

Angewandte EarlyView®

Die folgenden Artikel sind bisher nur online (in Wiley InterScience) verfügbar, und zwar unter 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

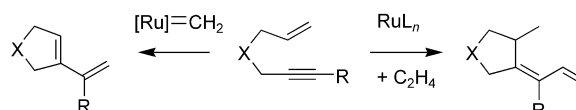
rezensiert von Lars-Oliver Essen

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

Ruthenacyclen 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 = CR₂, 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

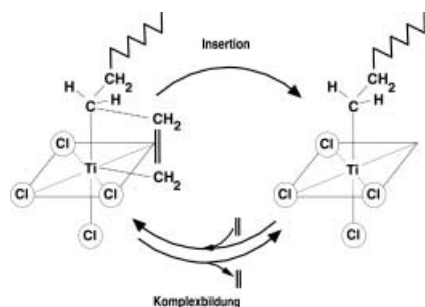
Mischkatalysatoren bekannten Komponenten. Geschildert wird die Geschichte einer Entdeckung, die zum einen dem Zufall, zum anderen aber einer akribischen Analyse auch scheinbar gescheiterter Experimente zu verdanken ist.

Aufsätze

50 Jahre Ziegler-Katalysatoren

L. L. Böhm* _____ 5162 – 5183

Die Ethylenpolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren 50 Jahre nach der Entdeckung



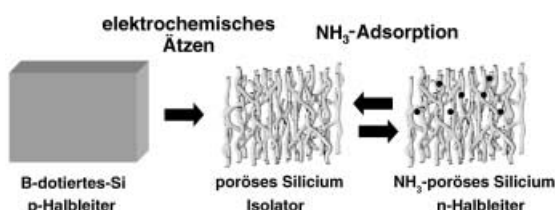
Zum Jubiläum: Die katalytische Ethylenpolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren (siehe Schema) stellt sich heute, 50 Jahre nach ihrer Entdeckung, als ein modernes großtechnisches Verfahren dar. Basierend auf leistungsfähigen Katalysatoren und einem breiten Prozesswissen lassen sich Produkte mit ausgezeichneten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

Zuschriften

Elektronische Übergänge in Silicium


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

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



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 NH₃-Adsorption bis zu einem kritischen Wert, an dem ein reversibler Isolator-Metall-Übergang erfolgt.



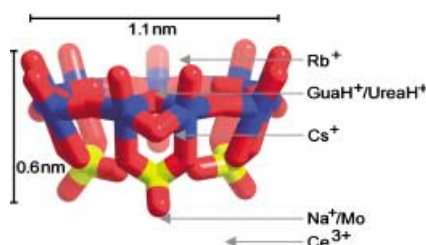
Dünne CdSe-Schichten („Quantenschalen“) wurden epitaktisch auf CdS-Nanokristalltemplaten gezüchtet. Ihre optischen Eigenschaften werden trotz unterschiedlicher Bandlücken und Templatgrößen fast ausschließlich von der Schalendicke bestimmt. Durch Variieren der

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

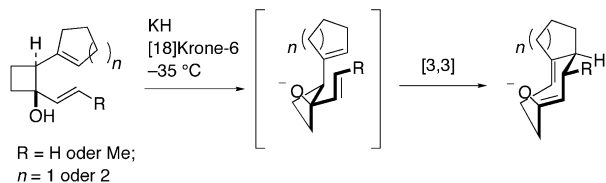
A. Müller,* S. K. Das, S. Talismanov,
S. Roy, E. Beckmann, H. Bögge,
M. Schmidtman, A. Merca, A. Berkle,
L. Allouche, Y. Zhou,
L. Zhang _____ 5193 – 5198

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-Dialkenylcyclobutanol



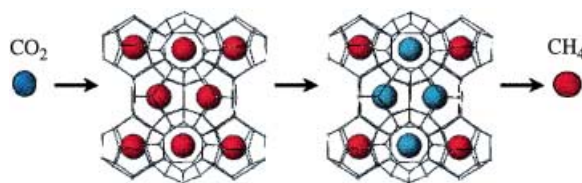
Ein **konzertierter Mechanismus** mit einem Übergangszustand in Sesselkonformation (siehe Schema) sorgt dafür, dass die Enantiomerenreinheit bei der anionischen Oxy-Cope-Umlagerung sterisch befrachteter *trans*-1,2-Dialkenylcyclobutanol

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

CH₄ 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



CO₂ verdrängt CH₄: NMR-spektroskopische Analysen und kinetische Untersuchungen zeigen, dass CO₂ gasförmiges CH₄ 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 α -Arylation of Nitriles with Aryl Chlorides



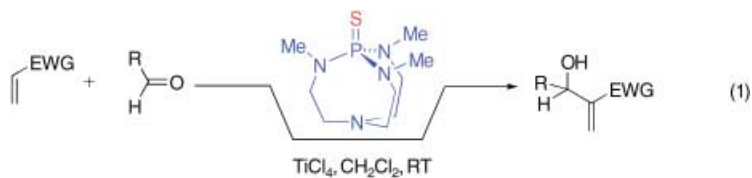
Lange galt es als Herausforderung, eine generelle Methode für die α -Arylierung von Nitrilen zu entwickeln. Palladiumkomplexe des sterisch anspruchsvollen und elektronenreichen bicyclischen

Liganden P(iBuNCH₂CH₂)₃N sind die richtigen Katalysatoren für diese Umsetzung, die mit einer großen Bandbreite von Chloraromaten gelingt (siehe Schema).

Baylis-Hillman-Reaktion

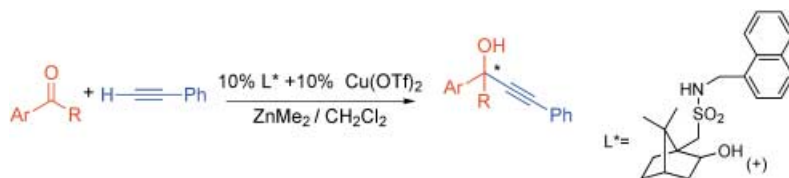
J. You, J. Xu, J. G. Verkade* — 5208 – 5210

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



Eine Schlüsselrolle für Schwefel und die Möglichkeit von Brückenkopf-N_{ax}→P-Wechselwirkungen werden als Erklärung für den beeindruckenden Einfluss des Cokatalysators (in Farbe) auf die TiCl₄-vermittelte Baylis-Hillman-Reaktion

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



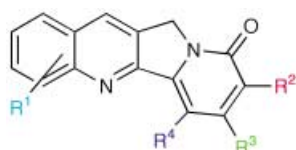
Unter milden Bedingungen addiert Phenylacetylen in Gegenwart katalytischer Mengen $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ und Camphorsulfonamid an aromatische Ketone. Dabei entstehen die tertiären Propargylalkohol-

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

Enantioselective Alkinylierungen

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

Enantioselective Alkynylation of Aromatic Ketones Catalyzed by Chiral Camphorsulfonamide Ligands



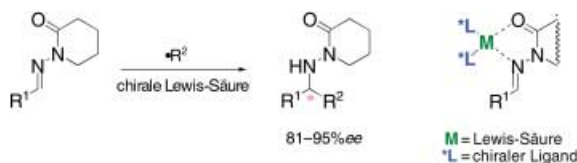
Einen allgemeinen Weg zu Oxindolizinochinolinen wie Nothapodytin A, Map-

picin, 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 Oxindolizinoquinolines: Efficient Synthesis of Mappicine Ketone (Nothapodytine B)



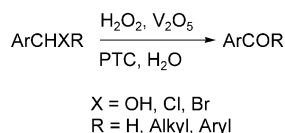
Radikale Vorgehensweise: In Gegenwart eines chiralen Cu^{II} -Bisoxazolin-Komplexes verläuft die Addition von Alkylradikalen (R^2) an achirale N-Acylhydrazone mit hohen Enantioselectivitäten (siehe

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 ($\text{VO}(\text{O}_2)_2^-$) reagiert unter sauren Bedingungen als Nucleophil und als Oxidationsmittel für Benzylalkohole und -halogenide. Diese werden mit H_2O_2 in Wasser mit $\text{VO}(\text{O}_2)_2^-$ 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

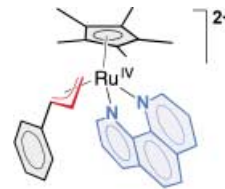
The Dual Roles of Oxodiperoxovanadate Both as a Nucleophile and an Oxidant in the Green Oxidation of Benzyl Alcohols or Benzyl Halides to Aldehydes and Ketones

Regioselektive allylische Substitution

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

[Cp*(η^2 -bipy)(MeCN)Ru^{II}][PF₆]
Catalysts for Regioselective Allylic Substitution and
Characterization of Dicationic [Cp*-(η^2 -bipy)(η^3 -allyl)Ru^{IV}][PF₆]₂ Intermediates

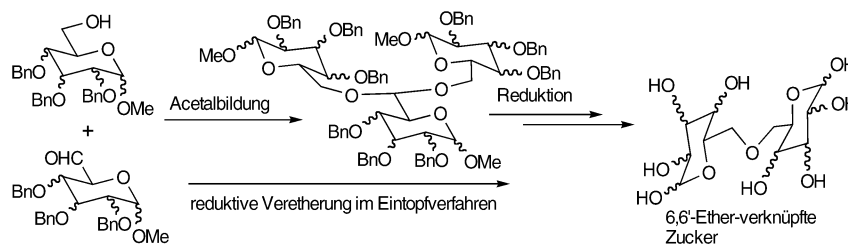
Ausgehend von 2,2'-Bipyridinderivaten als
Liganden für (C₅Me₅)Ru^{II}-Komplexe
wurden neue dikationische Ru^{IV}-Allyl-
Komplexe (Beispiel siehe Bild) und hoch
effiziente Katalysatoren für die regiose-
lektive Allylierung mit unsymmetrischen
Allylkohlensäureestern hergestellt.



Dipyrano-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 Methanoxidation

H. Liu, N. Bayat, E. Iglesias* 5226 – 5229

Site Titration with Organic Bases During
Catalysis: Selectivity Modifier and Struc-
tural 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 katalyti-
schen Oxidation von Methanol. Die Titra-
tion ermöglicht die systematische Steue-

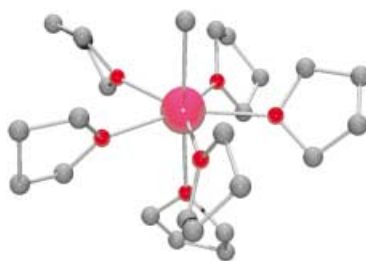
rung der Redox- und Säureeigenschaften
von Keggin-Clustern der Form
H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O₄₀ (n=0–4) und hat eine
außergewöhnliche Selektivität bezüglich
der Bildung von Dimethoxymethan
(> 80 %) sowie hohe Ausbeuten zur Folge.



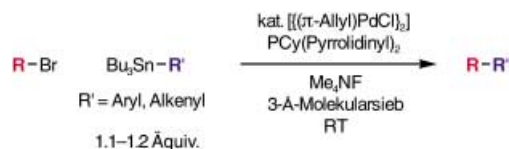
Effiziente Ethylenpolymerisation

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(CH₂Si-
Me₃)₃(thf)₂], katalysieren nach Aktivie-
rung mit [NMe₂HPh][B(C₆F₅)₄] in Gegen-
wart von Al*i*Bu₃ die homogene Ethylen-
polymerisation. 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.



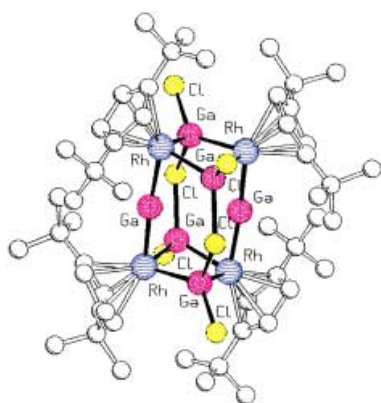
Alkyldiaminophosphane ($\text{PR}(\text{NR}'_2)_2$) sind eine neue Ligandenklasse für Pd-katalysierte Kreuzkupplungen von Alkylhalogeniden (siehe Schema), die in Stille-Kupplungen von Alkylbromiden sowohl mit Vinyl- als auch mit Arylstannanen

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

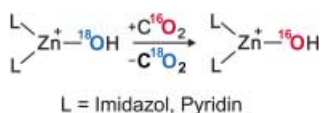


Als mildes Reduktionsmittel wirkt elementares Gallium auf Übergangsmetall-Halogen-Verbindungen: Bei der Reaktion von Ga mit $[\{\text{Cp}''\text{RhCl}_2\}_2]$ ($\text{Cp}'' = \eta^5\text{-1,3-}\text{tBu}_2\text{C}_5\text{H}_3$) konnten Cluster mit GaCl-Liganden und erstmals auch mit zweifach-koordinierten 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



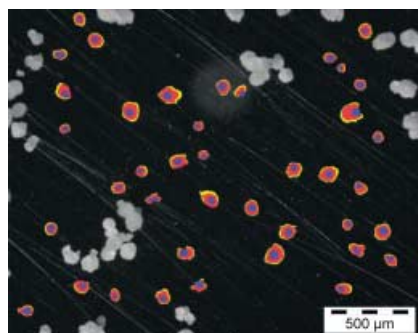
Aktiviert wird Kohlendioxid bei thermischen Bedingungen durch die Imidazol- und Pyridinkomplexe $[\text{L}_n\text{ZnOH}]^+$ ($n = 1, 2$).

Dies ergab die Kombination massenspektrometrischer Experimente mit ^{18}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

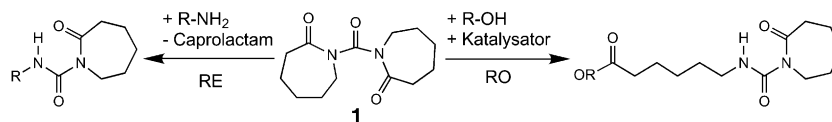
S. Knoke, D. Ferrari, B. Tesche,
G. Fink* 5244 – 5248

Mikrokinetische videomikroskopische Analyse der Olefinpolymerisation durch trägerfixierte Metallocene

Blockierte Isocyanatäquivalente

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

Carbonylbiscaprolactam (CBC) – ein vielseitiges Reagens für die organische Synthese und die isocyanatfreie Urethanchemie



Mit Aminen und Alkoholen reagiert Carbonylbiscaprolactam (CBC, **1**) entweder nach dem Ringabsplattungs (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