

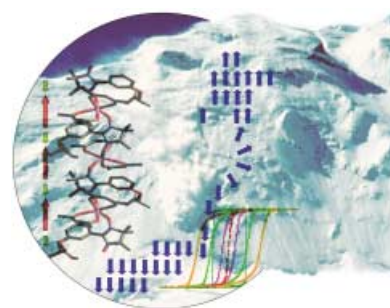
# ANGEWANDTE CHEMIE

Herausgegeben  
von der Gesellschaft  
Deutscher Chemiker

**2002**  
**114/4**  
Seite 545–688

## TITELBILD

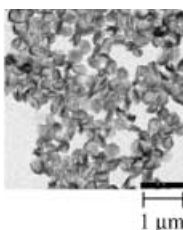
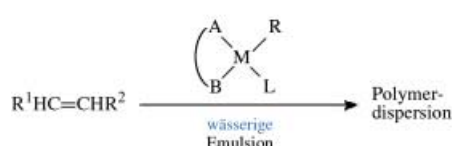
Das Titelbild zeigt vor dem Hintergrund einer Schneelawine am Nordhang des Mount Everest die Struktur einer enantiomerenreinen ferromagnetischen Verbindung. Diese zeichnet sich durch ein ungewöhnliches Verhalten aus, das am besten als „magnetische Lawine“ beschrieben wird. Der chirale Komplex aus  $[\text{Mn}(\text{hfac})_2]$  ( $S = \frac{1}{2}$ ; rote Pfeile) und einem enantiomerenreinen Nitronylnitroxidliganden ( $S = \frac{1}{2}$ ; grüne Pfeile) liegt als ein Koordinationspolymer vor (hfac = Hexafluoracetylacetonat). Die Polymerketten sind ferrimagnetisch, da die antiferromagnetisch gekoppelten Spins von Ligand und Metallzentrum sich nicht gegenseitig kompensieren, wie durch die blauen Pfeile angedeutet wird. Unterhalb von 3 K erfolgt magnetische Ordnung, und die Hystereseschleife wird breiter; unterhalb von 0.13 K allerdings wird die Hystereseschleife schmaler (grüne Kurve) als bei 0.3 K (orangefarbene Kurve). Die Erklärung: Bei einem bestimmten Wert des angelegten Magnetfeldes klappen einige Spins abrupt um, wodurch Energie freigesetzt wird. Durch die lokale Erwärmung wird das Umklappen benachbarter Spins induziert, was wiederum mehr Wärme erzeugt und so fort; dieser Prozess führt schließlich zu einer „magnetischen Lawine“. Mehr dazu erfahren Sie in der Zuschrift von Luneau und Veciana et al. auf S. 606 ff. (Das Bild der Schneelawine wurde freundlicherweise von Albert Castellet zur Verfügung gestellt. Die Autoren bedanken sich bei Pere Oller, Institut Cartogràfic de Catalunya.)



## AUFSATZ

Inhalt

**Wasser – ein außerordentlich attraktives, umweltfreundliches Reaktionsmedium,** insbesondere für Polymerisationen: Während radikalische Verfahren etabliert sind, wurden im Bereich wässriger katalytischer Polymerisationen erst in jüngster Zeit deutliche Fortschritte erzielt, und unterschiedlichste olefinische Monomere können umgesetzt werden, z. B. zu wässrigen Polymerlatices.



S. Mecking,\* A. Held,  
F. M. Bauers ..... 564–582

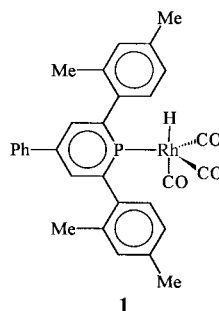
Katalytische Olefinpolymerisation in  
wässrigen Systemen

**Stichwörter:** Homogene Katalyse •  
Kolloide • Polymerisationen •  
Polymerlatex • Wasserchemie

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 544–561

**Moleküle mit niederkoordinierten Phosphoratomen** waren drei Jahrzehnte lang eine Domäne der Grundlagenforschung. Sie wurden dort zum einen als Synthesebausteine in der elementorganischen Chemie und zum anderen als Liganden in der Komplexchemie intensiv untersucht. Komplexe mit Phosphabenzol- und Phospholylliganden sind in den letzten Jahren als leistungsfähige Katalysatorkomponenten in Erscheinung getreten; so ist **1** ein effizienter Katalysator bei der Hydroformylierung. Weitere Anwendungen derartiger Komplexe für C-C-Kupplungen, Polymerisationen und asymmetrische Synthesen werden besprochen.

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 563–572



L. Weber\* ..... 583–592

Phosphorheterocyclen: von Laborkuriositäten zu Liganden in hocheffizienten Katalysatoren

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse • Homogene Katalyse • Hydroformylierungen • Phosphorheterocyclen • P-Liganden

## HIGHLIGHT

**Mehr als 200 Jahre nach der Entdeckung** des Elements Sauerstoff weisen neue experimentelle Befunde sowohl bei sehr hohen als auch sehr niedrigen Drücken auf die Existenz von Tetrasauerstoff, O<sub>4</sub>, als eine mögliche neue Modifikation hin.

O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>4</sub>, ... O<sub>n</sub>?

D. Schröder\* ..... 593–594

Neues vom Sauerstoff

**Stichwörter:** Allotropie • Atmosphärenchemie • Massenspektrometrie • Sauerstoff

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 573–574

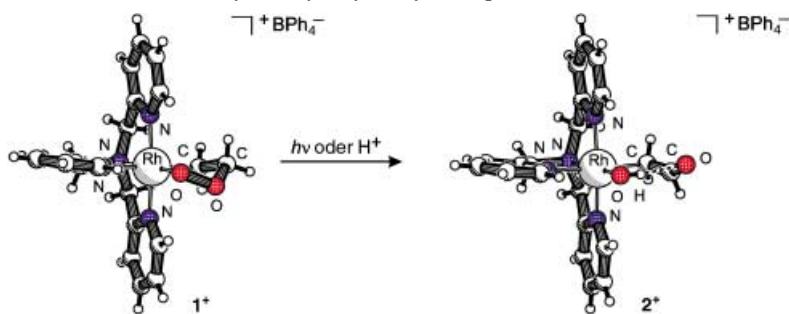
## VIPs

Die folgenden Zuschriften sind nach Ansicht zweier Gutachter „Very Important Papers“. Sie werden in naher Zukunft publiziert (die mit ♦ markierten schon im nächsten Heft). Kurze Zusammenfassungen dieser Beiträge können auf der Homepage der *Angewandten Chemie* unter der Adresse „<http://www.angewandte.de>“ abgerufen werden.

A Nanoporous Metal-Organic Framework Based on Bulky Phosphane Ligands	X. Xu, M. Nieuwenhuyzen, S. L. James*	♦
Callipeltoside A: Assignment of Its Absolute and Relative Configuration by Total Synthesis	B. M. Trost,* O. Dirat, J. L. Gunzner	♦
A New Catalyst for the Selective Oxidation of Butane and Propane	M. E. Davis*, C. J. Dillon, J. H. Holles, J. Labinger	♦
Surface Structure and Crystal Growth in Zeolite Beta C	B. Slater,* R. A. Catlow, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, M. A. Camblor	



**Statt der direkten Reaktion zu einem Metall-Oxo-Komplex** und Acetaldehyd oder Ethylenoxid, wie zuvor für 3-Metalla-1,2-dioxolane vorgeschlagen, wurde die Licht- oder Protonensäure-induzierte Umlagerung von 3-Rhoda-1,2-dioxolanen  $1^+$  zu Rhodium-Formylmethyl-Hydroxy-Komplexen  $2^+$  beobachtet.



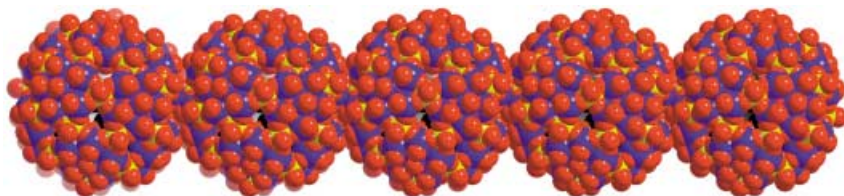
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 575–579

M. Krom, R. G. E. Coumans,  
J. M. M. Smits, A. W. Gal\* . . . . 595–599

Rearrangement of 3-Rhoda-1,2-dioxolanes to Rhodium Formylmethyl Hydroxy Complexes

**Stichwörter:** Formylmethylkomplexe • Metallacyclen • N-Liganden • Photochemie • Rhodium

**Kristall-Engineering mit Nanoobjekten?** Sphärische, strukturell wohldefinierte Riesencluster auf Molybdänoxid-Basis können zu einem kristallinen Material mit bemerkenswerten Eigenschaften funktionalisiert werden: Die diskreten Cluster werden nach Freisetzung von Kristallwasser beim Trocknen und daraus folgender Annäherung über kovalente Fe-O-Mo-Bindungen zu Ketten verknüpft (siehe Bild).



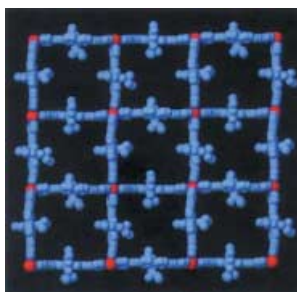
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 579–582

A. Müller,\* S. K. Das,  
M. O. Talismanova, H. Bögge,  
P. Kögerler, M. Schmidtman,  
S. S. Talismanov, M. Luban,  
E. Krickemeyer . . . . . 599–602

Paramagnetic Keplerate „Necklaces“  
Synthesized by a Novel Room-Temperature Solid-State Reaction: Controlled Linking of Metal-Oxide-Based Nanoparticles

**Stichwörter:** Composite • Magnetische Eigenschaften • Molybdän • Polyoxometallate • Supramolekulare Chemie

**Die Größe des freien Raums** in den ersten chiralen Quadratgitter-Koordinationspolymeren ohne Durchdringungsstruktur (siehe Bild) lässt sich über die Größe der Seitenketten des Liganden 9,9-Bis[(S)-2-methylbutyl]-2,7-bis(4-pyridylethynyl)-fluoren einstellen. Die großen Kanäle und die Chiralität der Verbindungen, die aus dem chiralen *N,N'*-Bipyridin-artigen Liganden auf Fluorenbasis und einem  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Salz erhalten wurden, lassen auf Anwendungen in der enantiomerelektiven molekularen Erkennung hoffen.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 583–585

N. G. Pschirer, D. M. Ciurtin,  
M. D. Smith, U. H. F. Bunz,\*  
H.-C. zur Loye\* . . . . . 603–605

Noninterpenetrating Square-Grid Coordination Polymers With Dimension of  $25 \times 25 \text{ \AA}^2$  Prepared by Using *N,N'*-Type Ligands: The First Chiral Square-Grid Coordination Polymer

**Stichwörter:** Chiralität • Koordinationspolymere • Kupfer • Quadratische Gitter

**Magnetische Lawinen:** Ein chiraler, polymerer Mangan(II)-Komplex mit einem enantiomerenreinen Nitronitroxid-Liganden (siehe Struktur der Wiederholungseinheit; O rot, N grün, Mn blau) zeigt ungewöhnliches magnetisches Verhalten. Bei 3 K liegt im Festkörper magnetische Ordnung vor, unterhalb von 0.3 K jedoch wurden dynamische und Hystereseeffekte sowie das bemerkenswerte Phänomen einer „magnetischen Lawine“ beobachtet.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 586–589

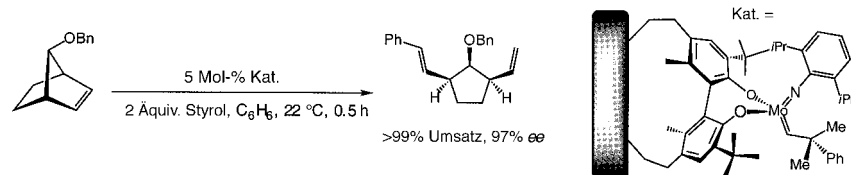
M. Minguet, D. Luneau,\* E. Lhotel,  
V. Villar, C. Paulsen, D. B. Amabilino,  
J. Veciana\* . . . . . 606–609

An Enantiopure Molecular Ferromagnet

**Stichwörter:** Chiralität • Ferromagnetismus • Magnetische Eigenschaften • Mangan • O-Liganden • Polymere



**Deutlich weniger Verunreinigungen durch toxische Metalle** als bei Verwendung nicht immobilisierter chiraler Komplexe fallen mit den ersten polymergebundenen chiralen Katalysatoren für die Olefinmetathese an. Diese ermöglichen die effiziente Synthese einer Reihe ungesättigter Carbo- und Heterocyclen in hoher Enantiomerenreinheit durch Ringöffnungs- (siehe Schema) und Ringschluss-Reaktionen.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 589–593

K. C. Hultsch, J. A. Jernelius,  
A. H. Hoveyda,\*  
R. R. Schrock\* ..... 609–613

The First Polymer-Supported and  
Recyclable Chiral Catalyst for  
Enantioselective Olefin Metathesis

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse •  
Festphasensynthesen • Immobilisierung •  
Metathese • Molybdän

**Ein doppelbrechendes Gel** entsteht bei der Polykondensation einer stark dipolaren Bis(trialkoxysilyl)-substituierten Verbindung in einem elektrischen Feld. Die Doppelbrechung ist ein Beleg für anisotrope Ordnung im Mikrometerbereich. Das Bild zeigt eine Aufnahme des Gels unter dem Polarisationsmikroskop.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 594–596

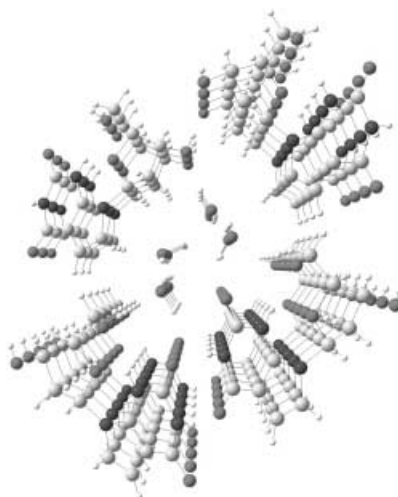
G. Cerveau, R. J. P. Corriu,\* E. Framery,  
S. Ghosh, M. Nobili ..... 614–616

Nonrelaxable Anisotropic Organization  
of Organic–Inorganic Hybrid Materials  
Induced by an Electric Field

**Stichwörter:** Doppelbrechung • Gele •  
Organisch-anorganische  
Hybridverbindungen •  
Selbstorganisation • Sol-Gel-Prozesse



**Supramolekulare tetramere Aggregat** aus vier Molekülen 7-Desaza-2'-desoxyxanthosin werden durch unkonventionelle C-H...O-Wasserstoffbrücken stabilisiert. Im Kristall bilden sich durch Stapelung der Tetramere Nanoröhren (siehe Bild), in deren Innern sich – ebenfalls gestapelte – H<sub>2</sub>O-Moleküle befinden.



*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 603–605

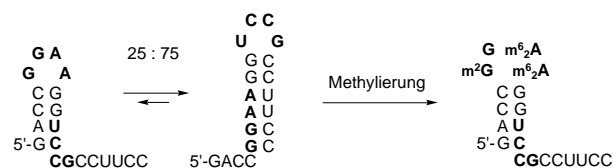
F. Seela,\* T. Wiglenda, H. Rosemeyer,  
H. Eickmeier, H. Reuter\* .... 617–619

7-Desaza-2'-desoxyxanthosin-Dihydrat  
bildet H<sub>2</sub>O-haltige Nanoröhren mit  
C-H...O-Wasserstoffbrücken

**Stichwörter:** Nanoröhren • Nucleoside •  
Oligonucleotide •  
Stickstoffheterocyclen •  
Wasserstoffbrücken



**Eine Sequenz – zwei Konformationen!** Für eine Reihe von RNA-Oligonucleotiden konnte die Koexistenz unterschiedlicher Konformere eindeutig nachgewiesen werden. Das monomolekulare Konformationsgleichgewicht wird durch Methylierung der Nucleobasen signifikant verschoben, wobei das Methylierungsmuster der hier untersuchten Sequenzen jenem der natürlich vorkommenden Helix 45 am 3'-Ende der rRNA in der kleinen ribosomalen Untereinheit entspricht.



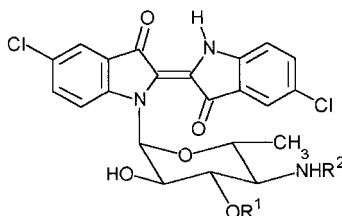
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 605–609

C. Höbartner, M.-O. Ebert, B. Jaun,  
R. Micura\* ..... 619–623

RNA-Konformationsgleichgewichte und  
der Einfluss der Methylierung von  
Nucleobasen auf die Gleichgewichtslage

**Stichwörter:** Konformationsanalyse •  
Nucleoside • Oligonucleotide •  
RNA-Konformationsgleichgewichte •  
RNA-Strukturen

**Himmelblaue Akashine** (siehe Bild) sind die ersten aus einem terrestrischen Streptomyceten isolierten natürlichen Derivate von 5,5'-Dichlorindigo und die ersten Indigoglycoside überhaupt.



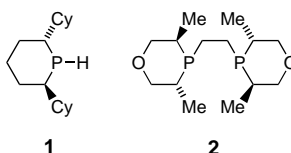
R. P. Maskey, I. Grün-Wollny,  
H. H. Fiebig, H. Laatsch\* ..... 623–625

Akashine A, B und C: Neuartige chlorierte Indigoglycoside aus *Streptomyces* sp. GW 48/1497

**Stichwörter:** Glycoside • Indigo •  
Naturstoffe • Tumortheraeutika

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 597–599

**Naheliegend aber dennoch unbekannt** in der asymmetrischen Katalyse waren bisher sowohl chirale Sechsringsphosphane als auch sekundäre Phosphane. Erstmals wurden nun Oxaphosphinane als Beispiele für solche Liganden hergestellt und in asymmetrischen Hydrierungen erprobt. Mit dem einzähligen Oxaphosphinan **1** konnten z. B. für Itaconsäure als Substrat 96% *ee* und mit dem Chelatliganden **2** für 2-Acetamidoacrylsäure als Substrat 97,5% *ee* erreicht werden.



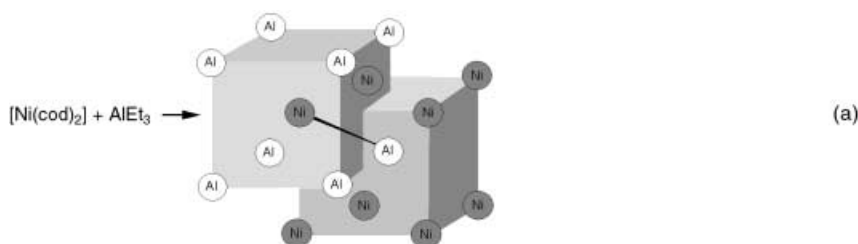
M. Ostermeier, J. Prieß,  
G. Helmchen\* ..... 625–628

Ein- und zweizählige Phosphinane – neue chirale Liganden und ihr Einsatz in der katalytischen asymmetrischen Hydrierung

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse •  
Chelatliganden • Hydrierungen •  
Phosphanliganden • P-Liganden

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 612–614

**Ein hochfeines Pulver** aus  $\beta$ -Nickelaluminid NiAl erhält man durch Umsetzung von  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  (cod = Cycloocta-1,5-dien) mit  $\text{AlEt}_3$  in Toluol bei Raumtemperatur und 5–10 MPa  $\text{H}_2$ -Druck sowie anschließendes Abdestillieren des Lösungsmittels, Nachhydrieren (0,1–5 MPa) und Tempern (200°C) [Gl. (a)]. Diese neuartige, nasschemische Synthesemethode für Aluminide lässt sich auf  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ( $\alpha$ -Nickelaluminid) und ternäre Aluminidpulver wie GaNiAl, FeNiAl und CeNiAl übertragen.



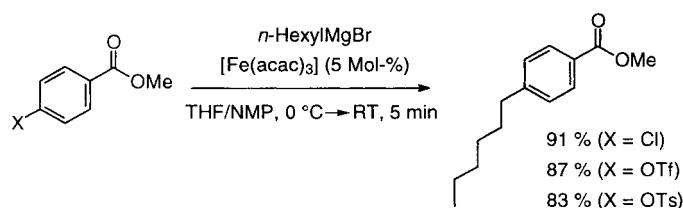
H. Bönemann,\* W. Brijoux,  
H.-W. Hofstadt, T. Ould-Ely, W. Schmidt,  
B. Waßmuth, C. Weidenthaler . 628–632

Nasschemische Synthese von  
 $\beta$ -Nickelaluminid NiAl

**Stichwörter:** Aluminium •  
Festkörperstrukturen • Intermetallische  
Phasen • Metall-Metall-  
Wechselwirkungen • Nickel

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 599–603

**Arylchloride sind bessere Substrate** als die entsprechenden Bromide oder Iodide bei der hier vorgestellten Kreuzkupplung mit Alkyl-Grignard-Reagentien, die durch Eisensalze katalysiert wird (siehe Schema); sogar Aryltosylate werden effizient umgesetzt. Dies lässt sich auf einen neuartigen Katalysekreislauf zurückführen, bei dem vermutlich Komplexe mit formal negativer Oxidationsstufe am Eisenzentrum (wahrscheinlich  $\text{Fe}^{-\text{II}}$ ) beteiligt sind.



A. Fürstner,\* A. Leitner ..... 632–635

Eisenkatalysierte Kreuzkupplungen von  
Alkyl-Grignard-Verbindungen mit  
Arylchloriden, -tosylaten und -triflaten

**Stichwörter:** Eisen • Grignard-  
Reagentien • Kreuzkupplungen •  
Magnesium • Metallorganische  
Verbindungen

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 609–612

**Komplementäre Stränge und Redox-Intercalatoren** können sich an Siliciumhalbleiteroberflächen, die durch kovalente Anknüpfung von DNA modifiziert sind, zu nanometergroßen Gebilden anordnen (siehe schematische Darstellung); an der Elektrodenoberfläche kann Ladungstransfer erfolgen.



A. R. Pike, L. H. Lie, R. A. Eagling, L. C. Ryder, S. N. Patole, B. A. Connolly, B. R. Horrocks, A. Houlton\* ... 637–639

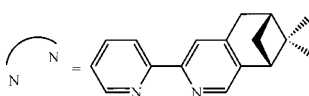
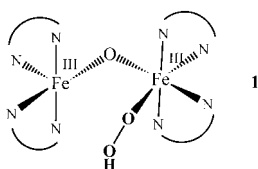
DNA On Silicon Devices: On-Chip Synthesis, Hybridization, and Charge Transfer

**Stichwörter:** DNA • Halbleiter • Ladungstransfer • Silicium

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 615–617



**Eine ungewöhnliche Spinpaarung:** Als Zwischenstufen auftretende Peroxo-Eisenkomplexe wurden mithilfe der Mößbauer- und der HF-EPR-Spektroskopie charakterisiert. Der Komplex **1** hat einen unerwarteten  $S=2$ -Grundzustand, der eine Folge der Kopplung zwischen einem  $S=5/2$ - und einem  $S=1/2$ -Eisen(III)-Ion ist.



H. Hummel, Y. Mekmouche, C. Duboc-Toia, R. Y. N. Ho, L. Que, Jr., V. Schünemann, F. Thomas, A. X. Trautwein, C. Lebrun, M. Fontecave,\* S. Ménage\* ..... 639–642

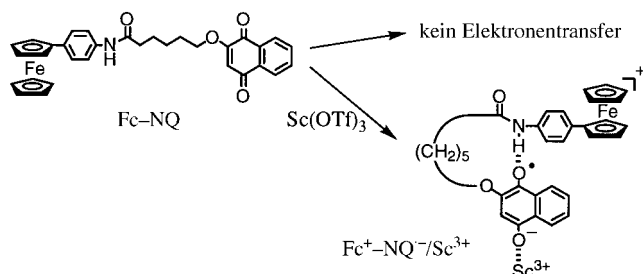
A Diferric Peroxo Complex with an Unprecedented Spin Configuration: An  $S=2$  System Arising from an  $S=5/2$ ,  $1/2$  Pair

**Stichwörter:** Eisen • EPR-Spektroskopie • Metalloenzyme • O-O-Aktivierung • Peroxoliganden

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 617–620



**Initiiert durch Metallionen:** Ein intramolekularer Elektronentransfer in einem Donor-Acceptor-System (eine Ferrocen-Naphthochinon-Dyade Fc-NQ; siehe Schema) kann durch die Zugabe von  $\text{Sc}^{3+}$ -Ionen initiiert werden. Dieser thermische Elektronentransfer, der unter anderen Bedingungen sehr unwahrscheinlich wäre, führt zu dem Radikalenionenkomples  $\text{Fc}^+-\text{NQ}^{\bullet-}/\text{Sc}^{3+}$ .



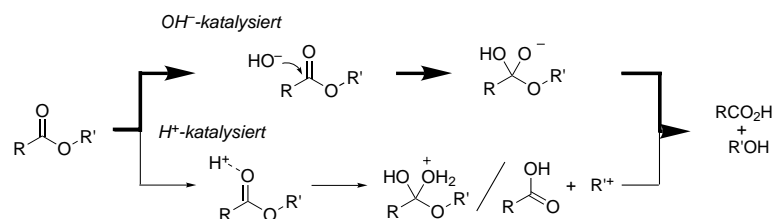
S. Fukuzumi,\* K. Okamoto, H. Imahori\* ..... 642–644

Thermal Intramolecular Electron Transfer in a Ferrocene–Naphthoquinone Linked Dyad Promoted by Metal Ions

**Stichwörter:** Elektronentransfer • EPR-Spektroskopie • Ferrocen • Reaktionskinetik • Scandium

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 620–622

**Nicht Protonen, sondern Hydroxidionen** katalysieren die Esterhydrolyse in überkritischem Wasser, sofern die Konzentration der bei der Hydrolyse entstehenden Carbonsäure gering ist (z.B. zu Beginn der Reaktion). Im Laufe der Reaktion nimmt die Carbonsäurekonzentration zu, und irgendwann wechselt der Mechanismus zu einem protonenkatalysierten (siehe Schema).



H. Oka, S. Yamago,\* J. Yoshida,\* O. Kajimoto\* ..... 645–647

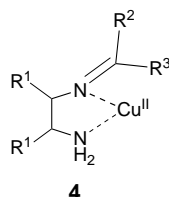
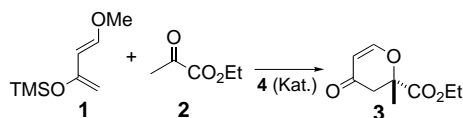
Evidence for a Hydroxide Ion Catalyzed Pathway in Ester Hydrolysis in Supercritical Water

**Stichwörter:** Ester • Hydrolysen • Reaktionskinetik • Überkritische Flüssigkeiten

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 623–625



**Allein die Reihenfolge der Zugabe** der Reaktionspartner ist entscheidend bei der Synthese einer Reihe chiral modifizierter Lewis-Säuren des Typs **4**. Diese Komplexe, die durch Kondensation von chiralen, nichtracemischen 1,2-Diaminen mit Ketonen und nachfolgende Zugabe von  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  gebildet werden, katalysieren die Cycloaddition des Danishefsky-Diens **1** an Ethylpyruvat **2** unter Bildung von **3**.



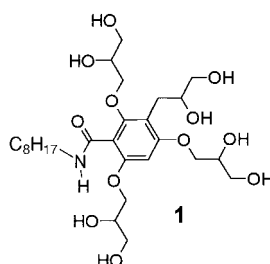
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 625–628

P. I. Dalko,\* L. Moisan,  
J. Cossy\* ..... 647–650

Modular Ligands for Asymmetric  
Synthesis: Enantioselective Catalytic  
 $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Mediated Condensation Reaction of  
Ethyl Pyruvate with Danishefsky's Diene

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse •  
Chirale Auxiliare • Cycloadditionen •  
Lewis-Säuren

**Geschlossene sphäroidische Aggregate** lipophiler Alkylketten im Inneren eines Wasserstoffbrücken-Netzwerks – das Amphiphil **1** bildet diese neue Mesophase in Abwesenheit von Wasser oder einem anderen Solvens.



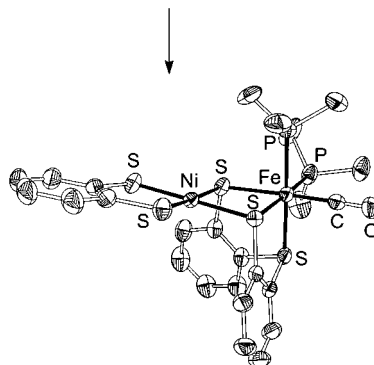
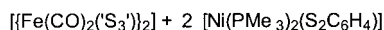
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 628–631

P. Fuchs, C. Tschierske,\* K. Raith, K. Das,  
S. Diele ..... 650–653

A Thermotropic Mesophase Comprised of  
Closed Micellar Aggregates of the  
Normal Type

**Stichwörter:** Amphiphile •  
Flüssigkristalle • Mesophasen •  
Micellen • Wasserstoffbrücken

**Vergeblich waren bisher alle Versuche**, zweikernige Komplexe mit dem charakteristischen  $[(\text{RS})_2\text{Ni}(\mu\text{-SR})_2\text{-Fe}(\text{CO})(\text{CN})_2]$ -Kern der aktiven Zentren von  $[\text{NiFe}]$ -Hydrogenasen zu erhalten. Der  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Titelkomplex ist das  $\text{PMe}_3$ -Derivat eines solchen Komplexes, dessen  $\nu(\text{CO})$ -Frequenz von  $1948\text{ cm}^{-1}$  dem Wert von  $1940\text{ cm}^{-1}$  für  $[\text{NiFe}]$ -Hydrogenase im Ni-R-Zustand entspricht.

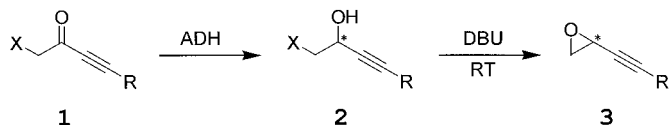


D. Sellmann,\* F. Geipel, F. Lauderbach,  
F. W. Heinemann ..... 654–656

$[(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)\text{Ni}(\mu\text{-S}_3')\text{Fe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2]$ : A  
Dinuclear  $[\text{NiFe}]$  Complex Modeling the  
 $[(\text{RS})_2\text{Ni}(\mu\text{-SR})_2\text{Fe}(\text{CO})(\text{L})_2]$  Core of  
 $[\text{NiFe}]$  Hydrogenase Centers

**Stichwörter:** Carbonylliganden • Eisen •  
Hydrogenasen • Nickel • S-Liganden

**Halogenierte Propargylalkohole** des Typs **2** wurden mit ausgezeichneter Enantioselektivität durch enzymatische Reduktion der entsprechenden Ketone **1** hergestellt. Die Synthese beider Enantiomere erfolgte mit hohen Umsatzzahlen der Katalysatoren und Cofaktoren. Die Alkohole **2** lassen sich unter milden Bedingungen weiter zu den als vielseitige Synthesebausteine verwendbaren Propargylepoxiden **3** umsetzen. X = Cl, Br; R = H, Ph, Trimethylsilyl, *tert*-Butyldimethylsilyl; ADH = Alkoholdehydrogenase; DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.



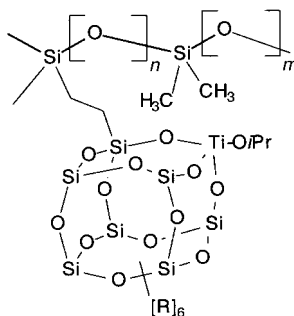
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 634–637

T. Schubert, W. Hummel,  
M. Müller\* ..... 656–659

Highly Enantioselective Preparation of  
Multifunctionalized Propargylic Building  
Blocks

**Stichwörter:** Asymmetrische Katalyse •  
Enzymkatalyse • Epoxide • Ketone •  
Oxidoreduktasen • Reduktionen

**Katalytische Ensembles** für die Alkenepoxidierung mit wässrigem Wasserstoffperoxid sind nun zugänglich. Die Herstellung solcher Systeme gelingt durch Pfropfung robuster Titansilsesquioxan-Aktivzentren an Dimethylsiloxanpolymere (siehe Bild) und nachfolgende Quervernetzung zu dreidimensionalen Polymeren.



M. D. Skowronska-Ptasinska,  
M. L. W. Vorstenbosch, R. A. van Santen,  
H. C. L. Abbenhuis\* ..... 659–661

Titanium Silsesquioxanes Grafted on  
Three-Dimensionally Netted  
Polysiloxanes: Catalytic Ensembles for  
Epoxidation of Alkenes with Aqueous  
Hydrogen Peroxide

**Stichwörter:** Epoxidierungen •  
Immobilisierung • Silicium •  
Silsesquioxane • Titan

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 637–639



**Die strukturelle Diversität und geringe Stabilität** ( $5\text{--}15\text{ kcal mol}^{-1}$ ) von Proteinen regte die Entwicklung von synthetischen Wirkstoffen an, die eine selektive Denaturierung bei niedrigen Konzentrationen begünstigen (siehe Schema). Es wird gezeigt, dass ein in stöchiometrischen Mengen eingesetzter künstlicher Rezeptor, der fest an der Oberfläche von nativem Cytochrom *c* gebunden ist, die Schmelztemperatur des Proteins um  $20^\circ\text{C}$  herabsetzt; der Rezeptor bindet bevorzugt die native Form vor cyt. C551 und oberflächenmodifiziertem cyt. *c*.



R. K. Jain, A. D. Hamilton\* ... 663–665

Designing Protein Denaturants:  
Synthetic Agents Induce Cytochrome *c*  
Unfolding at Low Concentrations and  
Stoichiometries

**Stichwörter:** Denaturierungen •  
Molekulare Erkennung •  
Porphyrinoide • Proteinfaltung •  
Proteinoberflächen

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 641–643



**Eine kurzgeschlossene Batterie im Festkörper:** Ein neues Silberoxonickelat mit der nicht weiter auffälligen Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  (siehe Struktur; weiß: Ag, dunkelgrau: Ni, schwarz: F) zeigt eine überraschende Ladungsverteilung: Niedervalente Silberatome liegen neben hochoxidierten Nickel(III)-Zentren vor, was an eine kurzgeschlossene Batterie im Festkörper erinnert.



M. Schreyer, M. Jansen\* ..... 665–668

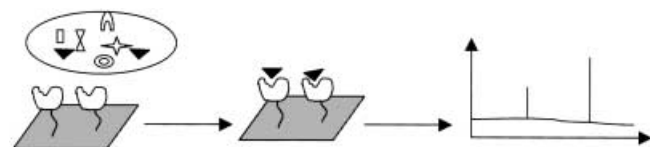
Synthesis and Characterization of  
 $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  Showing an Uncommon Charge  
Distribution

**Stichwörter:** Hochdruckchemie •  
Magnetische Eigenschaften • Nickel •  
Niedervalente Verbindungen • Silber •  
Übergangsmetalloxide

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 643–646



**Einfach und vielseitig:** In einem neuen Screening-Assay für Protein-Bindungspartner (siehe Schema) wird zuerst das Targetmolekül auf einem porösen Siliciumträger immobilisiert, der anschließend mit dem Gemisch der potentiellen Bindungspartner inkubiert wird. Die eingefangenen Bindungspartner lassen sich direkt auf dem Träger durch Laserdesorption/Ionisation-Flugzeitmassenspektrometrie identifizieren.



H. Zou,\* Q. Zhang, Z. Guo, B. Guo,  
Q. Zhang, X. Chen ..... 668–670

A Mass Spectrometry Based Direct-  
Binding Assay for Screening Binding  
Partners of Proteins

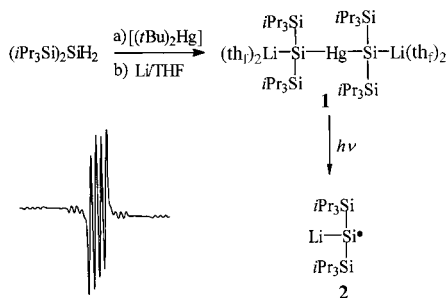
**Stichwörter:** Analytische Methoden •  
Biosensoren • Immobilisierung •  
Massenspektrometrie • Silicium •  
Wirkstoff-Forschung

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 646–648





**Radikale Entwicklungen in der Silyllithium-Chemie:** Die Herstellung und Kristallstruktur von **1**, der ersten Verbindung mit geminalen Hg-Si-Li-Bindungen, werden beschrieben; **1** erhält man bei Reaktion von  $(iPr_3Si)_2SiH_2$  mit  $[(tBu)_2Hg]$  und anschließender Lithiierung in THF. Durch Bestrahlung von **1** lässt sich  $[Li(iPr_3Si)_2Si]^*$  **2** erzeugen, das erste EPR-spektroskopisch detektierte Silylradikal mit einer  $\alpha$ -Si-Li-Bindung.



D. Bravo-Zhivotovskii,\* M. Yuzevovich, N. Sigal, G. Korogodsky, K. Klinkhammer, B. Tumanskii, A. Shames, Y. Apeloig\* ..... 671–673

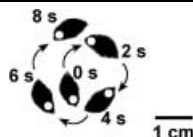
The Synthesis of the First Compound with Li-Si-Hg Bonding:  $[Li(iPr_3Si)_2Si]_2Hg$ —a Source for the  $[Li(iPr_3Si)_2Si]^*$  Radical

**Stichwörter:** EPR-Spektroskopie • Lithium • Quecksilber • Radikale • Silicium

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 649–651



**Künstliche millimetergroße „autonom bewegte“ Objekte** gleiten ohne Einwirkung einer äußeren Kraft auf der Oberfläche einer Flüssigkeit. Das System basiert auf der Kombination zweier Prozesse: der durch katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid angetriebenen Bewegung von Einzelobjekten und deren durch Kapillarwechselwirkungen an der Flüssigkeits/Luft-Schnittstelle verursachten Relativbewegung (Selbstanordnung). Das Bild zeigt die Rotations/Translations-Bewegung eines Einzelobjekts; die Art der Bewegung eines Paares dieser Objekte hängt von ihrer Chiralität ab.



R. F. Ismagilov, A. Schwartz, N. Bowden, G. M. Whitesides\* ..... 674–676

Autonomous Movement and Self-Assembly

**Stichwörter:** Autonome Bewegungen • Energieverteilende Systeme • Komplexität • Selbstorganisation

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 652–654



Beschleunigt publizierte Zuschriften

\* Korrespondenzautor



Hintergrundinformationen im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)



## BÜCHER

**Electrochemical Methods  
Instrumental Methods in  
Electrochemistry**

Allen J. Bard, Larry R. Faulkner  
Southampton Electrochemistry  
Group

R. Holze ..... 677

**Electrochimie physique et analytique**

Huber Girault

C. Amatore ..... 680

**Scanning Electrochemical  
Microscopy**

Allen J. Bard, Michael V. Mirkin

R. Schuster ..... 680

**Design of Molecular Materials**

Jacques Simon, Pierre Bassoul

H. Frey ..... 681

**Fluorine Chemistry at the  
Millennium**

R. Eric Banks

T. M. Klapötke ..... 681

**Dictionary of Common  
Names/Trivialnamen-Handbuch**

Fachinformationszentrum Chemie

K.-H. Hellwich ..... 682

**Combinatorial Library Design and  
Evaluation**

Arup K. Ghose,  
Vellarkad N. Viswanadhan

G. Schneider ..... 683



## WEB SITES

<http://www.ill.fr/dif/3D-crystals/>

Making Matter – Die atomare  
Struktur von Materialien

W. Milius ..... 685

- |   |         |                     |     |
|---|---------|---------------------|-----|
| • VIPs  | 548     | • Stichwortregister | 686 |
| • Inhalt der Schwester-Zeitschriften der <i>Angewandten</i> | 557–559 | • Autorenregister   | 687 |
|   |         | • Vorschau          | 688 |

Heft 3, 2002 wurde am 29. Januar online veröffentlicht.

Alle englischen Inhaltsverzeichnisse und alle deutschen ab 1998 finden Sie im WWW unter <http://www.angewandte.de>



## Verblüffendes aus der Welt der Symmetrie

Brunner, H.

### Rechts oder Links

in der Natur und anderswo ...

1999. VI, 214 Seiten, 227 Abbildungen, davon 194 in Farbe. Gebunden.  
DM 68,-/€ 34,77/sFr 61,-  
ISBN 3-527-29974-2

Rechts und links scheinen auf den ersten Blick gleichberechtigte Alternativen zu sein.

Die Gleichwertigkeit von rechts und links findet man beispielsweise in der Kunst bei Ziersäulen von Portalen oder Altären. Warum aber beschreiben Schneckenhäuser vorwiegend Rechtsdrehungen und warum windet sich Hopfen ausschließlich in einer Linksspirale an den Kletterhilfen nach oben? Warum können wir unsere rechte Hand nicht mit der linken zur Deckung bringen? In der Natur sind also

rechts und links zum Teil sich ausschließende Alternativen – eine Tatsache, die eng mit der Entstehung des Lebens verknüpft ist. Rechts und Links spielt bei Stoffwechselvorgängen von Mensch, Tier und Pflanze eine große Rolle, dies hat sich bei der Herstellung von Arzneimitteln – und auf besonders tragische Weise beim Contergan-Fall – herausgestellt.

Ohne Fachwissen vorauszusetzen entführt Sie der Autor in die äußerst vielfältige und faszinierende Welt von Bild und Spiegelbild. Nach einem Blick in dieses reichbebilderte Werk werden Sie rechts/links-neugierig und -süchtig. Machen Sie Ihren Freunden und sich selbst mit diesem Buch ein wunderbares Geschenk!

WILEY-VCH • Postfach 10 11 61 • D-69451 Weinheim  
Fax: +49 (0) 62 01-60 61 84  
e-mail: [sales-books@wiley-vch.de](mailto:sales-books@wiley-vch.de) • <http://www.wiley-vch.de/>  
Irrtum und Preisänderungen vorbehalten.

 **WILEY-VCH**