

- [4] D. Heissler, R. Ocampo, P. Albrecht, J. J. Riehl, G. Ourisson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 496, zit. Lit.; B. R. T. Simoneit, R. N. Leif, F. R. Aquino Neto, D. A. Azevedo, A. C. Pinto, P. Albrecht, *Naturwissenschaften* **1990**, *77*, 380; S. M. B. De Grande, F. R. Aquino Neto, M. R. Mello, *Org. Geochem.* **1993**, *20*, 1039.
- [5] G. Ourisson, P. Albrecht, M. Rohmer, *Trends Biochem. Sci.* **1982**, *7*, 236.
- [6] Die Struktur von **3** wurde auf dem 13. Internationalen Symposium über mehrkernige, aromatische Kohlenwasserstoffe vorgestellt, das vom 1.–4. Oktober 1991 in Bordeaux (Frankreich) stattfand: V. Hauke, J. M. Trendel, P. Albrecht in *Polycyclic Aromatic Compounds* (Hrsg.: P. Garrigues, M. Lamotte), Gordon and Breach Science Publishers, Switzerland, **1993**, S. 451.
- [7] Zur Isolierung von **3** vgl. Lit. [6]. Zur Isolierung von **4–6** wurde eine Du Pont-Zorbax-ODS-HPLC-Säule (250 × 9.4 mm, 7 µm, 80 Å, MeOH/CHCl₃ 80:20) verwendet. **3** (9 mg), **4** (10 mg) und **5** (5 mg) fallen in über 94% Reinheit (GC-Auswertung) an und entsprechen jeweils etwa 10–20 ppm der Gesamtmenge organischen Extraktes (35 g kg⁻¹ Schiefer). **6** (0.2 mg) war zu weniger als 10% durch eine bekannte Verbindung verunreinigt.
- [8] D. A. Azevedo, F. R. Aquino Neto, B. R. T. Simoneit, *Org. Mass Spectrom.* **1990**, *25*, 475, zit. Lit.
- [9] In Einklang mit ihrer axialen Orientierung in all-*trans*-Strukturen (*γ*-gauche-Effekte!) erscheinen alle an Ringverknüpfungsstellen lokalisierten Methylgruppen bei hohem Feld im ¹³C-NMR-Spektrum: $\delta < 20$ (Ausnahme: C(12)-Methyl: $\delta \approx 26$). Die Resonanzen der zu den axialen Methylgruppen *trans*-ständigen axialen Methylprotonen (*J* ca. 13.0, 13.0, 4.0 Hz, zzgl. einer ⁴J-W-Typ-Kopplung ≤ 1 Hz) und der axialen Methinprotonen (*J* ca. 12.5, 2.0 Hz) (d. h. für **4**, H α -C(12), H α -C(16), H α -C(20), H α -C(22) bzw. H-C(10), H-C(14), H-C(18)) erscheinen bei hohem Feld im allgemeinen $\delta < 1.15$ (das ist für H α -C(12) und H-C(10) unter dem abschirmenden Einfluß der aromatischen Einheit weniger ausgeprägt). Diese Beobachtung weist im Zusammenhang mit der Abschirmung der jeweiligen Methylgruppen (37 < δ < 43) und Methin-Kohlenstoffatome (56 < δ < 62) darauf hin, daß es keine *γ*-gauche-Effekte gibt mit irgendeiner dieser Methylgruppen. Umgekehrt zeigen sowohl die Hochfeldverschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum (18 < δ < 20) für die verbleibenden Methyleinheiten (ausgenommen C(8), d. h. für **4**, C(9), C(13), C(17) und C(21)) als auch die Abschirmung ihrer jeweiligen axialen Protonen ($\delta > 1.2$) doppelte und dreifache *γ*-gauche-Wechselwirkungen mit den Methylgruppen.
- [10] MS (EI 70 eV): *m/z* (%): für **9**, R = H: 466 (25) [*M*⁺], 451 (32), 327 (19), 285 (72), 259 (60), 217 (100), 191 (57), 149 (24); **9**, R = Me: 480 (30) [*M*⁺], 465 (32), 395 (24), 327 (37), 299 (57), 259 (73), 231 (100), 191 (71), 163 (97); **9**, R = Et: 494 (22) [*M*⁺], 479 (30), 395 (100), 327 (15), 313 (23), 259 (36), 245 (39), 191 (36), 177 (51); **9**, R = Pr: 508 (20) [*M*⁺], 493 (25), 395 (100), 327 (45), 259 (70), 191 (59).
- [11] Das erste Fragmentierungsmuster – gezeigt für die Strukturen **9–9** bleibt in der ganzen hexacyclischen Reihe unverändert (der dominierende Peak bei *m/z* 395 taucht nur für R = H auf und wird für R ≥ Et zum Basispeak), wobei das zweite, das den die Seitenkette tragenden rechten Teil des Moleküls betrifft, in Abhängigkeit von dem betrachteten Homologen variiert (*m/z* 149 + *n* × 14, 217 + *n* × 14, 285 + *n* × 14, *n* = 0 und R = H für das C₃₄-Homologe).
- [12] C. L. Riediger, P. W. Brooks, M. G. Fowler, L. R. Snowdon, Poster auf dem „16th International Meeting on Organic Geochemistry“, Stavanger, Norwegen, September, **1993**, in *Organic Geochemistry* (Hrsg.: K. Øygard), Falch Hurtigtrykk, Kalbakken, Norwegen, **1993**, S. 302.
- [13] W. Herz, J. S. Prasad, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4173.
- [14] C. Spyckerelle, A. C. Greiner, P. Albrecht, G. Ourisson, *J. Chem. Res. (S.)* **1977**, 334; *J. Chem. Res.* **1977**, 3829; G. A. Wolff, J. M. Trendel, P. Albrecht, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6721, zit. Lit.
- [15] a) E. E. van Tamelen, R. G. Nadeau, *Bioorg. Chem.* **1982**, *11*, 197; b) W. S. Johnson, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 9; c) M. Nishizawa, H. Takenaka, Y. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 522; d) P. F. Vlad, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 1329.
- [16] Bei Verbindungen, die sich durch eine C₃-Isopreneinheit unterscheiden, haben die Werte der spezifischen Drehungen entgegengesetzte Vorzeichen. Unterstellt man, daß sie auch in ihrer enantiomeren Teilstruktur alternieren und daß die unmittelbare stereochemische Umgebung des aromatischen Rings, d. h. die Konfigurationen an C(10) und C(11), für das Vorzeichen der Drehwerte bestimmend sind, können wir vorläufig den isolierten Produkten die dargestellten absoluten Konfigurationen zuweisen, da Abieta-8.11.13-trien, das eine dem tricyclischen Mitglied **7** der Reihe (auch in Messel-Schiefer gefunden) analoge Struktur hat, und dessen absolute Konfiguration bekannt ist, rechtsdrehend ist. (O. Jeger, O. Dürst, G. Büchi, *Helv. Chim. Acta* **1947**, *30*, 1853).
- [17] J.-M. Renoux, M. Rohmer, *Eur. J. Biochem.* **1986**, *155*, 125.
- [18] M. D. Collins, D. Jones, *Microbiol. Rev.* **1981**, *45*, 316.
- [19] J. R. Hanson, *Nat. Prod. Rep.* **1992**, *9*, 481.
- [20] Die durch Gaschromatographie-Isotopenmassenspektrometrie ermittelten und in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten ausgedrückten Kohlenstoffisotopenzusammensetzungen (¹³C/¹²C) der aromatischen Kohlenwasserstoffe **3–6** liegen in einem ziemlich engen Bereich (– 30.5 bis – 34.5‰), was auf eine mögliche gemeinsame Herkunft hinweist. Sie unterscheiden sich auffallend von denen für pentacyclische Triterpenderivate höherer Pflanzen aus der gleichen Messel-Schiefer-Probe (– 23 bis – 25‰) und liegen am Rand des Bereiches für aromatische, gesättigte hopanoide Kohlenwasserstoffe (– 34 bis – 66‰), dessen Spann-

weite die Vielfältigkeit der prokaryontischen Organismen in der natürlichen Umgebung widerspiegelt. Das Gammaceran-Derivat mit einem aromatischen Ring A, das wahrscheinlich von Protozoa stammt (H. R. Harvey, G. B. McManus, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1991**, *55*, 3387, zit. Lit.), einen Wert hat (– 33.1‰), der gut zu denen der von uns identifizierten Verbindungen paßt. $\delta = 10^3 [(R_x - R_s)/R_s]$, wobei *R* = ¹³C/¹²C, *x* die Probe bezeichnet, *s* den PDB-Standard (PDB = Pee Dee Belemnite; der Standard ist ein Belemnite aus der Pee Dee-Formation von South Carolina) und *R_s* = 0.0112372. Mittelwerte von mindestens drei reproduzierbaren Messungen.

Eine konvergente Synthese von 2,5-*trans*-verknüpften Oligo(tetrahydrofuranen), potentiellen Bausteinen einer Ionenkanal-aktiven Polyetherhelix **

Ulrich Koert*, Matthias Stein und Klaus Harms

Fragen nach Struktur, Funktion und Regulation membranständiger Ionenkanäle stehen im Mittelpunkt eines interdisziplinären Forschungsgebiets^[1]. Der präparativ tätige Chemiker kann durch die Synthese nichtnatürlicher Ionenkanäle^[2] Modellsysteme verfügbar machen, deren Studium wertvolle Beiträge zum besseren Verständnis biologischer Ionenkanäle liefern könnte. Für den Transport von Na⁺- und K⁺-Ionen bieten sich Kanäle mit Polyetherstruktur an. Abbildung 1 zeigt eine Gegenüberstellung unterschiedlicher Ionenkanalmodelle auf Polyetherbasis.

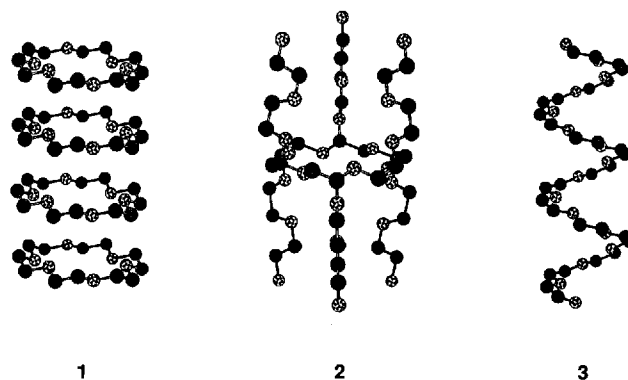


Abb. 1. Ionenkanalmodelle auf Polyetherbasis. 1: zylindrische Anordnung von Kronenethern, 2: Polyetherstränge, 3: Polyetherhelix. Gerasterte Kugeln: C-Atome; Kugeln mit viereckigen Punkten: O-Atome.

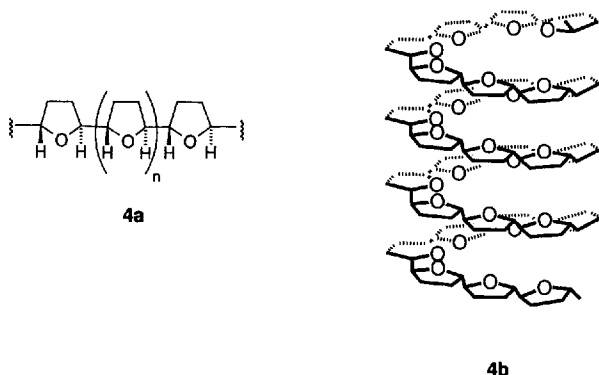
Bisher wurde versucht, durch eine zylindrische Anordnung von Kronenethermolekülen **1**^[3] oder durch eine Bündelung von Polyethylenglycolsträngen **2**^[4] Ionenkanäle aufzubauen. Bei einer zylindrischen Anordnung von Kronenethern **1** ist ein Kation innerhalb einer Kronethereinheit relativ stark gebunden und muß beim Sprung zum jeweils nächsten Kronenethermole-

* Dr. U. Koert, Dipl.-Chem. M. Stein, Dr. K. Harms
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35043 Marburg
Telefax: Int. + 6421/288917

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Den Firmen Wacker AG und BASF AG danken wir für Chemikalienspenden. M. S. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

kül eine Energiebarriere überwinden. Die energetischen Nachteile eines diskontinuierlichen Transports werden in einer Polyetherhelix 3 weitgehend vermieden. Wir berichten hier über eine neue Synthese von Oligo(tetrahydrofuranen)^[5], einer Klasse von Polyetherverbindungen, die als Bausteine für Polyetherhelices Verwendung finden könnten.

Die Betrachtung von CPK-Modellen zeigt, daß ein Oligomer 4a (Schema 1) aus 2,5-*trans*-verknüpften Tetrahydrofuraneinheiten dann eine helicale Konformation 4b einnehmen könnte, wenn die relative Konfiguration im Tetrahydrofuranoligomer *trans-anti-trans* ist^[6]. Im Inneren einer Membran sollte diese Polyetherhelix die Funktion eines Ionenkanals erfüllen.



Schema 1. 2,5-verknüpfte Oligo(tetrahydrofurane) 4a mit der relativen Konfiguration *trans-anti-trans* und schematische Darstellung einer Polyetherhelix 4b.

Daß ein 2,5-*trans*-verknüpftes Oligo(tetrahydrofuran) als Strukturgrundlage einer Polyetherhelix dienen könnte, zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse^[7] des dimeren THF-Lactons 5, das eine 2,5-*trans*-Verknüpfung aufweist (Abb. 2). Die beiden O-Atome der THF-Einheiten sind *gauche* angeordnet, und diese *gauche*-Anordnung ist als Konformationsvoraussetzung für eine THF-Helix anzusehen. Eine THF-Polyetherhelix könnte in einer Membran durch die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den THF-Methylengruppen und den Alkylketten der Membranlipide zusätzlich stabilisiert werden. Bei einer Steighöhe von sieben O-Atomen müßte eine Helix aus vier bis fünf Windungen ausreichen, um eine Membran von 5 nm Durchmesser zu überbrücken.

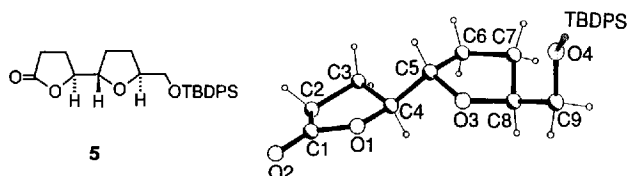
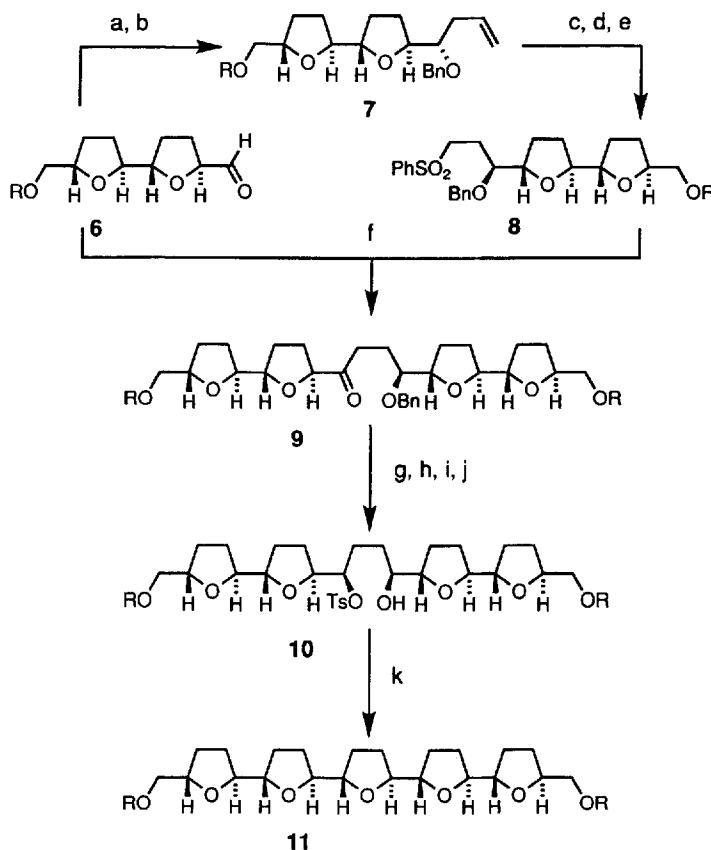


Abb. 2. Struktur des dimeren Tetrahydrofuranerivats 5 im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die drei Alkylreste am Si-Atom der Schutzgruppe nicht mit abgebildet. TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl.

Eine Helix kann in Form ihrer beiden Enantiomere, dem *P*- und dem *M*-Isomer, vorkommen. Der Wendelsinn einer THF-Polyetherhelix ergibt sich aus der absoluten Konfiguration der chiralen THF-Einheiten. Um eine Polyetherhelix mit einem vorhersagbaren Wendelsinn aufzubauen, bedarf es daher zuerst der Synthese enantiomerenreiner Oligo(tetrahydrofurane) vom Typ 4. Wir berichten hier über einen konvergenten Zugang zu enantiomerenreinen, 2,5-*trans*-verknüpften Oligo(tetrahydrofuranen)^[8].

Ausgangspunkt der konvergenten Synthese des pentameren Tetrahydrofurans 11 (Schema 2) war der enantiomerenreine Aldehyd 6^[8]. Reagens-kontrollierte Allylborierung nach H. C. Brown et al.^[9] ergab den Homoallylalkohol (*ds*: 85:15), der



Schema 2. Konvergente Synthese des pentameren Tetrahydrofurans 11. R = TBDPS; Bn = Benzyl, Ts = Tosyl. a) (–)-*B*-Allyldiisopinocampheylboran, THF, –78 °C, 73%; b) BnBr, NaH, THF, 90%; c) O₃, CH₂Cl₂, Ph₃P, dann NaBH₄, MeOH, 87%; d) PhSSPh, Bu₃P, CH₂Cl₂, 98%; e) MMPP (Magnesiummonoperoxophthalat), EtOH, 90%; f) 1: Lithiumdiisopropylamid, THF, –78 °C; 2: (COCl)₂, DMSO, Et₃N, CH₂Cl₂; 3: Al/Hg, THF/*n*PrOH, 4:1, 73%; g) NaBH₄, MeOH, *ds*: 50:50, Trennung der Epimere durch Chromatographie, 45%; h) Tosylchlorid, Pyridin 20 °C, 81%; j) H₂, Pd/C, MeOH, 75%; k) NaH, THF, 50 °C, 2 h, 60%.

direkt weiter zur benzylgeschützten Verbindung 7 umgesetzt wurde. Die relative Konfiguration des neu entstandenen Stereozentrums wurde mit Hilfe von Vergleichsverbindungen zugeordnet^[8], deren relative Konfiguration durch Röntgenstrukturanalysen abgesichert sind. Die terminale Doppelbindung von Verbindung 7 wurde ozonisiert. Der bei der reduktiven Aufarbeitung der Ozonolyse erhaltene Alkohol ließ sich in das Sulfon 8 überführen. Im Kupplungsschritt wurde das lithiierte Sulfon mit dem Aldehyd 6 umgesetzt. Nach Swern-Oxidation und Desulfonierung erhielt man das stereochemisch einheitliche Keton 9. Um den intramolekularen Ringschluß zum neu entstehenden Tetrahydrofuranring vorzubereiten, wurde die Ketogruppe reduziert und der resultierende Alkohol tosyliert. Nach katalytischer Hydrierung zur Abspaltung der Benzylschutzgruppe erhielt man 10. Schließlich wurde in einer intramolekularen, unter Inversion verlaufenden Substitutionsreaktion, der neue Tetrahydrofuranring geschlossen. Die C₂-Symmetrie des pentameren Tetrahydrofurans 11 läßt sich an Hand des halben Signalsatzes im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum (Tabelle 1) belegen.

Tabelle 1. Ausgewählte analytische und spektroskopische Daten der Verbindungen **8**, **9** und **11**.

<p>8: farbloses Öl; $[\alpha]_D^{20} = -14.5$ ($c = 4.00$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ [a]: $\delta = 1.01$ (s, 9H), 1.66–2.00 (m, 10H), 3.02–3.10 (m, 1H), 3.19–3.29 (m, 1H), 3.41–3.47 (m, 1H), 3.59 (dd, $J = 10.4$, 5.3 Hz, 1H), 3.66 (dd, $J = 10.4$, 4.5 Hz, 1H), 3.82–3.90 (m, 2H), 3.98–4.04 (m, 1H), 4.05–4.13 (m, 1H), 4.45 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 4.66 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 7.20–7.37 (m, 10H), 7.46–7.67 (m, 8H), 7.81–7.84 (m, 2H); $^{13}\text{C-NMR}$ [b] $\delta = 19.3$ (s), 24.1 (t), 26.9 (q), 27.0 (t), 28.1 (t), 28.2 (t), 28.4 (t, 2C), 52.9 (t), 66.7 (t), 72.7 (t), 78.8 (d), 79.9 (d), 81.6 (d, 2C), 81.8 (d), 127.6 (d), 127.7 (d), 128.0 (d), 128.1 (d), 128.4 (d), 129.3 (d), 129.5 (d), 129.6 (d), 133.6 (d), 133.8 (s), 135.7 (d), 138.5 (s), 139.3 (s); korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{41}\text{H}_{50}\text{O}_6\text{Si}$</p> <p>9: farbloses Öl; $[\alpha]_D^{20} = -15.4$ ($c = 1.20$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ [a]: $\delta = 1.01$, 1.02 (jeweils s, 18H), 1.58–1.99 (m, 16H), 2.29–2.55 (m, 4H), 3.32–3.36 (m, 2H), 3.60–3.67 (m, 4H), 3.71–3.77 (m, 1H), 3.87–3.91 (m, 2H), 4.02–4.15 (m, 4H), 4.50 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 4.73 (d, $J = 11.7$ Hz, 1H), 7.29–7.36 (m, 17H), 7.63–7.65 (m, 8H); $^{13}\text{C-NMR}$ [b]: $\delta = 19.4$ (s), 20.0 (s), 24.8 (t), 27.0 (q), 27.1 (q), 28.4 (t), 28.5 (t), 28.6 (t), 33.1 (t), 38.9 (t), 42.6 (t), 66.5 (t), 66.7 (t), 72.8 (t), 73.8 (d), 79.7 (d), 79.9 (d), 80.5 (d), 81.8 (d), 82.1 (d), 82.6 (d), 127.5 (d), 127.7 (d), 127.8 (d), 128.0 (d), 128.1 (d), 128.3 (d), 128.4 (d), 129.6 (d), 129.7 (d), 133.9 (s), 135.7 (d), 139.2 (s), 210.9 (s); korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{61}\text{H}_{78}\text{O}_9\text{Si}_2$</p> <p>11: farbloses Öl; $[\alpha]_D^{20} = -10.4$ ($c = 0.60$, CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ [c]: $\delta = 1.04$ (s, 18H), 1.60–2.03 (m, 20H), 3.60 (dd, $J = 10.4$, 5.7 Hz, 2H), 3.69 (dd, $J = 10.4$, 4.3 Hz, 2H), 3.85–3.97 (m, 8H), 4.10–4.15 (m, 2H), 7.35–7.37 (m, 12H), 7.65–7.68 (m, 8H); $^{13}\text{C-NMR}$ [d]: $\delta = 19.3$ (s), 26.9 (q), 28.0 (t), 28.1 (t), 28.2 (t), 28.3 (t), 28.5 (t), 66.6 (t), 79.7 (d), 81.6 (d, 2C), 81.8 (d), 81.9 (d), 127.6 (d), 129.5 (d), 133.8 (s), 135.6 (d), 135.7 (d); HR-MS für $\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{O}_7\text{Si}_2$: ber.: 888.4816; gef.: 888.4951</p>	
---	--

[a] 300 MHz (CDCl_3), 20°C; [b] 75 MHz (CDCl_3), 20°C; [c] 500 MHz (CDCl_3), 20°C; [d] 126 MHz (CDCl_3), 20°C.

Die sieben O-Atome von **11** würden ausreichen, um in einer helicalen Konformation eine Helixwindung zu bilden. Um die zur Überbrückung einer Membran notwendige Moleküllänge von vier bis fünf Helixwindungen zu erreichen, sind noch längere Oligo(tetrahydrofuran) notwendig. Dafür erscheinen uns zwei Wege besonders erfolgversprechend: zum einen die Verwendung einer bidirektionalen Synthesestrategie und zum anderen die Verknüpfung von Oligo(tetrahydrofuran)-Einheiten durch Amidbrücken.

Eingegangen am 22. Dezember 1993 [Z 6572]

- [1] R. B. Gennis in *Biomembranes, Molecular Structure and Function*, Springer, New York, 1989, S. 270–306.
- [2] a) G. G. Cross, T. M. Files, T. D. James, M. Zojaji, *Synlett* 1993, 449–460; b) C. J. Stankovic, S. L. Schreiber, *Chemtracts: Org. Chem.* 1991, 4, 1–20; c) J. D. Lear, Z. R. Wassermann, W. F. DeGrado, *Science* 1988, 240, 1177–1181.
- [3] a) R. J. M. Nolte, A. J. M. VanBeijnen, J. G. Neeve, J. W. Zwikker, A. J. Verkley, W. Drenth, *Isr. J. Chem.* 1984, 24, 297; b) A. Nakano, Q. Xie, J. V. Mallen, L. Echegoyen, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 1287; c) V. E. Carmichael, P. J. Dutton, T. M. Fyles, T. M. James, J. A. Swan, M. J. Zojaji, *ibid.* 1989, 111, 767; d) N. Voyer, *ibid.* 1991, 113, 1818.
- [4] M. J. Pregel, L. Jullien, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 1992, 104, 1695–1697; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 1637–1639.
- [5] a) Überblick zu Polyeoxid-Cyclisierungen als Zugang zu Oligo(tetrahydrofuranen): H.-J. Altenbach in *Organic Synthesis Highlights* (Hrsg.: J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-J. Reissig), VCH, Weinheim, 1991, S. 145–150; b) T. R. Hoyer, J. Suhadolnik, *Tetrahedron* 1986, 42, 3309–3362; c) T. R. Hoyer, P. R. Hanson, A. C. Kovelesky, T. D. Ocain, Z. Zhuang, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 114, 9369–9371; e) eine Übersicht zur Synthese von 2,5-disubstituierten Tetrahydrofuranen: J.-C. Harmange, B. Figadere, *Tetrahedron: Asymmetry* 1993, 4, 1711–1754; f) Schon Polyethylenoxid weist im kristallinen Zustand helicale Domänen auf, die sich zur Ionenleitung nutzen lassen: R. Dupon, B. L. Papke, M. A. Ratner, D. H. Whitmore, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 6247–6251; g) Untersuchungen zu verwandten Strukturen auf dem Polymergebiet: W. J. Schultz, M. C. Etter, A. V. Pocius, S. Smith, *ibid.* 1980, 102, 7982–7984; h) Oligo(tetrahydrofuran): X. Wang, S. D. Erickson, T. Iimori, W. C. Still, *ibid.* 1992, 114, 4128–4137.
- [6] Diese Annahme wird von Ergebnissen von Kraftfeld-Rechnungen gestützt, die für ein Tetrahydrofuran-Trimer durchgeführt wurden; MacroModel V3.5X/MM2*, 1992, Columbia University, New York; F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, C. Caufield, M. Lipton, G. Chang, T. Hendrickson, W. C. Still, *J. Comput. Chem.* 1980, 1, 440.
- [7] Kristallographische Daten für **5** ($\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{Si}$, $M = 408.60$): monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 1055.5(2)$, $b = 798.3(2)$, $c = 1493.6(3)$ pm, $\beta = 109.12(3)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.141 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 10.34 \text{ cm}^{-1}$. Messung der Daten bei

Raumtemperatur mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; 3532 gemessene Reflexe, davon 3392 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0231$), die alle zur Verfeinerung benutzt wurden. Lösung mit Direkten Methoden im Siemens-SHELXTL-PLUS(VMS)-Programmsystem, Verfeinerung an F^2 mit SHELXL-93, $wR2 = 0.1197$ für alle Daten, Gewicht $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0739 P)^2 + 0.4065 P]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, GOF = 1.032, der konventionelle R -Wert für 2701 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ berechnete sich zu 0.0471, alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, H-Atome „reitend“ auf berechneten Positionen mit festen Temperaturfaktoren verfeinert. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-VAX-II und einer VAX-6000-420 durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400533 angefordert werden.

- [8] Über einen linearen Zugang zu dimeren und trimeren Oligo(tetrahydrofuranen): U. Koert, M. Stein, K. Harms, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 2299–2302.
- [9] P. K. Jadhav, K. S. Bhat, P. T. Perumal, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* 1986, 51, 432–439.

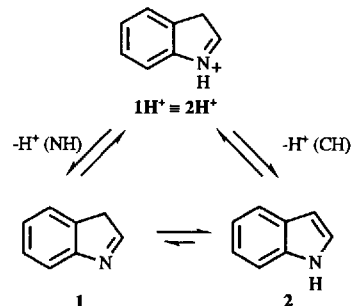
3-H-Indol**

Ivo G. Gut und Jakob Wirz*

Wir konnten 3-H-Indol **1** erstmals spektroskopisch nachweisen und haben dessen kinetische und thermodynamische Stabilität in wässriger Lösung bestimmt. Mehrere Reaktionen des Indols (1-H-Indol, **2**) und seiner Derivate verlaufen über die 3-H-Tautomere^[1], so zum Beispiel der säurekatalysierte Austausch des Wasserstoffatoms am Kohlenstoffatom 3 von **2** mit dem Lösungsmittel (Schema 1)^[2] sowie die durch Tryptophanase und Tryptophan-Synthase katalysierten Reaktionen^[3].

Hill et al. haben **2** und Acetophenon als Photoproducte von *N*-Indolinyllacetophenon **3** identifiziert und vorgeschlagen, daß **1** und das Enol von Acetophenon als primäre Photoproducte durch Norrish-Typ-II-Spaltung von **3** gebildet werden (Schema 2)^[4].

Als wir eine verdünnte Lösung von **3** (10^{-4} M) in wasserfreiem Diethylether bei Raumtemperatur bestrahlten (308 oder 313 nm), entsprachen die Änderungen des UV-Spektrums nicht der Bildung eines 1:1-Gemisches von Acetophenon und **2**. Erst beim Stehenlassen unter Lichtausschluß veränderte sich das Absorptionsspektrum der bestrahlten Lösung mit einer Halbwertszeit von ca. 10 h zu dem der erwarteten Endprodukte. Wir ordnen diese langsame Reaktion der Ketonisierung des Enols von Acetophenon zu. Die markante, schmale Absorptionsbande von Indol bei 287 nm war schon unmittelbar nach der Bestrahlung erkennbar, und ihre Intensität nahm bei der Dunkelreaktion nicht mehr zu. Durch Subtraktion des Spektrums von Indol



Schema 1.

[*] Prof. Dr. J. Wirz, Dr. I. G. Gut
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)
Telefax: Int. +61/267-38 55

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung und von der Ciba-Geigy AG gefördert. Wir danken den Herrn P. Renold und G. Strasser, Basel, für experimentelle Mitarbeit und Prof. A. J. Kresge, University of Toronto, sowie Prof. J. Liebman, University of Maryland, für nützliche Hinweise.