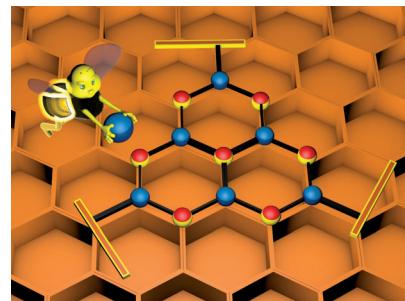
Erstklassige Wahl: Nach nur fünf Jahren hat die Katalyse mit primären Cinchona-Aminen hinsichtlich Effizienz und Zuverlässigkeit beinahe das Niveau der Aminokatalyse mit Prolin-Katalysatoren erreicht. Einer der zentralen Vorteile dieser Strategie ist die einzigartige Möglichkeit, Reaktionen zwischen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

Zuschriften

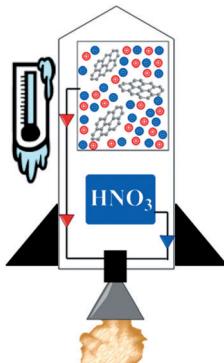
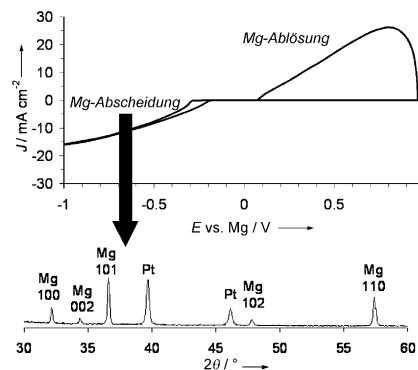
Mini-Castor-Behälter: Beispiellose Affinität und Spezifität für radioaktives $^{99}\text{TcO}_4^-$ in wässriger Lösung wurde für einen *p*-Xylazacryptanden in der sechsfach protonierten Form nachgewiesen (siehe Schema). Die Molekülstruktur des Komplexes im Kristall zeigt, dass das Anion in den Hohlraum 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, 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.



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.



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.

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

Clusterverbindungen

M. C. Blanco,* J. Cámaras, 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



Elektrochemie

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

Magnesium Borohydride: From Hydrogen Storage to Magnesium Battery



Titelbild



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

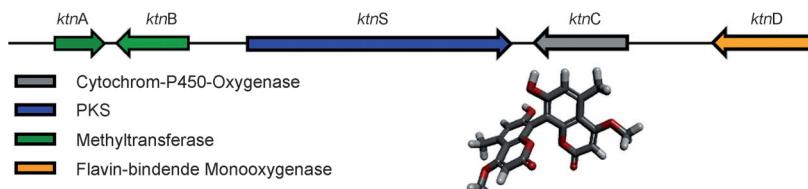


Biosynthese

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

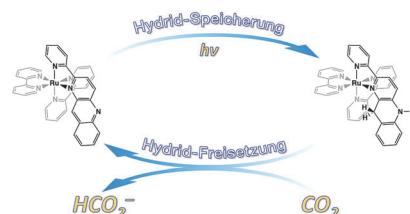
Gendeletionsexperimenten wurde der für die Kotanin-Produktion zuständige Biosynthesekomplex identifiziert. Homologiemodellierung und Substrat-Docking liefern eine Erklärung für die regio- und stereoselektive Phenolkupplung.

CO₂-Reduktion

H. Ohtsu, K. Tanaka* — **9930–9933**



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



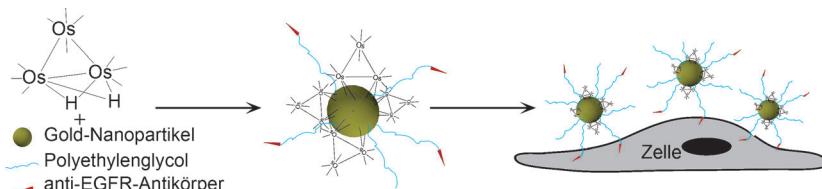
Über der Lösung eines Rutheniumkomplexes mit dem NADH-Modell **1** als Ligand (schwarz in der rechten Strukturformel) wird CO₂ zu HCO₂⁻ reduziert. Der Hydridtransfer wird durch die Zugabe von Benzoat ausgelöst, das an **1** bindet und dadurch dessen Reduktionswirkung erhöht. Eine photokatalytische Variante 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

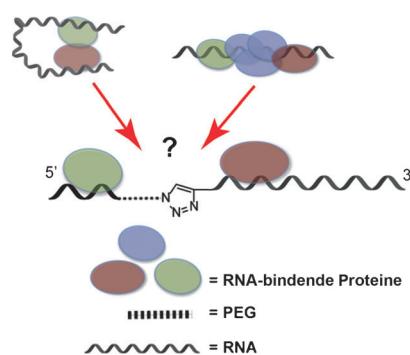
Dispergierbarkeit in wässriger Lösung machen diese Konjugate zu exzellenten Kandidaten für biomedizinische Anwendungen, wie am Beispiel der Abbildung lebender Zellen durch Carbonylsignale von OM-NP(PEG)-L-Konjugaten gezeigt wird.

mRNA-Spleißen

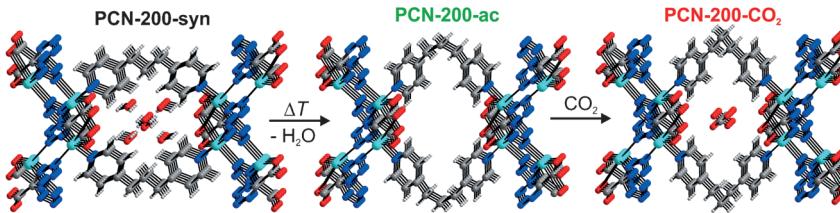
H. Lewis, A. J. Perrett, G. A. Burley,*
I. C. Eperon* — **9938–9941**



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 CO₂-Einlagerung durch responsive Adsorption.

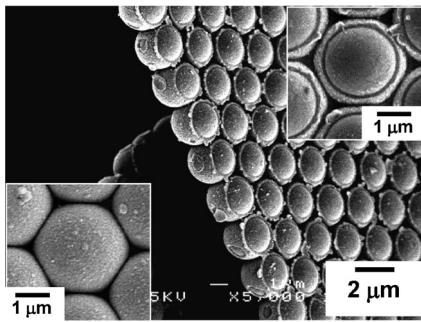
Der elastische CO₂-Einfang wurde anhand von Adsorptionsisothermen für einzelne Komponenten und binäre Gasmischung sowie kristallographische Studien bestätigt.

CO₂-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



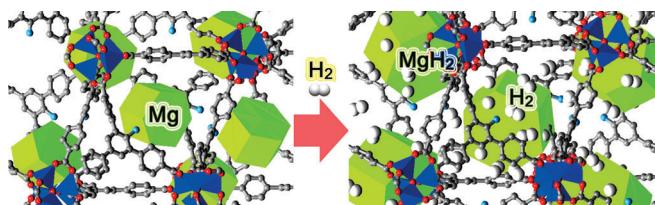
Zwei Seiten der Medaille: Weiche „Janus“-artige Kolloidkristallfilme wurden mithilfe von Polystyrol(PS)-Partikeln an der Luft-Wasser-Grenzfläche als Templat für eine biegsame Polypyrrolschicht gefertigt. Nach dem Entfernen der PS-Partikel verblieb ein Film mit Femtoliter-Schalen in gleichmäßiger Anordnung. 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 H₂-Physisorption sowie die H₂-Chemisorptions-/Desorptions-Temperaturen deutlich herab.

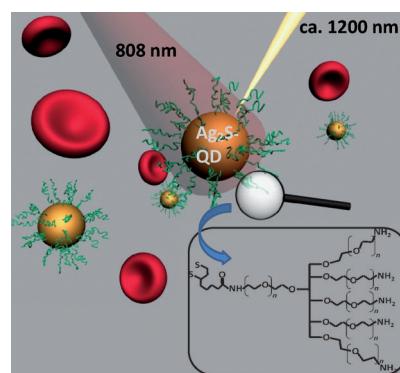
Wasserstoffspeicherung

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: Ag₂S-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

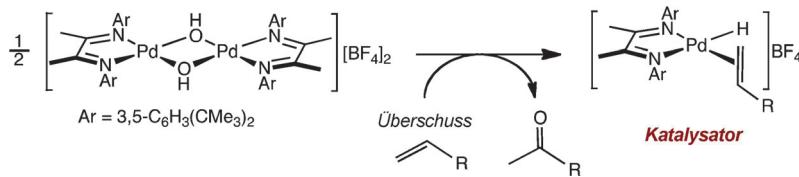
G. Hong, J. T. Robinson, Y. Zhang, S. Diao, A. L. Antaris, Q. Wang,* H. Dai* **9956–9959**



In Vivo Fluorescence Imaging with Ag₂S Quantum Dots in the Second Near-Infrared Region

Palladium-Katalyse

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



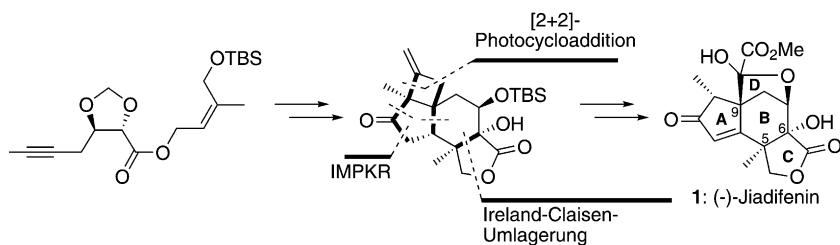
Ein luftstables, Hydroxy-verbrücktes α -Diiimin-Pd-Dimer geht in Gegenwart von Olefinen eine Selbstaktivierung ein und bildet einen Katalysator für die Olefin-Oligomerisation und -Isomerisierung (siehe Schema). Prinzipiell wird unter

Wacker-Oxidation eines Olefins zu einem Keton ein kationisches Pd-Hydrid erzeugt, wobei mit C₄₊-Olefinen in geringerem Ausmaß allylische C-H-Aktivierung, β -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

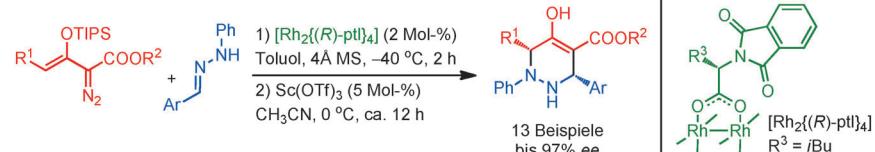
Zentren C5 und C6, 2) eine intramolekulare Pauson-Khand-Reaktion (IMPKR), um die Ringe A und B zu erzeugen, und 3) eine [2+2]-Photocycloaddition, die das ausschließlich kohlenstoffsubstituierte quartäre Zentrum C9 einführt.

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 vinyliger N–H-Insertion und Lewis-Säure-katalysierter Mannich-Addition ausgelöst.

Hydrostannylierung

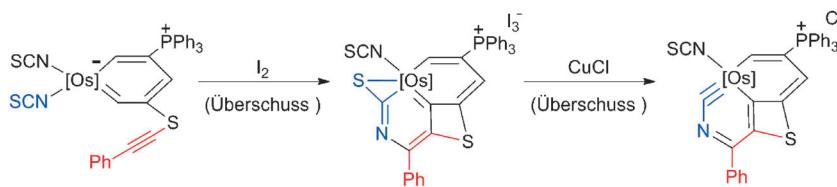
M. S. Oderinde,
M. G. Organ* **9972–9975**

Studies on the Mechanism of B(C₆F₅)₃-Catalyzed Hydrostannylation of Propargylic Alcohol Derivatives

Doppelter H-Verlust: Die Lewis-Säure B(C₆F₅)₃ katalysiert die regio- und stereo-selektive Hydrostannylierung von Propargyalkoholen (siehe Schema). Zunächst abstrahiert sie ein Hydrid vom Stannan unter Bildung eines Borhydrid/Stannyl-

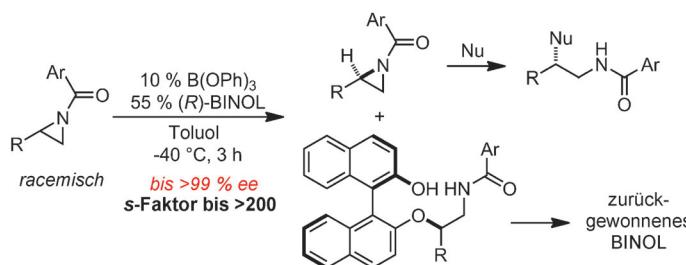


kation-Paars, dessen Stabilität von Solvens und Liganden abhängt. Deuterium-markierung zeigt, dass das Alkenylkation sein Hydrid im nächsten Schritt nicht vom Borhydrid, sondern von einem zweiten Stannanmolekül erhält.



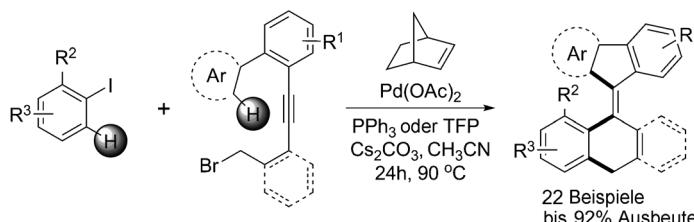
Osmium-Zentrum: Bei dem ersten *m*-Metallapyridin und dem ersten Metallapyridin handelt es sich um metallverbrückte polycyclische benzoide Metallaarene, in denen das Über-

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



Die kinetische Racematspaltung von *N*-Acylaziridinen gelingt durch nucleophile Ringöffnung mit (*R*)-BINOL als chiralem 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.



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.



Sauberer Schnitt: Ein kationischer Rh^{III}-Katalysator spaltet in Gegenwart von H₂ 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 Katalyzyklus tritt vermutlich ein fünfgliedriger Rhodacyclus auf, der in eine reduzierende Rh^{III}-Hydridspezies umgewandelt wird.

Metallacylen

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

Synthesis and Characterization of a Metallapyridyne Complex



Enantioselektive Synthese

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

Enantioselective Synthesis and
Stereoselective Ring Opening of
N-Acylaziridines



Dominoreaktionen

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

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



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_{sp²}–C_{sp³} Bond
of Secondary Benzyl Alcohols: Rhodium
Catalysis Directed by N-Containing
Groups

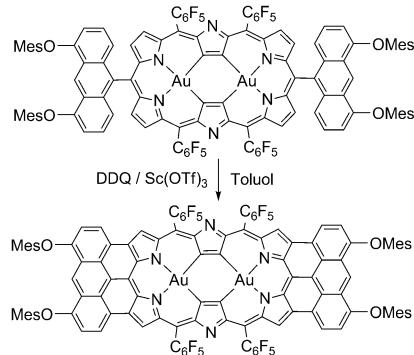


Porphyrinoide

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



Hexaphyrin Fused to Two Anthracenes



Goldstandard: Ein Bis(Au^{III})-Komplex mit der Titelverbindung wurde synthetisiert und charakterisiert (siehe Schema; DDQ = 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzo-chinon, 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 Zweiphotonen-absorptionsquerschnitt.

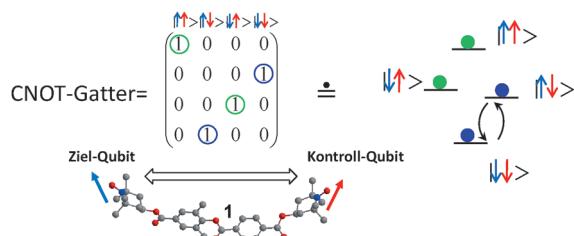
Innentitelbild

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 Elektronenspinübergang mit zwei schwarzen Pfeilen markiert ist.

Photokatalyse

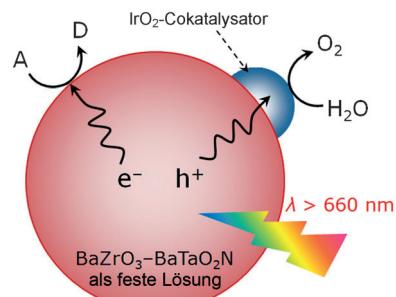
K. Maeda,* K. Domen* — **10003–10007**



Water Oxidation Using a Particulate BaZrO₃-BaTaO₂N Solid-Solution Photocatalyst That Operates under a Wide Range of Visible Light

Ihren kleinen Bandlücken zum Trotz

(1.7–1.8 eV) sind feste BaZrO₃-BaTaO₂N-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 H₂ und O₂ mithilfe von Sonnenenergie wurde in einer photoelektrochemischen Zelle mit der festen BaZrO₃-BaTaO₂N-Lösung als Anode und einem Pt-Draht als Kathode nachgewiesen.

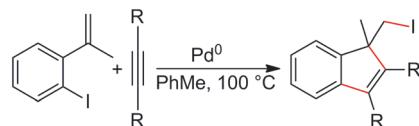


Carbohalogenierung

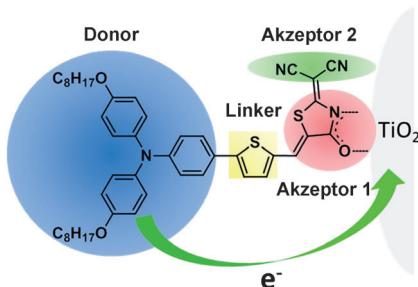
X.-D. Jia, D. A. Petrone,
M. Lautens* — **10008–10010**



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



Verlustfreie Synthese: Ein Pd⁰-katalysierter intermolekularer/intramolekularer Domino-Process, 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).



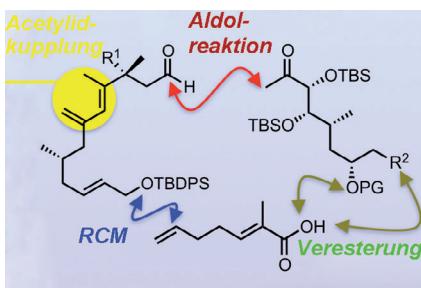
Der Elektronenakzeptor 2-(1,1-Dicyanomethylene)rhodanine bietet als Ankergruppe für organische Farbstoffe eine vielversprechende Alternative zu Cyanacrylsäure. Beispielsweise konnte eine langzeitstabile Farbstoffsolarzelle auf RD-II-Basis mit einem Gesamtwirkungsgrad von 7.11% erhalten werden.

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



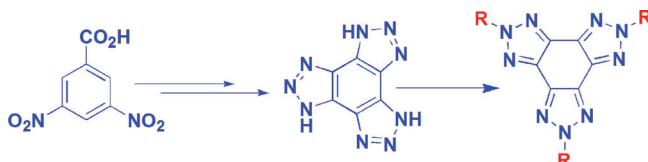
Nicht eins, nicht zwei, sondern drei: Die drei Titelverbindungen, die in Nanogramm-Mengen gegen Tumorzelllinien wirksam sind, wurden durch Totalsynthesen hergestellt. Neben einem Protokoll zur Dien-Konstruktion kamen ein diastereoselektiver Aldolprozess und Ringschlussmetathesen (RCM) zum Aufbau der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



Energetische Materialien

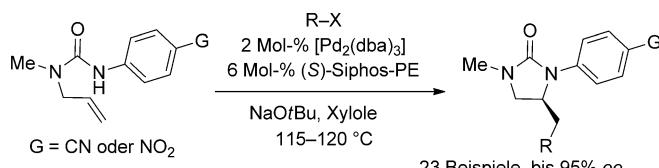
V. Thottappudi, F. Forohor, D. A. Parrish, J. M. Shreeve* **10019–10023**



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

Hochleistungssprengstoff: Tris(triazolo)benzol wurde synthetisiert und in seine Trinitro- und Trichloroderivate umgewandelt (siehe Schema; R = NO₂, Cl). Die Bildungswärmen dieser stickstofffreien 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.



Asymmetrische Katalyse

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



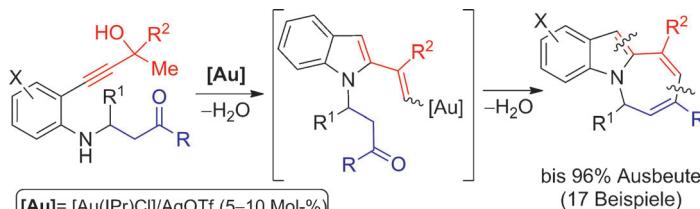
Synthesis of Enantiomerically Enriched Imidazolidin-2-Ones through Asymmetric Palladium-Catalyzed Alkene Carboamination Reactions

Positiver Wassereffekt: Ein Katalysator aus [Pd₂(dba)₃] (dba = Dibenzylidenacetone) und (S)-Siphos-PE bewirkt die enantioselektive Kupplung von N-Allylharnstoffen mit Arylbromiden zu 4-substituierten Imidazolidin-2-onen. Zusätze von

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

Goldkatalyse

G. Cera, S. Piscitelli, M. Chiarucci,
G. Fabrizi, A. Goggianni, 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 Eintopsynthese 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.

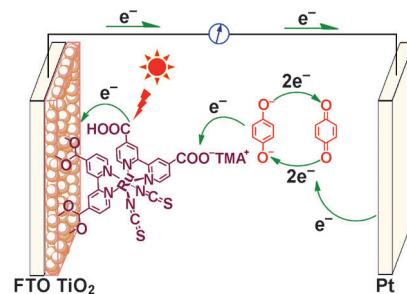
Solarzellen

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⁻/I₃⁻-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

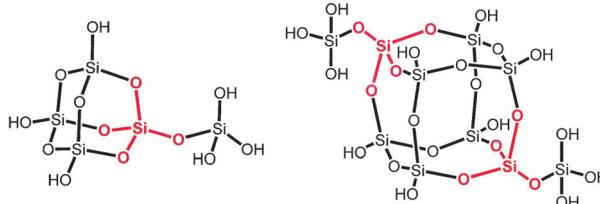
Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, d.h. der 125. Jahrgang steht vor der Tür! Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzrückblicke, die abwechselnd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

J. F. Bennett liefert mit seinem Aufsatz „Mechanismus bimolekularer β-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 Hoffmann 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⁻¹ wurden psychische Störungen beobachtet; so traten bei „9 von 13 Patienten auffallende Halluzinationen ... und Wahnsvorstellungen 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

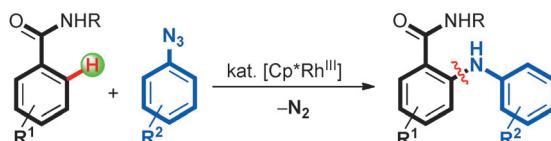
mischbares Lösungsmittel verwendet. Das Heft endet mit der Rezension des Buches „Atomic Energy Waste“ von E. Glueckauf, das sich u.a. mit der Frage beschäftigt „wie Kernenergieabfall möglichst billig unschädlich gemacht werden kann“, einem Thema, das aktuell denn je ist. Empfehlenswert in diesem Zusammenhang ist die Aufsatzztrilogie 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}Si -NMR-Studien belegen, dass hoch kondensierte, vierfach koordiniertes Silicium enthaltende Anionen in konzentrierten Alkali-metallsilicatlösungen vorkommen, liefern aber keine Hinweise auf die Existenz von

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



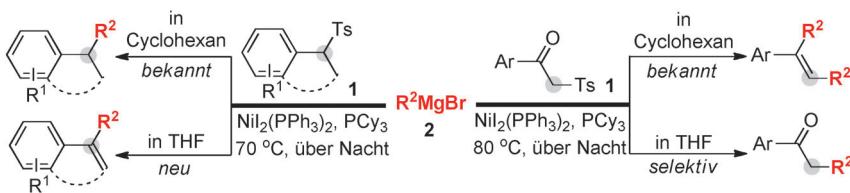
All inclusive: In der Titelreaktion von Benzamiden und Ketoximen dienen Arylazide als Quelle für die Amineinheit. Der intermolekulare Prozess verfügt über eine große Substratbreite bei ausgezeich-

neter Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen, liefert die Diarylamine in hohen Ausbeuten, erfordert keine zusätzlichen Oxidationsmittel und setzt N_2 als einziges weiteres Produkt frei.

Silicate

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

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



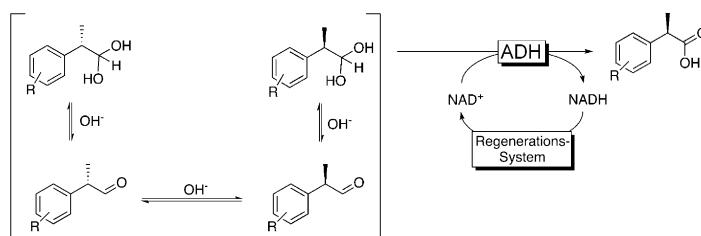
Neuer Zugang zu Alkenen: Die Kumada-Kreuzkupplung von Grignard-Reagentien mit Tosylalkanen bietet einen neuen,

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

C-H-Aktivierung

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

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



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 Profenaldehyden demonstriert wird. In Gegenwart eines effizienten Cofaktor-Regenerationssystems werden Aldehyde mit hoher Selektivität oxidiert.

Enzymkatalyse

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

Oxidation von Aldehyden mit Alkoholdehydrogenasen

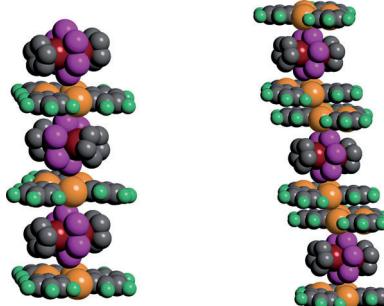


Schwache Wechselwirkungen

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

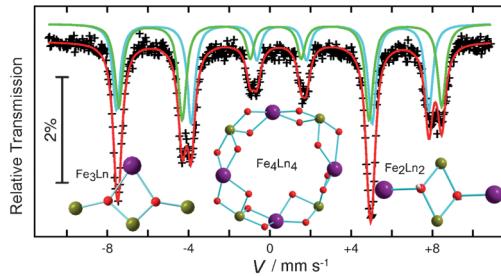


ABABAB... oder ...ABA-ABA-...: Addukte mit polymeren (links) oder diskreten Supersandwich-Strukturen (rechts) entstehen aus Lösungen des dreikernigen Quecksilberkomplexes $[(o\text{-C}_6\text{F}_4\text{Hg})_3]$ (**A**) mit dem Tripeldecker-Komplex $[(\text{CpMo})_2(\mu\text{-}\eta^6\text{:}\eta^6\text{-P}_6)]$ (**B**) im festen Zustand. Diese Anordnungen beruhen auf P...Hg-Wechselwirkungen zwischen gegenüberliegenden Atomen der P_6 -Einheiten 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 unterschiedlicher 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

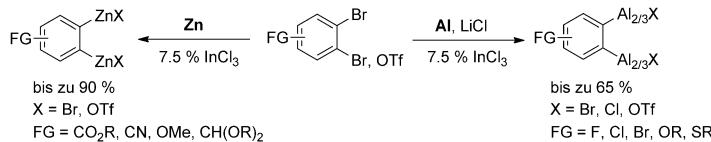
der gleichen Kristallfeldumgebung zeigen Dy- und Tb-Ionen unterschiedliche Grade an Anisotropie, die qualitativ mit einer indirekten Methode ermittelt werden können.

Dimetallorganyle

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



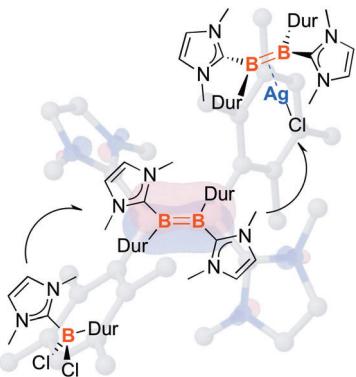
In InCl_3 -katalysierte Synthese von
1,2-dimetallierten Verbindungen durch
direkte Insertion von Aluminium- oder
Zinkpulver



Was Zink kann, kann Aluminium erst recht: Eine katalytische Menge InCl_3 ermöglicht die Herstellung von 1,2-dimetallierten 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 Aclyierungen, Allylierungen und Kreuzkupplungen 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⁺-Spezies mit einem Diborenliganden in einem Olefin-artigen η^2 -Koordinationsmodus.



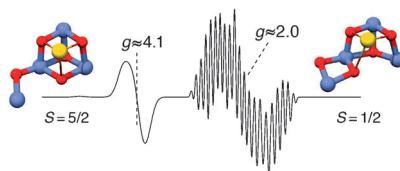
Diborene

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

Selektive Herstellung Basen-stabilisierter
Diborene und deren η^2 -Side-on-Koordination an Silber(I)



Aus der Kristallstruktur des Photosystems II abgeleitete DFT-Modelle zeigen, dass der Sauerstoff produzierende Komplex im S_2 -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 Multiliniens-EPR-Signal bei $g=2.0$ (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_2 -Zustand



Rücktitelbild



Hintergrundinformationen sind unter www.angewandte.de erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



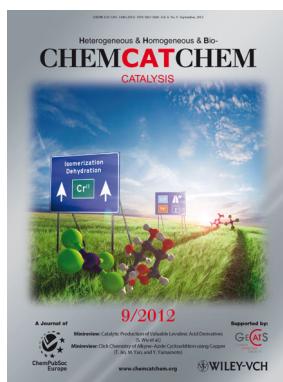
Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

Weitere Informationen zu:



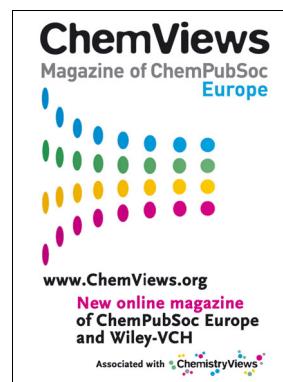
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org