

ANGEWANDTE CHEMIE

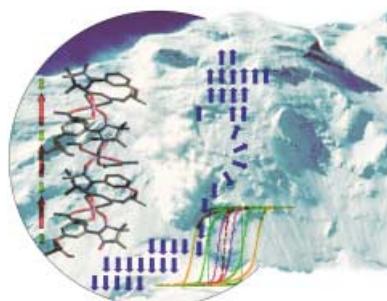
Herausgegeben
von der Gesellschaft
Deutscher Chemiker

2002
114/4

Seite 545–688

TITELBILD

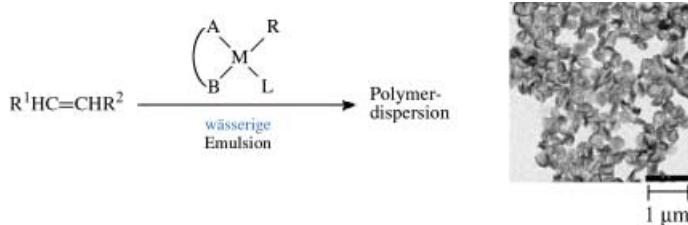
Das **Titelbild** zeigt vor dem Hintergrund einer Schneelawine am Nordhang des Mount Everest die Struktur einer enantiomerenreinen ferromagnetischen Verbindung. Diese zeichnet sich durch ein ungewöhnliches Verhalten aus, das am besten als „magnetische Lawine“ beschrieben wird. Der chirale Komplex aus $[\text{Mn}(\text{hfac})_2]$ ($S = \frac{1}{2}$; rote Pfeile) und einem enantiomerenreinen Nitronylnitroxidliganden ($S = \frac{1}{2}$; grüne Pfeile) liegt als ein Koordinationspolymer vor (hfac = Hexafluoracetetylacetonat). Die Polymerketten sind ferrimagnetisch, da die anti-ferromagnetisch 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 schmäler (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 Cartográfic 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.



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

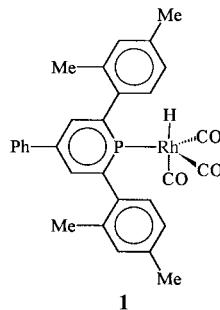
S. Mecking,* A. Held,
F. M. Bauers 564–582

Katalytische Olefinpolymerisation in
wässrigen Systemen

Stichwörter: Homogene Katalyse ·
Kolloide · Polymerisationen ·
Polymerlatex · Wasserchemie

Moleküle mit niederkordinierten 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 Phospholylgruppen 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



1

L. Weber* 583–592

Phosphorheterocyclen: von Laborkuriositäten zu Liganden in hocheffizienten Katalysatoren

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, O₄, als eine mögliche neue Modifikation hin.

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

O₂, O₃, O₄, ... O_n?

D. Schröder* 593–594

Neues vom Sauerstoff

Stichwörter: Allotropie · Atmosphärenchemie · Massenspektrometrie · Sauerstoff

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

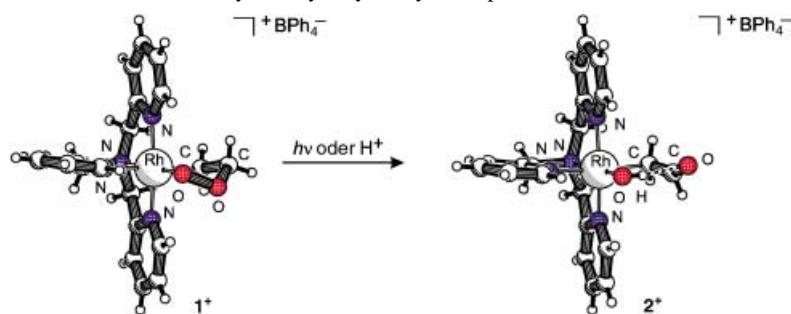


Surface Structure and Crystal Growth in Zeolite Beta C

B. Slater,* R. A. Catlow, Z. Liu,
T. Ohsuna, O. Terasaki,
M. A. Cambor



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.

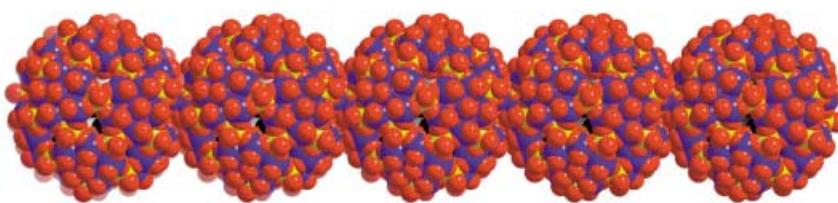


Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 575–579

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

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

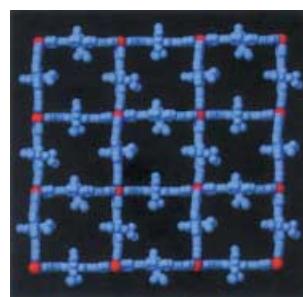
Stichwörter: Formylmethylkomplexe · Metallacyclen · N-Liganden · Photochemie · Rhodium

A. Müller,* S. K. Das,
M. O. Talismanova, H. Bögge,
P. Kögerler, M. Schmidtmann,
S. S. Talismanov, M. Luban,
E. Kricke Meyer 599–602

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

Stichwörter: Komposite · Magnetische Eigenschaften · Molybdän · Polyoxyometallate · 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 Cu^{II}-Salz erhalten wurden, lassen auf Anwendungen in der enantiomerenselektiven molekularen Erkennung hoffen.



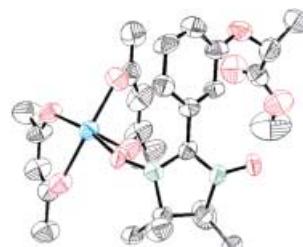
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 583–585

N. G. Pschirer, D. M. Ciurin,
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 Nitronylnitroxid-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.



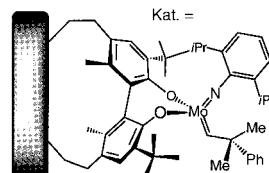
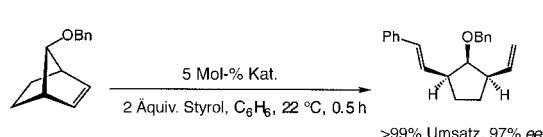
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 586–589

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 Ringschlussreaktionen.



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(trialkoxy-silyl)-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.



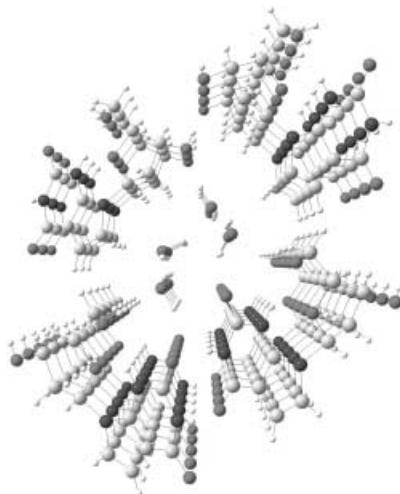
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 594–596

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 Aggregate 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 – H₂O-Moleküle befinden.



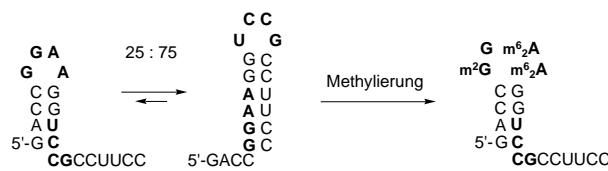
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 603–605

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

7-Desaza-2'-desoxyxanthosin-Dihydrat bildet H₂O-haltige Nanoröhren mit C-H···O-Wasserstoffbrücken

Stichwörter: Nanoröhren • Nucleoside • Oligonucleotide • Stickstoffheterocyclus • Wasserstoffbrücken

Eine Sequenz – zwei Konformationen! Für eine Reihe von RNA-Oligonukleotiden 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

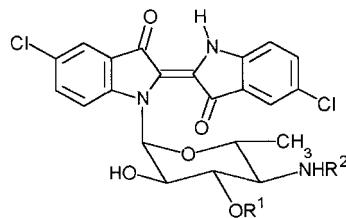
C. Höbartner, M.-O. Ebert, B. Jaun,
R. Micura * 619–623

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 Streptomyces isolierten natürlichen Derivate von 5,5'-Dichlorindigo und die ersten Indigoglycoside überhaupt.

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



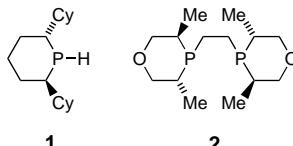
R. P. Maskey, I. Grün-Wollny,
H. H. Fiebig, H. Laatsch* 623–625

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

Stichwörter: Glycoside • Indigo • Naturstoffe • Tumortherapeutika

Naheliegend aber dennoch unbekannt in der asymmetrischen Katalyse waren bisher sowohl chirale Sechsringphosphane als auch sekundäre Phosphane. Erstmals wurden nun Oxaphosphafine als Beispiele für solche Liganden hergestellt und in asymmetrischen Hydrierungen erprobt. Mit dem einzähnigen Oxaphosphanin **1** für Itaconsäure als Substrat 96% ee und mit dem Chelatliganden **2** für 2-Acetamidoacrylsäure als Substrat 97.5% ee erreicht werden.

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

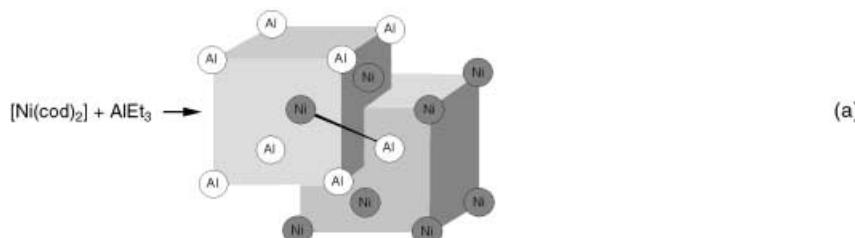


M. Ostermeier, J. Prieß,
G. Helmchen* 625–628

Ein- und zweizähnige Phosphinanane – neue chirale Liganden und ihr Einsatz in der katalytischen asymmetrischen Hydrierung

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

Ein hochfeines Pulver aus β -Nickelaluminid NiAl erhält man durch Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = \text{Cycloocta-1,5-dien}$) mit AlEt_3 in Toluol bei Raumtemperatur und 5–10 MPa H_2 -Druck sowie anschließendes Abdestillieren des Lösungsmittels, Nachhydrieren (0.1–5 MPa) und Temvern (200°C) [Gl. (a)]. Diese neuartige, nasschemische Synthesemethode für Aluminide lässt sich auf Ni_3Al (α -Nickelaluminid) und ternäre Aluminidpulver wie GaNiAl , FeNiAl und CeNiAl übertragen.



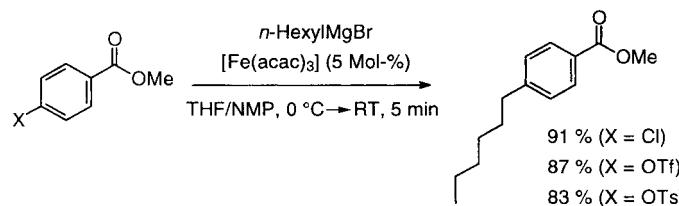
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 599–603

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

Nasschemische Synthese von β -Nickelaluminid NiAl

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

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 Fe^{+II}) beteiligt sind.



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

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

Komplementäre Strände 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.

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

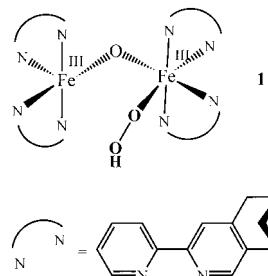


A. R. Pike, L. H. Lie, R. A. Eagling, L. C. Ryder, S. N. Patole, B. A. Connolly, B. R. Horrocks, A. Houlton * ... 637–639

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

Stichwörter: DNA • Halbleiter • Ladungstransfer • Silicium

Eine ungewöhnliche Spinpaarung: Als Zwischenstufen auftretende Peroxoeisenkomplexe 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 $S=\frac{5}{2}$ - und einem $S=\frac{1}{2}$ -Eisen(III)-Ion ist.



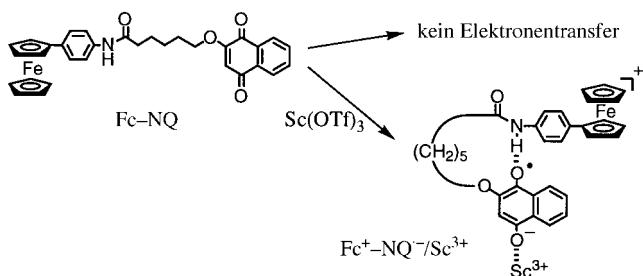
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 617–620

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

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

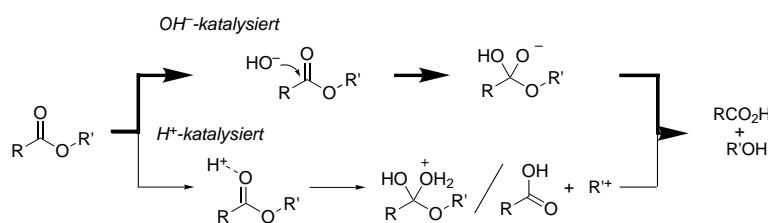


Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 620–622

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

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

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).



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

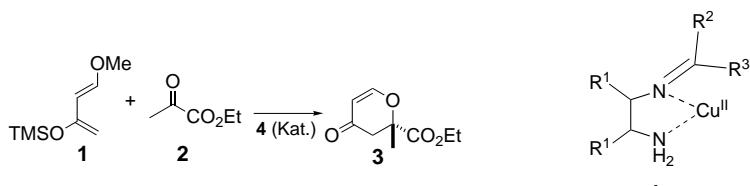
Stichwörter: Elektronentransfer • EPR-Spektroskopie • Ferrocen • Reaktionskinetik • Scandium

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

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



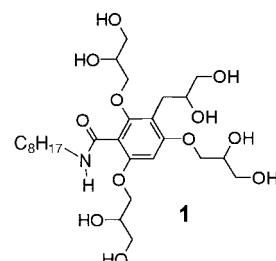
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 625–628

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

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

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

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



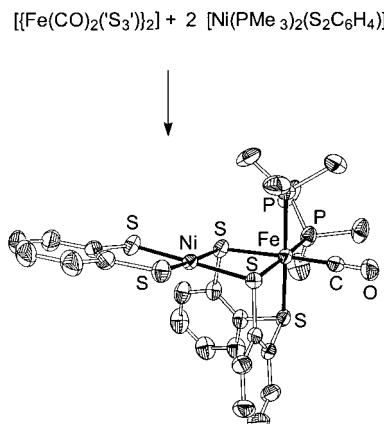
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 628–631

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 [(RS)₂Ni(μ -SR)₂Fe(CO)(CN)₂]-Kern der aktiven Zentren von [NiFe]-Hydrogenasen zu erhalten. Der Ni^{II}/Fe^{II}-Titelkomplex ist das PMe₃-Derivat eines solchen Komplexes, dessen v(CO)-Frequenz von 1948 cm⁻¹ dem Wert von 1940 cm⁻¹ für [NiFe]-Hydrogenase im Ni-R-Zustand entspricht.



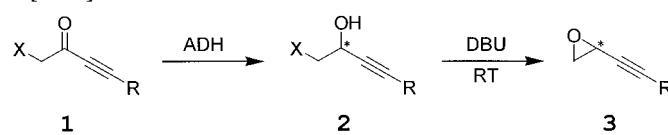
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 632–634

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

[(C₆H₄S₂)Ni(μ -'S₃')Fe(CO)(PMe₃)₂]: A
Dinuclear [NiFe] Complex Modeling the
[(RS)₂Ni(μ -SR)₂Fe(CO)(L)₂] Core of
[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 = Alkoholdehydogenase; DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.



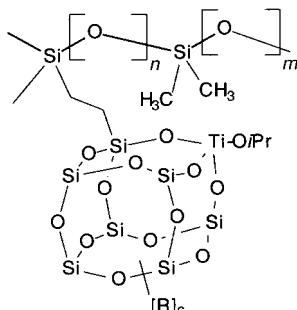
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 634–637

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 Alkenenepoxidierung mit wässrigem Wasserstoffperoxid sind nun zugänglich. Die Herstellung solcher Systeme gelingt durch Ppropfung robuster Titansilsesquioxan-Aktivzentren an Dimethylsiloxanpolymere (siehe Bild) und nachfolgende Quervernetzung zu dreidimensionalen Polymeren.



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

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

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

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



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 Cytochrome c gebunden ist, die Schmelztemperatur des Proteins um 20°C herabsetzt; der Rezeptor bindet bevorzugt die native Form vor cyt. C551 und oberflächenmodifiziertem cyt. c.



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

Stichwörter: Denaturierungen ·
Molekulare Erkennung ·
Porphyrinoide · Proteinfaltung ·
Proteinoberflächen



Eine kurzgeschlossene Batterie im Festkörper: Ein neues Silberoxonickelat mit der nicht weiter auffälligen Zusammensetzung Ag_2NiO_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.



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

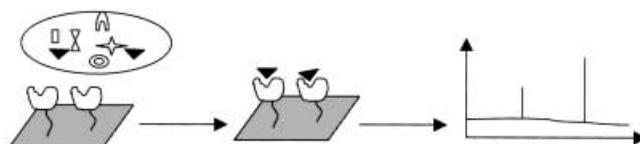
M. Schreyer, M. Jansen* 665–668

Synthesis and Characterization of Ag_2NiO_2 Showing an Uncommon Charge Distribution

Stichwörter: Hochdruckchemie ·
Magnetische Eigenschaften · Nickel ·
Niedervalente Verbindungen · Silber ·
Übergangsmetalloxide



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.



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

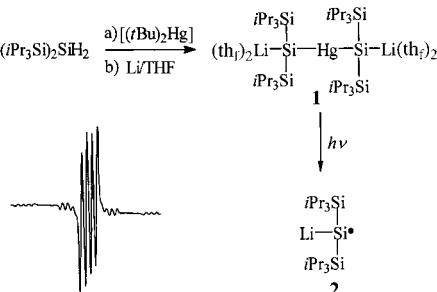
H. Zou,* Q. Zhang, Z. Guo, B. Guo,
Q. Zhang, X. Chen 668–670

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

Stichwörter: Analytische Methoden ·
Biosensoren · Immobilisierung ·
Massenspektrometrie · Silicium ·
Wirkstoff-Forschung



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 Lithierung in THF. Durch Bestrahlung von **1** lässt sich $[Li(iPr_3Si)_2Si]^*$ **2** erzeugen, das erste EPR-spektroskopisch detektierte Silylradikal mit einer α -Si-Li-Bindung.



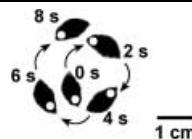
D. Bravo-Zhivotovskii,* M. Yuzefovich, N. Sigal, G. Korogodsky, K. Klinkhammer, B. Tumanskii, A. Shames, Y. Apeloirg * 671–673

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



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

Autonomous Movement and Self-Assembly



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

Beschleunigt publizierte Zuschriften



Hintergrundinformationen im WWW oder vom Korrespondenzautor erhältlich (siehe Beitrag)

Stichwörter: Autonome Bewegungen · Energieverteilende Systeme · Komplexität · Selbstorganisation

* Korrespondenzautor



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 Schwestern- Zeitschriften der Angewandten	557–559	• Autorenregister	687
		• Vorschau	688

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

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

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!

