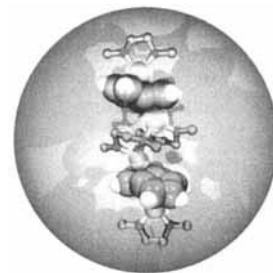


TITELBILD

Das Titelbild zeigt die schalenförmige Struktur des hochgespannten Tricyclus Dilitiumacepentaleendiid (C-Atome blaugrau, H-Atome weiß). Der bislang unbekannte neutrale Kohlenwasserstoff, das Acepentalen, dürfte danach ebenfalls eine schalenförmige Struktur haben. Im Festkörper liegt das Dilitiumacepentaleendiid als dimeres Kontaktionen-Tripel vor, wobei die beiden Dianionenfragmente mit den konvexen Seiten aufeinander zeigen; die Lithium-Gegenionen (silbern) sind mit Dimethoxyethan-Liganden (O-Atome rot) koordinativ abgesättigt. Die Computergraphik wurde von Dr. H. Michaelsen mit einem "ray tracing"-Programm (Persistence of Vision 2.2) auf einer Power Challenge L (Silicon Graphics) erzeugt. Mehr über dieses ungewöhnliche Dianion berichten A. de Meijere, D. Stalke et al. auf den Seiten 1642 ff. – Nicht um Anionen, sondern um Kationen geht es im Nobel-Aufsatz von G. A. Olah (S. 1519 ff), der die Entwicklung der Carbokationenchemie aufs lebhafteste schildert.



AUFSÄTZE

Inhalt

Vom organisch-chemischen Institut der Technischen Universität Budapest über die Laboratorien der Dow Chemical Company in Kanada und den USA sowie die Case Western Reserve University in Cleveland, Ohio, führte George A. Olah der Weg schließlich an die University of Southern California in Los Angeles. An allen Forschungsstätten galt sein bevorzugtes Interesse den Carbokationen – die Unterscheidung in Carbenium- und Carboniumionen geht auch auf ihn zurück –, deren Existenz zu Beginn seiner Karriere noch von vielen angezweifelt wurde. Ein Rückblick auf ein spannendes Stück Chemiegeschichte und ein Einblick in seine aktuelle Forschung machen Olahs Nobel-Vortrag zu einem Lektüre-Muß für jeden Chemiker.

G. A. Olah* 1519–1532

Meine Suche nach Carbokationen und deren Bedeutung in der Chemie (Nobel-Vortrag)

Wie wird die hormongesteuerte Synthese des sekundären Botenstoffes cAMP reguliert? Oder allgemeiner: Wie führt die Wechselwirkung eines extrazellulären Agonisten mit einem Rezeptor zu einer intrazellulären Enzymaktivität, wenn Rezeptor und Enzym nicht identisch sind? Die vermittelnde Rolle spielen membrangebundene, Guanin-Nucleotid-bindende Regulatorproteine (G-Proteine). Diese dissoziieren bei Aktivierung des Rezeptors in ihre Untereinheiten, die Enzyme wie die Adenylat-Cyclase, die die Synthese von cAMP katalysiert, aktivieren oder inhibieren. Die G-Proteine fungieren bei derartigen Signalübertragungsprozessen als molekulare Schalter und Verstärker.

A. G. Gilman* 1533–1548

G-Proteine und die Regulation der Adenylat-Cyclase (Nobel-Vortrag)

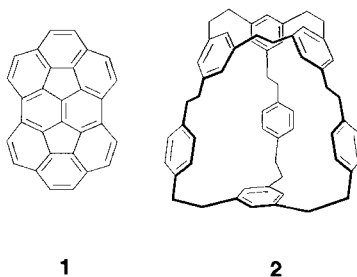
Biologische Kommunikation erfordert ein Netzwerk aus Guanin-Nucleotid-bindenden Proteinen (G-Proteinen), Rezeptoren, Effektoren sowie strukturbildenden extra- und intrazellulären Membrankomponenten der Zelle. Ausgangspunkt der Entwicklung der Theorie für die zelluläre Signalübertragung war ein einfaches Modell: Durch die extrazelluläre Aktivierung eines Rezeptors durch ein Hormon H wird über einen Transduktor (ein G-Protein-Multimer) die intrazelluläre Antwort eines Enzyms ausgelöst.

M. Rodbell* 1549–1558

Signaltransduktion: Die Entwicklung einer Idee (Nobel-Vortrag)

HIGHLIGHTS

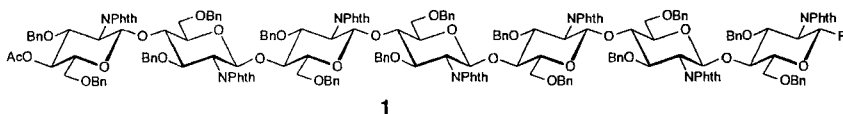
Fullerenfragmente und andere Fullerenmodellverbindungen weisen nicht nur Gemeinsamkeiten mit den faszinierenden Kohlenstoffkugeln auf, sondern sind auch als eigenständige Substanzklassen von Bedeutung. So wurden neuartige anellierte polycyclische Arene wie **1** synthetisiert, deren Anionen mit Metall-Kationen endo- und exohedrale Komplexe bilden können, sowie kürzlich Käfigverbindungen wie $C_{60}H_{60}$ **2**, das Ag^+ -Ionen selektiv komplexiert.



R. Faust* 1559–1562

Fullerenmodellverbindungen: von schalenförmigen aromatischen Kohlenwasserstoffen und cyclophanartigen Käfigmolekülen

Mit nur zwei Monosaccharid-Bausteinen und zwei Reagentien in nur vier Stufen zu dem Heptasaccharid **1** zu gelangen, ermöglicht eine neue Strategie von T. Ogawa et al., die angesichts des großen Arsenalns von Glycosylierungsreaktionen dazu anregt, weitere ähnliche Strategien zu entwickeln.

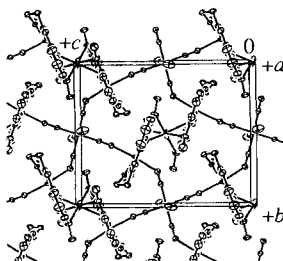


H. Paulsen* 1562–1564

Fortschritte in der Oligosaccharidsynthese durch eine neue, orthogonale Glycosylierungsstrategie

ZUSCHRIFTEN

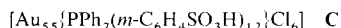
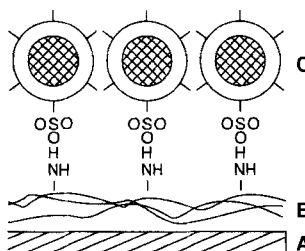
Cyclische Einheiten ($\cdots \text{Mn-NC-Fe-CN} \cdots$)₄ bilden das zweidimensionale Netzwerk der Titelverbindung. Dabei entstehen Schichten, die über van-der-Waals-Kontakte miteinander verknüpft sind. Die Verbindung zeigt Metamagnetismus: Innerhalb der Schichten tritt eine ferromagnetische, zwischen den Schichten eine antiferromagnetische Kopplung auf. Rechts ist ein Ausschnitt des zweidimensionalen Netzwerks gezeigt.



H. Miyasaka, N. Matsumoto*,
H. Ōkawa, N. Re, E. Gallo,
C. Floriani* 1565–1568

Zweidimensionale Netzwerkstruktur und metamagnetische Eigenschaften des 2:1-Komplexes von [Mn(3-MeOsalen)-(H₂O)]ClO₄ und K₃[Fe(CN)₆]

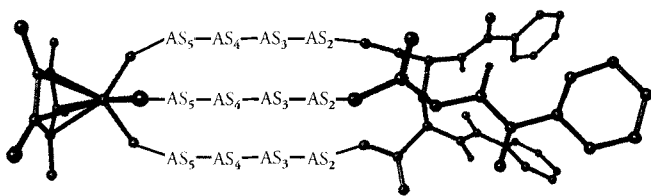
Durch Wechselwirkungen zwischen den Sulfonsäure- und Iminogruppen der wasserlöslichen Au-Cluster **C** bzw. einer Poly(ethylenimin)-Schicht **B** auf einer Glimmeroberfläche **A** konnten erstmals diese Cluster weitgehend äquidistant angeordnet als Monolage fixiert werden. Nun können z.B. die Elektronenübergänge von durch die Ligandenhüllen getrennten Quantenpunkten (Clusterkerne) untersucht werden.



S. Peschel, G. Schmid* 1568–1569

Erste Schritte zu geordneten Monolagen ligandenstabilisierter Goldcluster

Präorganisation durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ermöglicht die Synthese makrobicyclischer Ti^{IV}-Komplexe mit Ringgrößen bis zu 32 Atomen (unten schematisch gezeigt). Als Liganden dienen C₃-symmetrische, jeweils durch ein zentrales Stickstoffatom fixierte Peptidbündel. AS = α-Aminosäure (Gly, Leu, Phe, Val).



K. Severin, W. Beck*, G. Trojandt,
K. Polborn, W. Steglich* 1570–1572

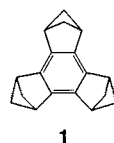
Makrobicyclische Titan(IV)-Komplexe mit C₃-symmetrischen synthetischen Peptiden

Obwohl keine Kanäle vorliegen, zeigen Experimente mit H/D- und H₂¹⁶O/H₂¹⁸O-Austausch, daß Wassermoleküle schnell durch das Kristallgitter von β-Cyclodextrin · 12H₂O diffundieren. Der Austausch geschieht in Minuten nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Dies kann durch Konformationsfluktuationen erklärt werden, die sich kristallographisch wie auch mit Computersimulationen belegen lassen.

T. Steiner, A. M. M. da Silva,
J. J. C. Teixeira-Dias, J. Müller,
W. Saenger* 1573–1575

Schnelle Diffusion von Wasser in einem käfigartigen Kristallgitter: β-Cyclodextrin-dodecahydrat

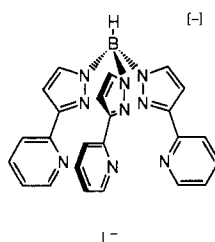
Cyclohexatrien – wie zerronnen, so gewonnen! Erst kürzlich wurde erkannt, daß das Mills-Nixon-Postulat zur Struktur von Benzolderivaten nicht zutreffend ist. Eine neue Sicht auf ringspannungsinduzierte Bindungslokalisierung in Benzol führte zum Design und zur Synthese von Tris(bicyclo[2.1.1]-hexeno)benzol **1**, das signifikant in Richtung der Cyclohexatriengeometrie verzerrt ist.



H.-B. Bürgi*, K. K. Baldrige,
K. Hardcastle, N. L. Frank, P. Gantzel,
J. S. Siegel*, J. Ziller 1575–1577

Kristallographischer Nachweis der Cyclohexatrien-Struktur von Tris(bicyclo[2.1.1]-hexeno)benzol: Bindungslängenalternanz nach Widerlegung der Mills-Nixon-Theorie

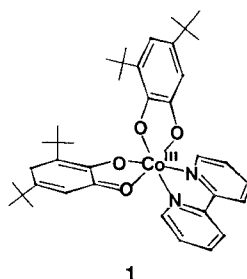
π -Stapelwechselwirkungen zwischen ca. 3.4 Å entfernten aromatischen Ligandeneinheiten von L^- führen zu schwachen ferromagnetischen Kopplungen im Tetramer $[Mn_4L_4](PF_6)_4$ **1**. Da der Hohlraum von L^- zu groß für ein einzelnes Mn^{II} -Ion ist, bildet sich ein Mn_4 -Tetraeder, über dessen Dreiecksflächen jeweils ein Ligand L^- positioniert ist. Bei der Selbstorganisation von **1** werden acht Komponenten unter Bildung von 24 Mn-N-Bindungen zu einer komplizierten Struktur kombiniert.



A. J. Amoroso, J. C. Jeffery, P. L. Jones, J. A. McCleverty*, P. Thornton, M. D. Ward* 1577–1580

Selbstorganisation eines ferromagnetisch gekoppelten Mangan(II)-Tetramers

Die **Pikosekunden-Laserflash-Photolyse** ist das Mittel der Wahl zur Untersuchung des intramolekularen Elektronentransfers und der Umwandlung von Spinzuständen in valenztautomerer Cobaltkomplexen. Die Co^{III} -Form **1** des Komplexes wird optisch in den High-spin- Co^{II} (Semichinon-Anion) $_2$ -Zustand angeregt, von wo aus die Relaxation zurück in den Low-spin- Co^{III} (Semichinon-Anion)(Brenzcatechinat)-Zustand stattfindet.



D. M. Adams, B. Li, J. D. Simon*, D. N. Hendrickson* 1580–1582

Photoinduzierte Valenztautomerie bei Cobaltkomplexen mit Semichinon-Anion-Liganden: Dynamik der High-spin/Low-spin-Komplex-Umwandlung $[Co^{II}(3,5-dtbsq)_2] \rightarrow [Co^{III}(3,5-dtbsq)(3,5-dtbcac)]$

Hexagonale und lamellare Alumosilicat-Mesostrukturen mit einem Si/Al-Verhältnis von nahezu eins konnten mit einem neuen zweistufigen Verfahren hergestellt werden. Die Ausgangsverbindung $Al_4Si_4O_{12}(OH)_8^{4-}$ und die Tenside organisieren sich zu mesophasigen Niederschlägen, wobei durch Kondensation und weitere Strukturordnung (Dampfphasenbehandlung oder Erhitzen unter Rückfluß) Materialien mit Mesostruktur erhalten werden.

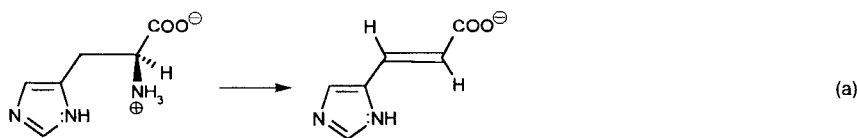
G. Fu, C. A. Fyfe*, W. Schwieger, G. T. Kokotailo 1582–1585

Organisation der Struktur von Alumosilicat-Polyanionen mit Hilfe von Tensiden: Optimierung des Al-Einbaus in Alumosilicate mit Mesostruktur

Nicht die α -Aminogruppe, sondern die 5-Position des Imidazolrings fungiert gegenüber dem prothetischen Dehydroalanin-Rest als Nucleophil bei der durch Histidin-Ammoniak-Lyase (HAL) katalysierten Desaminierung von Histidin [Gl. (a)]. Dafür sprechen die hier vorgestellten Befunde sehr stark.

M. Langer, A. Pauling, J. Rétey* 1585–1587

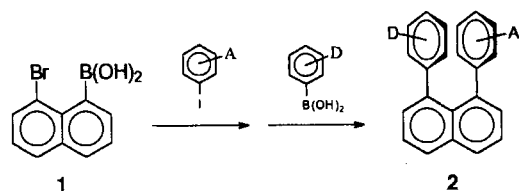
Die Rolle von Dehydroalanin in der Katalyse durch Histidin-Ammoniak-Lyase



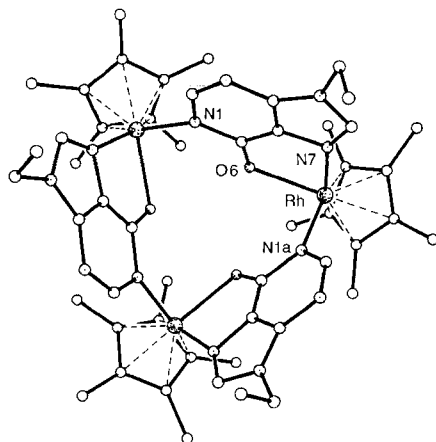
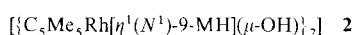
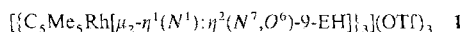
Durch konsekutive Suzuki-Kupplungen sind aus der Boronsäure **1** 1,8-Diarylnaphthaline wie **2** (A = Acceptor, D = Donor) allgemein zugänglich. Aufgrund nicht-kovalenter π - π -Wechselwirkungen sind diese deutlich NLO-aktiver als ihre längerwellig absorbierenden 1,5-Isomere und damit hochinteressante Alternativen zu den besten klassischen blautransparenten Frequenzverdopplern.

A. Bahl, W. Grahn*, S. Stadler, F. Feiner, G. Bourhill, C. Bräuchle, A. Reisner, P. G. Jones 1587–1590

Neuartige blautransparente Frequenzverdoppler auf der Basis von 1,8-Di(hetero)aryl-naphthalinen



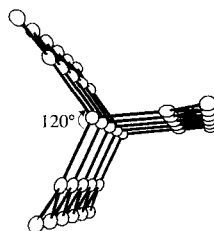
$\eta^1(N^1)$ - und $\eta^2(N^7, O^6)$ -koordiniert sind die Rh-Atome durch 9-Ethylhypoxanthin (9-EH) im cyclischen Trimer **1** (siehe Bild rechts). Dieses entsteht in H_2O bei pH 6.1 aus $[(C_5Me_5RhCl_2)_2]$, $AgOSO_2CF_3$ und 9-EH. Ganz anders ist das bei pH 10.2 vorliegende, aus 9-Methylhypoxanthin (9-MH) gebildete Dimer **2** aufgebaut: Hier sind die Metallatome $\eta^1(N^1)$ -koordiniert. Die pH-abhängige Bildung von so ausgeprägten unterschiedlichen Strukturen kann mit den Änderungen der Nucleophilie der N7-, O6- und N1-Koordinationsstellen erklärt werden.



H. Chen, M. M. Olmstead,
D. P. Smith, M. F. Maestre,
R. H. Fish* 1590–1593

pH-abhängige Synthese und Struktur-
analyse der dimeren sowie cyclischen tri-
meren 9-Methyl- bzw. 9-Ethylhypoxanthin-
(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)-
rhodium-Komplexe

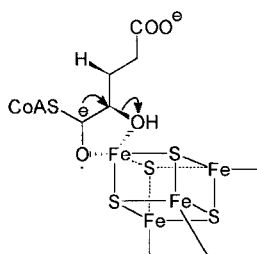
Planar koordinierte Siliciumatome dominieren das neue eindimensionale Zintl-Anion $^{1-}_x[Si_7^{10-}]$, das in der ternären Verbindung $Ba_2Eu_3Si_7$ auftritt. Obwohl das Anion isoelektronisch mit E_7^{3-} ($E = P, As$) ist, zeigt es eine völlig andere Struktur (rechts schematisch dargestellt), die vermutlich auf den Einfluß der Kationenumgebung zurückzuführen ist.



C. Häußermann,
R. Nesper* 1593–1594

Ein mehr als 7 Å dicker Siliciumstrang in
 $Ba_2Eu_3Si_7$

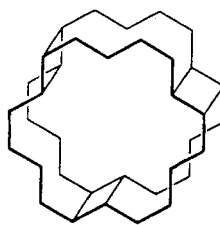
Ketylverbindungen als Intermediate in ungewöhnlichen enzymatischen Reaktionen von anaeroben Bakterien könnten durch Einelektronen-Reduktionen von Thioestern (Coenzym-A-Estern) entstehen. Ein Beispiel einer solchen Reaktion ist die reversible *syn*-Dehydratisierung von (*R*)-Hydroxyglutaryl-CoA zu (*E*)-Glutaconyl-CoA über **1**.



W. Buckel*, R. Keese 1595–1598

Einelektronen-Redoxreaktionen von Co-
enzym-A-Estern in anaeroben Bakterien –
ein Vorschlag für einen neuen Mechanismus

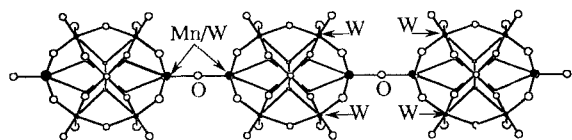
Die Photocyclodimerisierung von arenokondensierten [18]Annulen mit Alkoxyseitenketten führt zu neuartigen Cyclophanen mit Gürtelstruktur (schematische Darstellung rechts). Bei bestimmten Substitutionsmustern bilden die „Monomere“ darüber hinaus columnare, photoreaktive Flüssigkristalle.



H. Meier*, K. Müller 1598–1600

Synthese von Gürtelcyclophanen

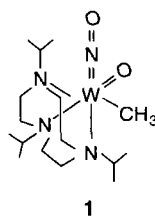
Neuartige lineare Ketten aus Polyoxometallat-Einheiten $PMnW_{11}O_{39}$, die über Mn-O-W-Brücken verbunden sind (Bild unten), liegen in der Struktur der Titelverbindung **1** vor. Diese Ketten aus Keggin-Einheiten alternieren mit Schichten der organischen Komponente Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen (ET). **1** verspricht interessante Materialeigenschaften.



J. R. Galán-Mascarós,
C. Giménez-Saiz, S. Triki,
C. J. Gómez-García, E. Coronado*,
L. Ouahab 1601–1603

Ein aus Keggin-Einheiten aufgebautes,
kettenartiges Heteropolyanion:
Synthese und Struktur von
 $(ET)_{8n}[PMnW_{11}O_{39}]_n \cdot 2n H_2O$

Einen starken π -Acceptor und einen starken π -Donor *cis*-ständig an dasselbe Metallatom koordiniert, weist Komplex **1** mit dem NO- bzw. O-Liganden auf. Die NO-Valenzschwingung der linearen W-NO-Einheit tritt bei extrem niedriger Wellenzahl (1433 cm^{-1}) auf. Der rote Komplex **1** entsteht durch Reduktion von $[\text{WL}(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$ zu $[\text{WL}(\text{NO})(\text{CO})(\text{Me})]$ (L = Heterocyclus) und Weiterreaktion mit O_2 zu **1**.



J. Böhmer, K. Wieghardt*
B. Nuber 1603–1605

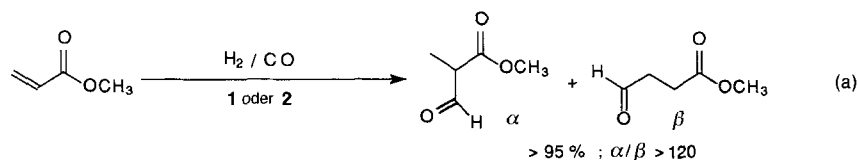
$[\text{WL}(\text{NO})(\text{O})(\text{CH}_3)]$ – ein ungewöhnlicher Nitrosylwolfram-Komplex

Extrem kettensteife Makromoleküle in Form „haariger Stäbchen“ oder „molekularer Flaschenbürsten“ (ohne Griff) sind durch Polymerisation von Makromonomeren leicht zugänglich. Entsprechend ihrer hohen Kettensteifheit bilden diese Moleküle lyotrope, flüssigkristalline Phasen, obwohl sie ausschließlich aus „technischen“ Monomeren wie Styrol und Methylmethacrylat hergestellt werden.

M. Wintermantel, K. Fischer, M. Gerle,
R. Ries, M. Schmidt*, K. Kajiwara,
H. Urakawa, I. Wataoka 1606–1608

Lyotrope Phasen aus „molekularen Flaschenbürsten“

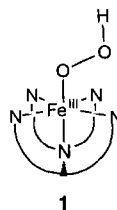
Hohe Aktivitäten und Selektivitäten der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung (a) von Acrylsäuremethylester wurden mit Zweiphasen- und „Supported-Aqueous-Phase“ (SAP)-Systemen erzielt. Das Zweiphasensystem $\text{Rh}/\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$ **1** und das SAP-System $\text{Rh}/\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3/\text{SiO}_2$ **2** sind zwei- bzw. zwanzigmal aktiver als die klassische Rh/PPh_3 -Kombination (homogenes System).



G. Frey, E. Monflier, J.-F. Carpentier,
Y. Castanet, A. Mortreux* 1608–1610

Erhöhung der Katalyseaktivität bei der Hydroformylierung von Acrylsäuremethylester durch Verwendung von Zweiphasen- und „Supported-Aqueous-Phase“-Systemen

Ein neuer fünfzähliger Stickstoffligand ermöglicht die Synthese eines Low-spin-Eisen(II)-Komplexes, der mit H_2O_2 bei niedriger Temperatur zu dem instabilen violetten Komplex **1** reagiert. **1** wurde durch Elektrospray-Massenspektrometrie als $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$ -Komplex charakterisiert und katalysiert die Oxidation von Cyclohexan. Dieser Befund stützt die Ansicht, eine $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$ -Einheit sei an der Sauerstoffaktivierung durch Nichthäm-Eisen-Enzyme beteiligt.



M. Lubben, A. Meetsma, E. C. Wilkinson,
B. Feringa, L. Que Jr.* 1610–1612

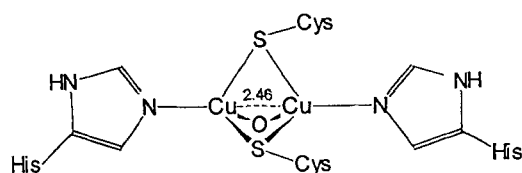
Nichthäm-Eisenzentren in der Sauerstoffaktivierung: Charakterisierung einer Eisen(III)-hydroperoxid-Zwischenstufe

Beeinflussen intramolekulare Li-F-Wechselwirkungen die Reaktivität von Arinorvufen? Diese Frage war Ausgangspunkt der hier vorgestellten Strukturuntersuchungen an lithiiertem und nichtlithiiertem 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol. Sie zeigten, daß keine Korrelation zwischen Li-F-Abständen und der Leichtigkeit der LiF-Eliminierung besteht und daß die Längen der $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-F}$ -Bindungen weniger durch Li-F-Wechselwirkungen als durch den „anionischen“ Charakter des Benzolrings in der lithiierten Verbindung beeinflusst werden.

T. Kottke, K. Sung,
R. J. Lagow* 1612–1614

Die Strukturen von lithiiertem und nichtlithiiertem 1,2,3,4-Tetrafluorbenzol im Kristall

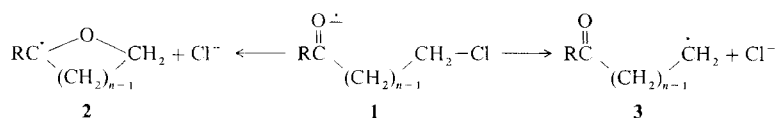
Ein neuartiger homodinuclearer Cu_2 -Komplex mit zwei terminalen Histidinresten, zwei Cystein-Schwefelbrücken und einem verbrückenden H_2O -Molekül, dessen Cu-Cu-Abstand mit 2.46 Å kurz ist, entspricht nach EXAFS-Untersuchungen dem Cu_A -Zentrum der Cytochrom-c-Oxidase aus Rinderherz-Mitochondrien. Die Struktur des $\text{Fe}_{a3}\text{-Cu}_B$ -Zentrums wurde ebenfalls ermittelt.



G. Henkel*, A. Müller, S. Weißgräber,
G. Buse, T. Soulimane, G. C. M. Steffens,
H.-F. Nolting 1615–1619

Die Metallzentren der intakten nativen Cytochrom-c-Oxidase aus Rinderherz-Mitochondrien: EXAFS-spektroskopische Identifizierung und Charakterisierung eines neuartigen homodinuclearen Kupferzentrums (Cu_A) sowie des heterodinuclearen $\text{Fe}_{a3}\text{-Cu}_B$ -Zentrums

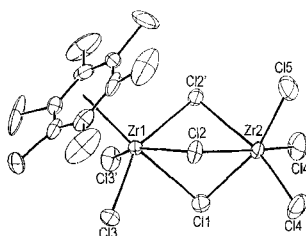
Übergangszustände für Elektronentransferreaktionen mit starken bindenden Wechselwirkungen treten bei Umsetzungen der Radikalanionen **1** ($n = 2, 3$) auf. Die Höhe der Aktivierungsbarriere für Elektronentransfer- ($\rightarrow 3$) und Substitutionsreaktion ($\rightarrow 2$) hängen von der Zahl n der CH_2 -Einheiten ab, wie Orbitalauswahlregeln aus Konfigurationsanalysen nahelegen und ab-initio-Rechnungen bestätigen.



G. N. Sastry, A. C. Reddy,
S. Shaik* 1619–1621

Polare und Elektronentransferreaktionen cyclisierbarer Radikalanionen: strukturelle Konsequenzen aus Orbitalauswahlregeln und Beschränkungen aufgrund der C-Kettenlänge

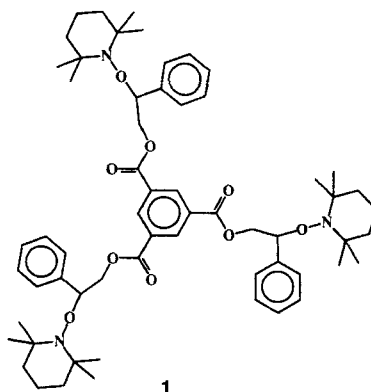
Unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur verläuft die ZrCl_4 -unterstützte Umlagerung von mehrfach methylierten Benzolen in halogenierten Lösungsmitteln, d.h. viel besser als die Jacobsen-Reaktion mit konzentrierter H_2SO_4 . Überraschend gut löslich ist dabei $(\text{ZrCl}_4)_n$ in Gegenwart von Durol. Die aktive Spezies bei der Reaktion von C_6Me_6 ist im Bild rechts dargestellt.



E. Solari, F. Musso, R. Ferguson,
C. Floriani*, A. Chiesi-Villa,
C. Rizzoli 1621–1623

Kohlenwasserstoff-Aktivierung durch Metallhalogenide: Katalyse der Jacobsen-Umlagerung durch in Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe lösliches $(\text{ZrCl}_4)_n$

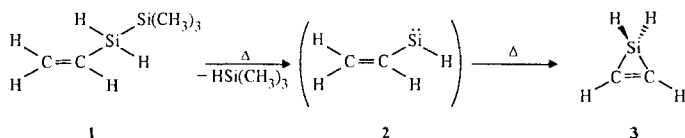
Mit multifunktionellen Initiatoren wie 1 lassen sich in einer neuartigen lebenden radikalischen Polymerisation Stern- und Pfropfpolymere geringer Polydispersität herstellen; die Molekülmasse jedes Seitenarms kann dabei genau kontrolliert werden.



C. J. Hawker* 1623–1627

Kontrolle der Molekülarchitektur in lebenden radikalischen Polymerisationen: Herstellung von Stern- und Pfropfpolymere

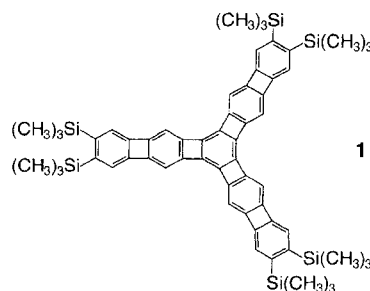
Seit der ersten Synthese eines Silacyclopropens vor fast zwanzig Jahren bemühte man sich, auch den unsubstituierten Grundkörper **3** herzustellen. Nun gelang dies endlich: Durch pyrolytische Trimethylsilanabspaltung entsteht aus **1** primär das Silandiyl **2**, das zu **3** cyclisiert.



G. Maier*, H. Pacl,
H. P. Reisenauer 1627–1629

Silacyclopropen: Bildung durch Hochvakuum-Blitzpyrolyse und matrixspektroskopische Identifizierung

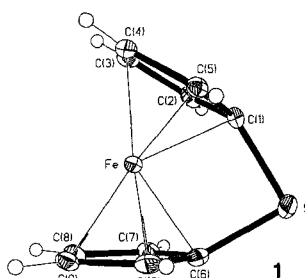
In vier Stufen und mit einer Ausbeute von 14% entsteht das [7]Phenylen **1** aus Hexakis(trimethylsilyl)ethinylbenzol. **1** ist nicht planar, sondern leicht gekrümmt, und in der Elementarzelle stehen sich zwei Moleküle versetzt gestaffelt in einer Konkav-konkav-Anordnung gegenüber.



R. Boese*, A. J. Matzger, D. L. Mohler,
K. P. C. Vollhardt* 1630–1633

C_3 -symmetrisches Hexakis(trimethylsilyl)-[7]phenylen [„Tris(biphenylenocyclobutadieno)cyclohexatrien“] – ein polycyclischer, benzoider Kohlenwasserstoff mit leicht gekrümmter Struktur

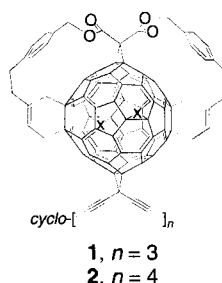
Ein Schwefelatom ist das kleinste verbrückende Element, das noch in ein [1]Ferrocenophan eingebaut werden kann. Dies zeigt die Synthese des purpurroten, kristallinen [1]Ferrocenophans **1** (Strukturbild rechts). Der Diederwinkel von $31.05(10)^\circ$ zwischen den Ebenen der Cyclopentadienylliganden ist der größte in [n]Metallophenanen der Eisengruppe.



J. K. Pudelski, D. P. Gates, R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners* 1633–1635

Synthese und Struktur des ersten [1]Ferrocenophans mit Schwefel als Brückenatom

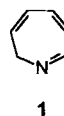
Cyclische Fulleren-Acetylen-Hybride, eine Tris(fulleren)-*cyclo*- C_{15} - (**1**) und eine Tetrakis(fulleren)-*cyclo*- C_{20} -Verbindung (**2**), wurden durch Eglinton-Glaser-Kupplung erhalten. Beide Oligomere fragmentieren unter MALDI-TOF-MS-Bedingungen unter sukzessivem Verlust der C_{60} -Bausteine, was einen kontrollierten Zugang zu den bisher nicht bekannten Ionen *cyclo*- C_{15}^+ und *cyclo*- C_{20}^+ eröffnen könnte. $X = (EtO_2CCH_2O_2C)_2C$.



L. Isaacs, P. Seiler, F. Diederich* 1636–1639

Lösliche Derivate von C_{195} und C_{260} : die ersten Verbindungen einer neuen Klasse von Kohlenstoffallotropen $C_{n(60+5)}$

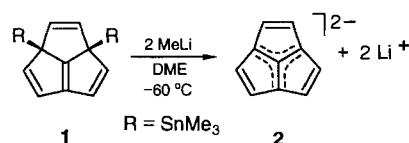
Sehr flüchtig und in Substanz unbeständig ist das 2*H*-Azepin **1**. Seine erstmalige Herstellung resultiert aus Arbeiten zur Synthese von Alkaloiden des Pfefferröhrlings. Beim Cyclisierungsschritt entsteht darüber hinaus ein bicyclisches Produkt einer überraschenden Diels-Alder-Reaktion.



D. Hamprecht, K. Polborn, W. Steglich* 1639–1641

Erste Synthese von 2*H*-Azepin

Reines 4,7-Bis(trimethylstannyl)dihydroacepentalen 1 läßt sich mit Methyllithium sauber in das Dilithiumacepentalendiid **2** überführen. Im Kristall bildet **2** Dimere, in denen die gewölbten Dianion-Einheiten mit den konvexen Seiten einander zugeordnet sind.



R. Haag, R. Fleischer, D. Stalke*, A. de Meijere* 1642–1644

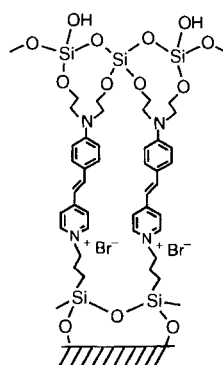
Dilithiumacepentalendiid: ein ungewöhnliches Dimer von Kontaktionen-Tripeln mit schalenförmigen Dianionen

Die Einführung hydrophober Seitenketten in benachbarte Positionen eines Dipeptidliganden führt infolge des Verbergens von Kohlenwasserstoffen zur kooperativen Verstärkung der elektrostatischen Bindung mit zwei Glycopeptid-Antibiotica. Diese Beobachtung könnte erklären, daß sich größere Änderungen der Gibbs-Energie ergeben, wenn Kohlenwasserstoffe in einer molekularen Erkennungsstelle verborgen werden, als sie aus dem Lösungsmittel-Transfer-Modell ("klassischer hydrophober Effekt") folgen.

G. J. Sharman, M. S. Searle, B. Benhamu, P. Groves, D. H. Williams* 1644–1646

Kooperative Verstärkung elektrostatischer Bindungen durch das Verbergen von Kohlenwasserstoffen

Bis zu 30mal schneller als bisher gelingt mit dem hier vorgestellten Verfahren der Aufbau von Supergittern, die Chromophore mit nichtlinearen optischen Eigenschaften kovalent verknüpft enthalten und durch hohe Azentrität, hohes SHG-Ansprechvermögen und Langzeit- sowie Temperaturstabilität gekennzeichnet sind. Rechts ist die im ersten Zyklus erhaltene Schichtstruktur schematisch dargestellt.



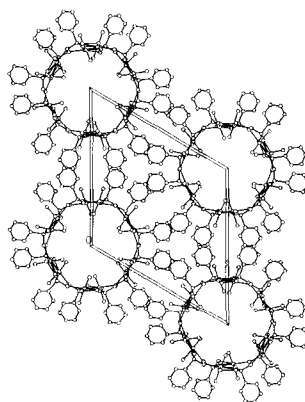
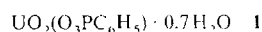
W. Lin, S. Yitzchaik, W. Lin, A. Malik, M. K. Durbin, A. G. Richter, G. K. Wong, P. Dutta, T. J. Marks* 1646–1649

Neue Materialien mit nichtlinearen optischen Eigenschaften durch topotaktische Selbstorganisation zu azentrischen, Chromophore enthaltenden Supergittern

Kinetik und Thermodynamik der Elektrocyclisierung werden günstig beeinflusst, wenn in ein Vinylallen ein Silylsubstituent eingeführt wird. Eine Reihe von Vinylallen **1** mit einer Silylgruppe am Vinylende lieferte unter Rückfluß in Xylol in sehr guten Ausbeuten die entsprechenden Cyclobutene **2**. Eine theoretische Erklärung für diese Beobachtung steht noch aus.



Ausschließlich Stapelwechselwirkungen zwischen den Phenylgruppen halten die eindimensionalen Kanäle in der Struktur von **1** zusammen (Bild rechts). Dies ergaben Röntgen-Pulveruntersuchungen, die außerdem einen *freien* inneren Durchmesser der Kanäle von über 7 Å lieferten.



M. Murakami*, H. Amii, K. Itami,
Y. Ito* 1649–1650

Bemerkenswerter Einfluß von Silylsubstituenten auf den elektrocyclischen Ringschluß von Vinylallen

D. M. Poojary, D. Grohol,
A. Clearfield* 1650–1652

Synthese und Röntgen-Pulverstrukturanalyse eines porösen Uranylphenylphosphonats mit eindimensionalen, von hydrophoben Bereichen umgebenen Kanälen

* Korrespondenzautor

BÜCHER

Nichtmetallchemie · T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting

Rolf Minkwitz 1653

Redox Mechanisms in Inorganic Chemistry · A. G. Lappin

Rudi van Eldik 1653

The Chemistry of the Fullerenes · A. Hirsch

Bernhard Kräutler 1654

The most Beautiful Molecule. An Adventure in Chemistry · H. Aldersey-Williams

Fullerene – die Bucky-Balls erobern die Chemie · J. Dettmann

Andreas Gügel 1654

Taschenatlas der Biochemie · J. Koolman, K.-H. Röhm

Hans-Joachim Galla 1655

Autorenregister und Konkordanz 1657

Berichtigung 1652

Vorschau 1658

Stichwortregister 1656

Englische Fassungen aller Aufsätze, Zuschriften und Highlights dieses Heftes erscheinen im Juliheft der *Angewandten Chemie International Edition in English*. Entsprechende Seitenzahlen können einer Konkordanz im ersten Augustheft der *Angewandten Chemie* entnommen werden.

Chemistry—A European Journal finden Sie nach S. 1658
mit einem eigenen Inhaltsverzeichnis.