

## Angewandte EarlyView®

Die folgenden Artikel sind bisher nur online (in Wiley InterScience) verfügbar, und zwar unter [www.angewandte.de](http://www.angewandte.de), Volltext, Early View.

X. Wang, L. Andrews\*: *Gold Is Noble but Gold Hydride Anions Are Stable*

DOI: 10.1002/ange.200351780  
Online veröffentlicht: 14. Oktober 2003

F. Dumestre, B. Chaudret,\* C. Amiens,

M. Respaud, P. Fejes, P. Renaud, P. Zurcher: *Unprecedented Crystalline Super-Lattices of Monodisperse Cobalt Nanorods*

DOI: 10.1002/ange.200352090  
Online veröffentlicht: 14. Oktober 2003

J. P. Camden, H. A. Bechtel, R. N. Zare\*: *Dynamics of the Simplest Reaction of a Carbon Atom in a Tetrahedral Environment*

DOI: 10.1002/ange.200352642  
Online veröffentlicht: 14. Oktober 2003

Beiträge, die von zwei Gutachtern oder der Redaktion als sehr wichtig oder sehr dringlich eingestuft werden, werden nach Erhalt der Endfassung umgehend redigiert, korrigiert und elektronisch publiziert. Solange keine Seitenzahlen für die Beiträge vorliegen, sollten sie wie folgt zitiert werden:

Autor(en), *Angew. Chem.*, Online-Publikationsdatum, DOI.

## Autoren

Auszeichnungen für John M. Thomas und  
Tobin J. Marks **5142**

## Bücher

DNA and RNA Binders **5143**

Martine Demeunynck, Christian Bailly,  
W. David Wilson

rezensiert von Oliver Seitz

Structural Bioinformatics **5144**

Philip E. Bourne, Helge Weissig

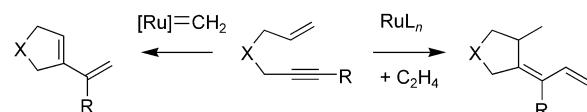
rezensiert von Lars-Oliver Essen

## Highlights

### Cyclisierungen

B. Schmidt\* **5146–5149**

Rutheniumkatalysierte Cyclisierungen:  
mehr als „nur“ Olefinmetathese!



**Von unerwarteten Nebenprodukten zu neuen katalytischen Reaktionen:** Neben der Ringschluss-Olefinmetathese wurden kürzlich zahlreiche weitere Ruthenium-katalysierte Cyclisierungen beschrieben, die wahrscheinlich über fünfgliedrige

Ruthenacylen verlaufen. Dabei ist die Grenze zwischen metathese- und nicht metatheseartigen Cyclisierungen fließend. Diese Beobachtung kann den Weg zu neuen Ruthenium-katalysierten Reaktionen weisen. (siehe Schema; X=CR<sub>2</sub>, NR).

## Essays

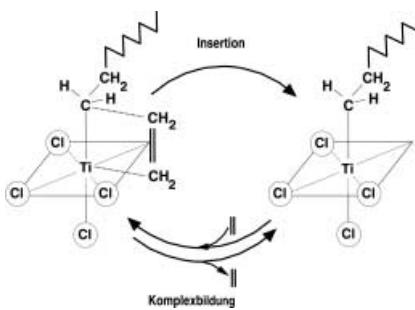
### 50 Jahre Ziegler-Katalysatoren

G. Wilke\* **5150–5159**

50 Jahre Ziegler-Katalysatoren:  
Werdegang und Folgen einer Erfindung

**Im Oktober 1953** gelang im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr ein Experiment, das die chemische Industrie bis in die Gegenwart entscheidend geprägt hat: die katalytische Polymerisation von Ethylen unter Normaldruck mit den damals als Mülheimer

Mischkatalysatoren bekannten Komponenten. Geschildert wird die Geschichte einer Entdeckung, die zum einen dem Zufall, zum anderen aber einer akribischen Analyse auch scheinbar gescheiterter Experimente zu verdanken ist.

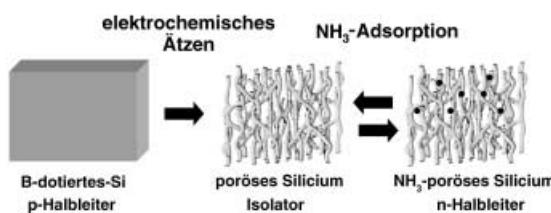
**Aufsätze**

**Zum Jubiläum:** Die katalytische Ethylenpolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren (siehe Schema) stellt sich heute, 50 Jahre nach ihrer Entdeckung, als ein modernes großtechnisches Verfahren dar. Basierend auf leistungsfähigen Katalysatoren und einem breiten Prozesswissen lassen sich Produkte mit ausgezeichneten Eigenschaftskombinationen wirtschaftlich, umweltfreundlich und ressourcenschonend für eine Vielzahl von Anwendungen herstellen.

**50 Jahre Ziegler-Katalysatoren**

L. L. Böhm\* 5162–5183

Die Ethylenpolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren 50 Jahre nach der Entdeckung



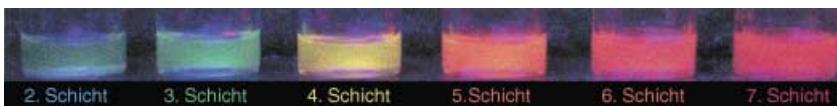
Durch Adsorption von Ammoniak an mesoporöses kristallines Silicium, das aus B-dotiertem Silicium erhalten werden kann, werden Elektronen ins Leitungsband angehoben (siehe Schema). Die

Ladungsträgerkonzentration steigt mit zunehmender NH<sub>3</sub>-Adsorption bis zu einem kritischen Wert, an dem ein reversibler Isolator-Metall-Übergang erfolgt.

**Zuschriften****Elektronische Übergänge in Silicium**

M. Chiesa, G. Amato, L. Boarino, E. Garrone, F. Geobaldo, E. Giannello\* 5186–5189

Reversible Insulator-to-Metal Transition in p<sup>+</sup>-Type Mesoporous Silicon Induced by the Adsorption of Ammonia



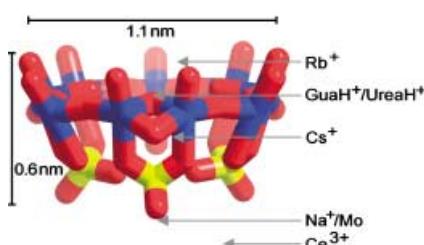
**Dünne CdSe-Schichten** („Quantenschalen“) wurden epitaktisch auf CdS-Nanokristalltemplaten gezüchtet. Ihre optischen Eigenschaften werden trotz unterschiedlicher Bandlücken und Templatgrößen fast ausschließlich von der Schalendicke bestimmt. Durch Variieren der

Schalendicke kann die Emission der CdSe-Quantenschalen zwischen 520 und 650 nm abgestimmt werden (siehe Bild); die Quantenausbeute lässt sich durch epitaktische Beschichtung der Quantenschalen mit dünnen CdS-Schichten auf über 40% steigern.

**CdSe-Quantenschalen**

D. Battaglia, J. J. Li, Y. Wang, X. Peng\* 5189–5193

Colloidal Two-Dimensional Systems: CdSe Quantum Shells and Wells



**Entscheidungsfähige Kapsel:** Ein Nano-Ionenchromatograph in Form einer stabilen kugelförmigen Kapsel mit Funktionalitäten an Poren, Kanälen und im Inneren trifft die Entscheidung, wo der Kationenfluss zum Stillstand kommt (gezeigt ist einer von 20 Kanälen).

**Nano-Ionenchromatograph**

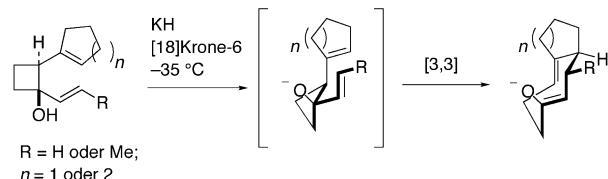
A. Müller,\* S. K. Das, S. Talismanov, S. Roy, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtmann, A. Merca, A. Berkle, L. Allouche, Y. Zhou, L. Zhang 5193–5198

Trapping Cations in Specific Positions in Tuneable „Artificial Cell“ Channels: New Nanochemistry Perspectives

## Oxy-Cope-Umlagerungen

P. Maurin, S.-H. Kim, S. Y. Cho,  
J. K. Cha\* ————— 5198–5201

On the Mechanism of the Anionic Oxy-Cope Rearrangement of *trans*-1,2-Dialkenylcyclobutanols



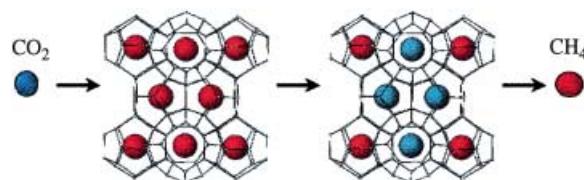
**Ein konzertierter Mechanismus** mit einem Übergangszustand in Sesselkonformation (siehe Schema) sorgt dafür, dass die Enantiomerenreinheit bei der anionischen Oxy-Cope-Umlagerung sterisch befrachteter *trans*-1,2-Dialkenylcyclobutanole

weitgehend erhalten bleibt. Bei dieser Untersuchung zur enantio- und diastereofacialen Selektivität wurden Substrate mit Vinyl- und Propenylsubstituenten eingesetzt.

## $\text{CH}_4$ aus Methanhydrat

H. Lee, Y. Seo, Y.-T. Seo,  
I. L. Moudrakovski,  
J. A. Ripmeester\* ————— 5202–5205

Recovering Methane from Solid Methane Hydrate with Carbon Dioxide



**$\text{CO}_2$  verdrängt  $\text{CH}_4$ :** NMR-spektroskopische Analysen und kinetische Untersuchungen zeigen, dass  $\text{CO}_2$  gasförmiges  $\text{CH}_4$  aus Methanhydrat freisetzen kann

(siehe Schema). Die Ausbeute bei diesem Prozess ist jedoch geringer als aufgrund von kinetischen und thermodynamischen Berechnungen erwartet.

## Arylierung von Nitrilen

J. You, J. G. Verkade\* ————— 5205–5207

A General Method for the Direct  $\alpha$ -Arylation of Nitriles with Aryl Chlorides



**Lange galt es als Herausforderung**, eine generelle Methode für die  $\alpha$ -Arylierung von Nitrilen zu entwickeln. Palladiumkomplexe des sterisch anspruchsvollen und elektronenreichen bicyclischen

Liganden  $\text{P}(\text{iBuNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  sind die richtigen Katalysatoren für diese Umsetzung, die mit einer großen Bandbreite von Chloraromaten gelingt (siehe Schema).

## Baylis-Hillman-Reaktion

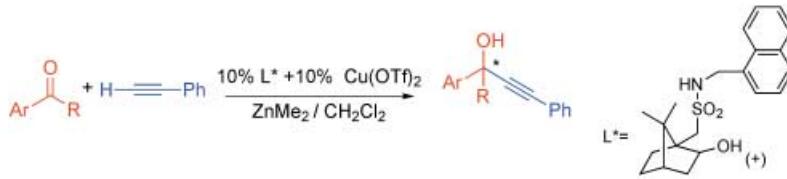
J. You, J. Xu, J. G. Verkade\* ————— 5208–5210

A Highly Active and Selective Catalyst System for the Baylis–Hillman Reaction



**Eine Schlüsselrolle für Schwefel** und die Möglichkeit von Brückenkopf- $\text{N}_{\text{ax}} \rightarrow \text{P}$ -Wechselwirkungen werden als Erklärung für den beeindruckenden Einfluss des Cokatalysators (in Farbe) auf die  $\text{TiCl}_4$ -vermittelte Baylis-Hillman-Reaktion

[Gl. (1)] herangezogen. Sogar sterisch gehinderte und elektronisch deaktivierte Aldehyde wie *o*-Anisaldehyd reagieren unter diesen Bedingungen. EWG = elektronenziehende Gruppe, RT = Raumtemperatur.



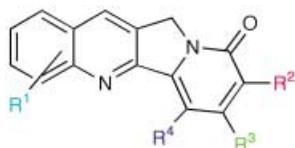
**Unter milden Bedingungen** addiert Phenylacetylen in Gegenwart katalytischer Mengen  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  und Camphersulfonamid an aromatische Ketone. Dabei entstehen die tertiären Propargylalkohole.

Derivate in guten Ausbeuten und mit bis zu 97% ee. So werden hoch enantioselektive katalytische Additionen von Dialkylzinkreagentien an einfache Ketone möglich.

### Enantioselektive Alkylierungen

G. Lu, X. Li, X. Jia, W. L. Chan,  
A. S. C. Chan\* ————— 5211–5212

Enantioselective Alkylation of Aromatic Ketones Catalyzed by Chiral Camphorsulfonamide Ligands



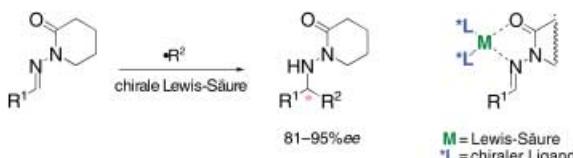
Einen allgemeinen Weg zu Oxoindolizinochinolinen wie Nothapodytin A, Map-

pincin, Camptothecin und einigen Chemotherapeutika zeigt die Synthese des antiviralen Naturstoffs Mappicinketon auf ( $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{COC}_2\text{H}_5$ ). Eine Vielzahl neuer Camptothecinoide sollte nun einfach für biologische Tests erhältlich sein.

### Synthese von Chinolinalkaloiden

G. B. Raolji, S. Garçon, A. E. Greene,\*  
A. Kanazawa\* ————— 5213–5215

A Modular Approach to Oxoindolizino Quinolines: Efficient Synthesis of Mappicine Ketone (Nothapodytine B)



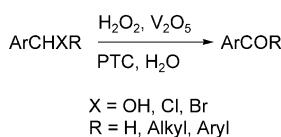
**Radikale Vorgehensweise:** In Gegenwart eines chiralen  $\text{Cu}^{II}$ -Bisoxazolin-Komplexes verläuft die Addition von Alkyradikalen ( $\cdot\text{R}^2$ ) an achirale *N*-Acylhydrazone mit hohen Enantioselektivitäten (siehe

Schema). Die Beteiligung des Katalysators in diesen ersten katalytischen asymmetrischen Radikaladditionen an  $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen konnte nachgewiesen werden.

### Radikaladditionen an $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen

G. K. Friestad,\* Y. Shen,  
E. L. Ruggles ————— 5215–5217

Enantioselective Radical Addition to *N*-Acyl Hydrazones Mediated by Chiral Lewis Acids



**Doppelrolle:** Oxodiperoxovanadat ( $\text{VO(O}_2)_2^-$ ) reagiert unter sauren Bedingungen als Nucleophil und als Oxidationsmittel für Benzylalkohole und -halogenide. Diese werden mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Wasser mit  $\text{VO(O}_2)_2^-$  als Katalysator in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators (PTC) zu aromatischen Aldehyden und Ketonen umgesetzt (siehe Schema).

### Grüne Chemie

C. Li,\* P. Zheng, J. Li, H. Zhang, Y. Cui,  
Q. Shao, X. Ji, J. Zhang, P. Zhao,  
Y. Xu ————— 5217–5220

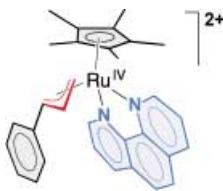
The Dual Roles of Oxodiperoxovanadate Both as a Nucleophile and an Oxidant in the Green Oxidation of Benzyl Alcohols or Benzyl Halides to Aldehydes and Ketones

## Regioselektive allylische Substitution

M. D. Mbaye, B. Demerseman,\*  
J.-L. Renaud, L. Toupet,  
C. Bruneau\* **5220–5222**

[Cp\*(η<sup>2</sup>-bipy)(MeCN)Ru<sup>II</sup>][PF<sub>6</sub>] Catalysts for Regioselective Allylic Substitution and Characterization of Dicationic [Cp\*(η<sup>2</sup>-bipy)(η<sup>3</sup>-allyl)Ru<sup>IV</sup>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> Intermediates

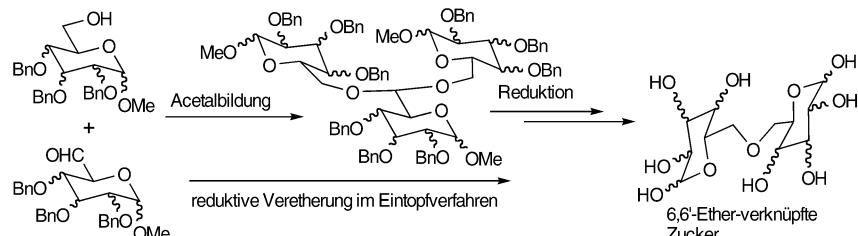
Ausgehend von 2,2'-Bipyridinderivaten als Liganden für (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ru<sup>II</sup>-Komplexe wurden neue diktatorische Ru<sup>IV</sup>-Allyl-Komplexe (Beispiel siehe Bild) und hoch effiziente Katalysatoren für die regioselektive Allylierung mit unsymmetrischen Allylkohlensäureestern hergestellt.



## Dipyranose-Ether

H. Takahashi, T. Fukuda, H. Mitsuzuka,  
R. Namme, H. Miyamoto, Y. Ohkura,  
S. Ikegami\* **5223–5225**

Development of a Novel Sugar Linkage:  
6,6'-Ether-Connected Sugars



**Ungewöhnliche Zuckerdimere – 6,6'-Ether-verknüpfte Pyranosen** – werden durch Acetalbildung und Reduktion im Eintopfverfahren erhalten (siehe Schema). Untersuchungen zu Struktur-Wirkungs-

Beziehungen dieser Verbindungen legen nahe, dass der aus *Acrocomia mexicana* isolierte, hypoglycämisch wirkende Naturstoff Coyolosa eine andere Struktur hat, als bisher vermutet.

## Katalytische Methanoloxidation

H. Liu, N. Bayat, E. Iglesia\* **5226–5229**

Site Titration with Organic Bases During Catalysis: Selectivity Modifier and Structural Probe in Methanol Oxidation on Keggin Clusters

**Die selektive und permanente Titration** von Protonen mit organischen Basen (2,6-Di-*tert*-butylpyridin oder Pyridin) liefert ein genaues Maß für die Dispersion von Keggin-Strukturen während der katalytischen Oxidation von Methanol. Die Titration ermöglicht die systematische Steue-

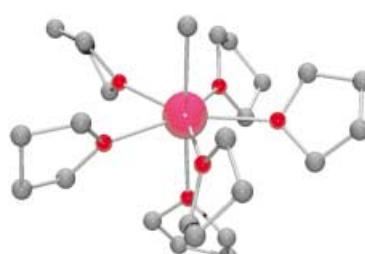
lung der Redox- und Säureeigenschaften von Keggin-Clustern der Form H<sub>3+</sub><sub>n</sub>PV<sub>n</sub>Mo<sub>12-n</sub>O<sub>40</sub> (*n*=0–4) und hat eine außergewöhnliche Selektivität bezüglich der Bildung von Dimethoxymethan (>80%) sowie hohe Ausbeuten zur Folge.



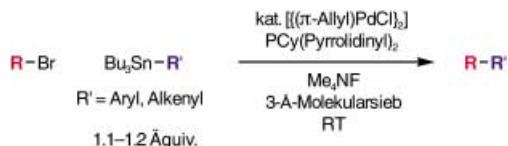
## Effiziente Ethylenpolymerisation

S. Arndt, T. P. Spaniol,  
J. Okuda\* **5229–5233**

Homogeneous Ethylene-Polymerization Catalysts Based on Alkyl Cations of the Rare-Earth Metals: Are Dicationic Mono(alkyl) Complexes the Active Species?



**Leicht zugängliche Tris(alkyl)-Komplexe** von Seltenerdmetallen, [Ln(CH<sub>2</sub>Si-Me<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(thf)<sub>2</sub>], katalysieren nach Aktivierung mit [NMe<sub>2</sub>HPh][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] in Gegenwart von AliBu<sub>3</sub> die homogene Ethylenpolymerisation. Modellreaktionen zufolge wird das Bis(alkyl)yttrium-Monokation in das Mono(alkyl)-Dikation umgewandelt (siehe Strukturbild), das offenbar die aktive Spezies in der Polymerisation ist.



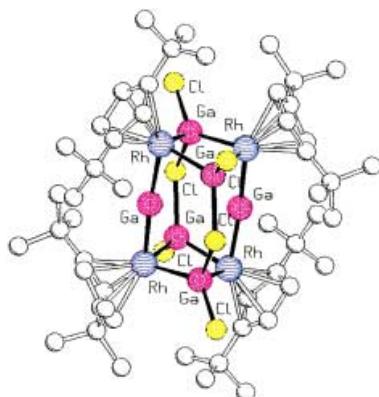
**Alkyldiaminophosphane** ( $\text{PR}(\text{NR}'_2)_2$ ) sind eine neue Ligandenklasse für Pd-katalysierte Kreuzkupplungen von Alkylhalogeniden (siehe Schema), die in Stille-Kupplungen von Alkylbromiden sowohl mit Vinyl- als auch mit Arylstannanen

vielseitiger als Trialkylphosphane sind. Darüber hinaus gelingt mit dem Pd/ $\text{PR}(\text{NR}'_2)_2$ -Katalysatorsystem erstmals die Stille-Kupplung einfacher Alkyliodide mit  $\beta$ -Wasserstoffatomen.

## Stille-Kupplungen

H. Tang, K. Menzel,  
G. C. Fu\* **5233 – 5236**

Ligands for Palladium-Catalyzed Cross-Couplings of Alkyl Halides: Use of an Alkyl Diaminophosphane Expands the Scope of the Stille Reaction



**Als mildes Reduktionsmittel** wirkt elementares Gallium auf Übergangsmetall-Halogen-Verbindungen: Bei der Reaktion von Ga mit  $[\{\text{Cp}''\text{RhCl}_2\}]$  ( $\text{Cp}'' = \eta^5\text{-1,3-}t\text{Bu}_2\text{C}_5\text{H}_3$ ) konnten Cluster mit  $\text{GaCl}$ -Liganden und erstmals auch mit zweifachkoordinierten Galliumatomen in einer Mehrzentren-Mehrfachbindung zwischen zwei Rhodiumzentren erhalten werden (siehe Bild).

## Niedervalente Gallium-Liganden

M. Scheer,\* M. Kaupp,\* A. V. Virovets,  
S. N. Konchenko\* **5237 – 5240**

Elementares Gallium als Quelle für niedervalente Gallium-Liganden in neuartigen Ga-Rh-Clustern



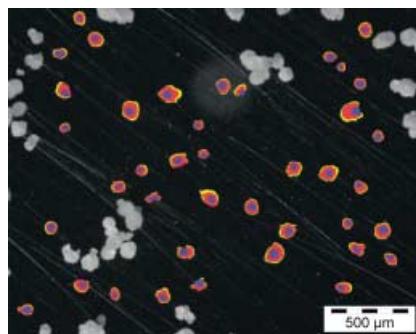
**Aktiviert wird Kohlendioxid** bei thermischen Bedingungen durch die Imidazol- und Pyridinkomplexe  $[\text{L}_n\text{ZnOH}]^+$  ( $n=1,2$ ).

Dies ergab die Kombination massenspektrometrischer Experimente mit  ${}^{18}\text{O}$ -Markierungen. Diese Gasphasenreaktionen (siehe Schema) sind einfache Modelle für die Funktion des aktiven Zentrums der Carboanhydrase.

## Kohlendioxidaktivierung

D. Schröder,\* H. Schwarz, S. Schenk,  
E. Anders **5241 – 5244**

Eine Gasphasenreaktion als funktionales Modell der Aktivierung von Kohlendioxid durch die Carboanhydrase



**Das Wachstum vieler einzelner Katalysatorpartikel** kann mithilfe der Videomikroskopie simultan bis hin zum Polymerkorn beobachtet und kinetisch erfasst werden. Exemplarisch wird die Gasphasenethylenpolymerisation von 40 Partikeln in einem Fensterautoklaven mit automatisierter Bildbearbeitung verfolgt. Das Bild zeigt eine Überlagerung dreier Polymerisationsstadien nach 0 (blau), 60 (rot) und 180 Minuten (gelb).

## Kinetik der Olefinpolymerisation

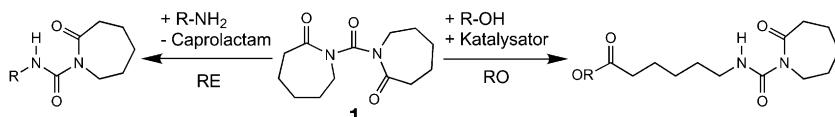
S. Knoke, D. Ferrari, B. Tesche,  
G. Fink\* **5244 – 5248**

Mikrokinetische videomikroskopische Analyse der Olefinpolymerisation durch trägerfixierte Metallocene

## Blockierte Isocyanatäquivalente

S. Maier, T. Loontjens, B. Scholtens,  
R. Mülhaupt\* **5248 – 5252**

Carbonylbiscaprolactam (CBC) – ein viel-seitiges Reagens für die organische Synthese und die isocyanatfreie Urethanchemie



Mit Aminen und Alkoholen reagiert Carbonylbiscaprolactam (CBC, 1) entweder nach dem Ringabspaltungs(RE)- oder nach dem Ringöffnungs(RO)-Pfad. Hohe Umsätze und gute Selektivitäten können

durch den Einsatz verschiedener Hydroxy- und Aminoverbindungen, Katalysatorzusätze und Temperaturen sowie die Variation des Verhältnisses 1/Nucleophil erzielt werden.



Die so markierten Zuschriften sind nach Ansicht zweier Gutachter „very important papers“.



Die so markierten Zuschriften wurden wegen besonders hoher Aktualität oder extremer Konkurrenzsituation beschleunigt publiziert.

## Wer? Was? Wo?

### Produkt- und Lieferantenverzeichnis

Sie können Ihren Firmeneintrag im „Wer? Was? Wo?“ der Zeitschrift *Angewandte Chemie* in jeder Ausgabe starten.

Nähere Informationen senden wir Ihnen auf Wunsch gerne zu.

**Wiley-VCH Verlag – Anzeigenabteilung**

Tel.: 0 62 01 - 60 65 65

Fax: 0 62 01 - 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

## Service

**Stichwortregister** **5254**

**Autorenregister** **5255**

**Bezugsquellen** **A81 – A84**

**Stellenanzeigen** **A85**

**Vorschau** **5257**