

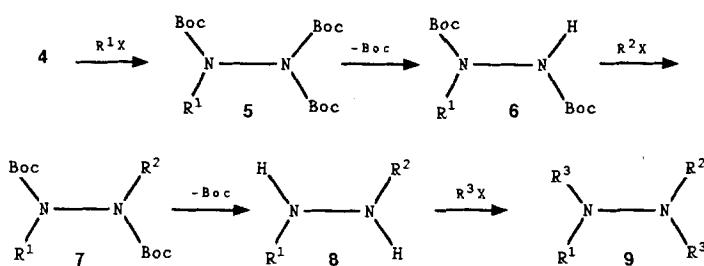
Tabelle 1. Synthese der Hydrazine 5–7 [8].

R ¹		5	Ausb. [%]	Schmp. [°C]		6	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	R ²		7	Ausb. [%]	Schmp. [°C]
a	Me		97	[a]			–	–				96	[a]
b	n-C ₆ H ₁₃		94	[a]			–	–				91	66–68
c	BzL		81–100	58–59		89	102–103		Me			96	[a]
d	p-NO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃		98	68–70		74	108.5–110		2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃			91	66–68
e	2,4-(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃		86–90	143–144		95	134–135						
f	Dansyl [b]		61	144.5–145.5		–	–						

[a] Fällt als Öl an. [b] Dansyl = 5-(Dimethylamino)naphthalin-1-sulfonyl.

sechs Beispiele aus Tabelle 1 doch deutlich, daß **4** zufriedenstellend reagiert.

Die Imidodicarbonatfunktion in **5** wurde mit kleinen Mengen an Trifluoressigsäure^[4] unter Bildung von **6** gespalten (Tabelle 1). Auch in Hydrazinen des Typs **5** kann also eine der beiden Boc-Gruppen des zweifach geschützten Stickstoffatoms wie postuliert selektiv abgespalten werden.



Eine zweite Alkylierung wurde bislang nur in zwei Fällen unter Bedingungen durchgeführt, die denen der Umsetzung von **4** ähneln (Tabelle 1). In den Produkten **7c** und **7d** können die Boc-Gruppen nicht selektiv abgespalten werden. Deshalb wurden diese Verbindungen mit 4 M HCl/Dioxan zu den Hydrochloriden **8c** bzw. **8d** umgesetzt (96 bzw. 87%), von denen das erste zu **9c** diacetyliert wurde^[9] ($R^3 = \text{Ac}$). Mit einem geeigneten Reduktionsmittel sollten Verbindungen dieser Art zu Tetraalkylhydrazinen reagieren.

Unsere Experimente mit **4** deuten auch darauf hin, daß mit einem analogen Reagens, das zwei Boc- und eine zu Boc orthogonale Schutzgruppe aufweist, Hydrazinderivate mit vier nicht-identischen Substituenten hergestellt werden können. Darüber hinaus könnte diese Strategie zur Derivatisierung von Diaminen geeignet sein.

Experimentelles

4: Das Hydrazin **1** (10.0 g, 60.2 mmol) wurde in einer Portion unter kräftigem Rühren zu geschmolzenem Boc₂O (43.3 g, 200 mmol) gegeben. Nach 15 min heftiger Gasentwicklung und Bestimmung des Reaktionsendes durch Dünnschichtchromatographie (DC) wurde in 10 min eine Lösung von DMAP (183 mg, 1.5 mmol) in CH₃CN (6 mL) unter kräftigem Rühren zugegeben. Nach 15 min war die Gasentwicklung beendet und die Reaktion vollständig abgelaufen (DC-Kontrolle). Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Diethylether gelöst, die Lösung mit Zitronensäure-, NaHCO₃- und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Durch Verdampfung des Lösungsmittels erhielt man **3** als farbloses Öl in nahezu quantitativer Ausbeute. ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.42$ (s, 18 H, NBoc₂), 1.49 (s, 9 H, NHBoc), 5.26 (s, 2 H, CH₂Ph), 7.30–7.41 (br. m, 5 H, Ph). Verbindung **3** wurde gelöst in CH₃OH (500 mL) über Pd/C (5%, 1.2 g) 3 h hydriert (DC-Kontrolle). Der Katalysator wurde abfiltriert (Celite), das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand aus Petrolether umkristallisiert, wobei reines **4** in Form weißer Kristalle anfiel; Ausbeute: 16.3 g (82% ausgehend von **1**); Schmp. 104.5–105.5 °C; dünnschichtchromatographisch rein. ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 20 °C, TMS): $\delta = 1.48/1.51$ (zwei Signale, zusammen 27 H, Boc), 6.47/6.18 (zwei br. Signale, zusammen 1 H, NH); korrekte C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 20. Juni 1996 [Z 9246]

Stichworte: Alkylierungen · Hydrazine · Phasentransferkatalyse · Schutzgruppen

- [1] Übersichtsartikel: U. Jensen-Korte, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, **1990**, Bd. 16a, S. 421–529.
- [2] T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1991**, Kap. 7.
- [3] a) B. Młotkowska, A. Zwierzak, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4731–4734; b) S. Zawadzki, K. Osowska-Pacewiczka, A. Zwierzak, *Synthesis* **1987**, 485–487; c) M. Kluba, A. Zwierzak, *ibid.* **1981**, 537–539.
- [4] R. D. Connell, T. Rein, B. Åkermark, P. Helquist, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3845–3849.
- [5] a) L. Grehn, U. Ragnarsson, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 291–292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 296–301; b) *ibid.* **1985**, 97, 519–520 bzw. **1985**, 24, 510–511; c) *Synthesis* **1987**, 275–276; d) *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1988**, 53, 2778–2786; e) F. Degerbeck, L. Grehn, U. Ragnarsson, *Acta Chem. Scand.* **1993**, 47, 896–898.
- [6] E. Wünsch, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 797–802.
- [7] a) G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 602–615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 569–582; b) D. L. Flynn, R. E. Zelle, P. A. Grieco, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2424–2426.
- [8] Alle festen Produkte **5**–**7**, für die Schmelzpunkte angegeben sind, gaben zufriedenstellende C,H,N-Analysen. Die ¹H-NMR-Spektren aller Verbindungen waren eindeutig interpretierbar und wiesen in vielen Fällen auf zwei oder mehrere Konformere hin.
- [9] T. Curtius, *J. Prakt. Chem.* **1900**, 62, 83–126.

Cyclisches [6]- und [8]Paraphenylacetylen**

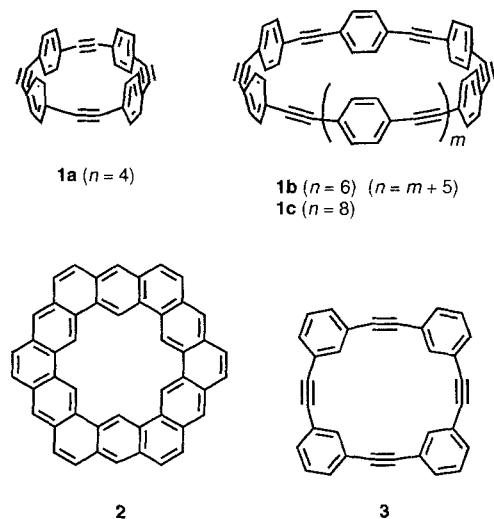
Takeshi Kawase, Hossein R. Darabi und Masaji Oda*

Die π -Orbitale von konjugierten carbocyclischen Verbindungen (Annulen) stehen gewöhnlich senkrecht zur Ringebene. Neben dieser Art von Konjugation ist eine andere topologisch möglich, bei der die π -Orbitale horizontal auf einer starren Oberfläche angeordnet und gürteelförmig konjugiert sind. Seit der Entdeckung der Fullerene^[11] und der Kohlenstoff-Nanoröhren^[12] wird auf einer gekrümmten Oberfläche vollständig konjugierten Verbindungen intensive Aufmerksamkeit gewidmet^[13]. Über Versuche zur Synthese von Verbindungen mit gürteelförmiger Konjugation, wie $[n]$ Cyclokarbonstoff^[14], Cyclacen^[5], cyclischem Oligoparaphenylen^[16] und weiteren^[17], wurde berichtet. Diese Moleküle sind nicht nur vom synthetischen und theoretischen Standpunkt von Interesse, sondern auch als Wirtmoleküle, die einen starren Hohlraum mit konjugiertem π -Elektronensystem aufweisen. Eine weitere Klasse von Verbindungen mit gürteelförmiger Konjugation sind cyclische Oligomere von

[*] Prof. Dr. M. Oda, Dr. T. Kawase, H. R. Darabi
Department of Chemistry
Graduate School of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)
Telefax: Int. + 6/850-5387

[**] Diese Arbeit wurde durch Grants-in-Aid for Scientific Research (08454201 und 08640683) des japanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft und Kultur gefördert.

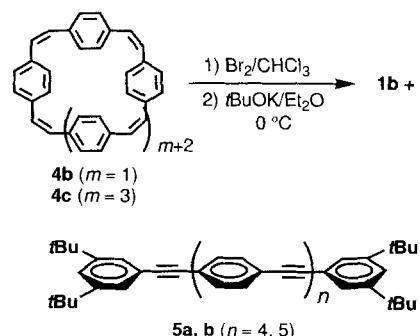
Phenylacetylen (in der *para*-Position), z. B. [2_n]Paracyclophan-*n*-in **1** (cyclisches [n]Paraphenylacetylen, [n]CPPA^[18]). Unter diesen ist [6]CPPA **1b** ein Strukturisomer von Kekulé **2**^[19], ebenfalls mit *D*_{6h}-Symmetrie. Wir berichten hier über die Synthese von **1b** und [8]CPPA **1c**, den ersten isolierbaren, gürtelförmig konjuguierten Verbindungen.



Kürzlich haben wir über die Synthese des [2₄]Metacyclophantetrains **3** berichtet, eines Strukturisomers von [4]CPPA **1a**, das über Bromierung/Dehydrobromierung der Vorläufer-Tetraene erhalten wurde^[10]. Angesichts der erfolgreichen Bildung von **3** und der trotz beträchtlicher Spannung recht guten Stabilität unter basischen Bedingungen sollte sich **1**, das eine günstige Ringgröße aufweist, auf ähnliche Weise synthetisieren lassen. Ähnlich wie bei **2** sollte durch die hohe Symmetrie der CPPAs die auftretende Spannung über das Molekül verteilt und so die kinetische Instabilität verringert werden.

Ein Gemisch aus dem [2₆]Paracyclophanhexaen **4b** und dem [2₈]Paracyclophanoctaen **4c** (ca. 4:1) – hergestellt durch McMurry-Kupplung von 4,4'-Diformyl-(Z)-stilben in ca. 20% Ausbeute (mit [2₄]Paracyclophantetraenen in 30–40% Ausbeute)^[11] – wurde mit Brom (10 Äquiv., CHCl₃, RT) umgesetzt und das Rohprodukt mit *t*BuOK (16 Äquiv., RT) in Diethylether behandelt (Schema 1). Man erhielt **1b** und **1c** (4:1) in 85% Ausbeute. Mit Furan als Lösungsmittel wurde ebenfalls das CPPA-Gemisch (45% Ausbeute) erhalten, THF und DME führten allerdings zu komplexen Gemischen.

Die Trennung der CPPAs gelang durch Gelpermeationschromatographie^[12] und lieferte **1b** und **1c** als feine, gelbe Nadeln. Beide Verbindungen (insbesondere **1b**) sind sowohl in Lösung



Schema 1.

als auch als Feststoffe empfindlich gegenüber Sauerstoff, unter Inertgas dagegen recht stabil. Beim Erhitzen an Luft zersetze sich **1b** bei etwa 80 °C explosionsartig zu einem braunen, polymeren Stoffgemisch, während es in einem entgasten, verschlossenen Glaskapillarröhrchen erst bei etwa 240 °C zerfiel. Das weniger gespannte **1c** zersetze sich an Luft bei etwa 120 °C. Die Verbindungen **1b** und **1c** sind recht gut in organischen Lösungsmitteln löslich, während acyclische Oligomere **5**^[13] mit *tert*-Butylgruppen ab dem Hexamer **5b** schwer löslich sind.

Die Strukturen von **1b** und **1c** wurden aus ihren spektroskopischen Daten ermittelt (Tabelle 1)^[14]. In Übereinstimmung mit

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten von **1b**, **1c**, **5a**, **5b**, **6** und **7**.

1b : MS (FAB): <i>m/z</i> = 600 (<i>M</i> ⁺); ¹ H-NMR (270 MHz, CDCl ₃): δ = 7.35 (s); ¹³ C-NMR (67.8 MHz, CDCl ₃): δ = 97.65, 123.93, 130.87; UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 252 (4.55), 330sh (4.85), 350 (5.09), 400sh (3.95); Raman (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2203.4 cm ⁻¹ (C≡C)
1c : MS (FAB): <i>m/z</i> = 800 (<i>M</i> ⁺); ¹ H-NMR (270 MHz, CDCl ₃): δ = 7.40 (s); ¹³ C-NMR (67.8 MHz, CDCl ₃): δ = 94.95, 123.67, 131.21; UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 245 (4.55), 335sh (4.85), 356 (4.91), 390sh (4.40); Raman (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2204.5 cm ⁻¹ (C≡C)
5a : Schmp. 290–291 °C; MS (FAB): <i>m/z</i> = 803 (<i>M</i> ⁺ + H); ¹ H-NMR (270 MHz, CDCl ₃): δ = 1.34 (s, 36 H), 7.39 (t, <i>J</i> = 1.5 Hz, 2 H), 7.42 (d, <i>J</i> = 1.5 Hz, 4 H); ¹³ C-NMR (67.8 MHz, CDCl ₃): δ = 31.34, 34.83, 87.85, 90.80, 91.07, 91.23, 92.69, 121.96, 122.55, 123.00, 123.70, 125.89, 126.56, 128.32, 129.15, 131.54, 131.57, 131.99, 150.94; UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 351 (4.91), 360 (4.87), 384sh (4.70)
5b : Schmp. 309–310 °C; MS (FAB): <i>m/z</i> = 903 (<i>M</i> ⁺ + H); ¹ H-NMR (270 MHz, CDCl ₃): δ = 1.34 (s, 36 H), 7.39 (t, <i>J</i> = 1.5 Hz, 2 H), 7.42 (d, <i>J</i> = 1.5 Hz, 4 H), 7.52 (br.s, 16 H); ¹³ C-NMR (67.8 MHz, CDCl ₃): δ = 31.34, 34.83, 87.85, 90.80, 91.07, 91.23, 92.69, 121.96, 122.55, 123.00, 123.70, 125.89, 126.56, 128.32, 129.15, 131.54, 131.57, 131.99, 150.94; UV/Vis (Cyclohexan): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 345sh (5.00), 358 (5.05), 388sh (4.75) [a]
6 (Regiosomerengemisch ca. 1:1): MS (FAB): <i>m/z</i> = 548 (<i>M</i> ⁺); ¹ H-NMR (270 MHz, CDCl ₃): δ = 1.40 (s, 18 H), 6.34 (br.s, 2 H), 6.73 (br.d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 2 H), 6.94 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 1 H), 6.95 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 1 H), 7.08 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 1 H), 7.09 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 1 H), 7.13 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 1 H), 7.14 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 1 H); ¹³ C-NMR (67.8 MHz, CDCl ₃): sp-Kohlenstoffatome, δ = 93.32, 93.82, 93.86, 94.39
7 (Stereoisomerengemisch ca. 1:1): ¹ H-NMR (270 MHz, CDCl ₃): δ = 4.11 (br.s, 4 H), 6.34 (br.s, 4 H), 6.73 (d, <i>J</i> = 7.9 Hz, 4 H), 6.94 (d, <i>J</i> = 8.6 Hz, 4 H), 7.1–7.2 (m, 8 H)

[a] Die schlechte Löslichkeit dieser Verbindung verhinderte den Nachweis der sp-Kohlenstoffatome signale.

der *D*_{6h}- bzw. *D*_{8h}-Symmetrie weisen sie im ¹H-NMR-Spektrum jeweils nur ein Singulett und im ¹³C-NMR-Spektrum einen Satz von drei Signalen auf. Während die chemischen Verschiebungen der Protonen sowie der Kohlenstoffatome der Benzolringe von **1b** und **1c** ähnlich denen der acyclischen Oligomere **5a** und **5b** sind, sind die Signale ihrer sp-Kohlenstoffatome beträchtlich tieffeldverschoben verglichen mit denen von **5a** und **5b**, was auf eine durch die Krümmung verursachte Spannung hinweist; insbesondere die chemische Verschiebung der sp-Kohlenstoffatome von **1b** (δ = 97.65) ist deutlich größer als die in **3** (δ = 92.20) oder in 1,5-Cyclooctadien (δ = 95.8)^[15]. Die Raman-Frequenzen der Dreifachbindungen ($\tilde{\nu}$ = 2203.4 cm⁻¹ für **1b** und 2204.5 cm⁻¹ für **1c**) sind ähnlich der von **3** ($\tilde{\nu}$ = 2202.0 cm⁻¹).

Abgesehen von der relativen Abnahme der Intensität der Schulterabsorptionen bei einer Wellenlänge von ca. 390 nm (je kleiner der Cyclohex, desto geringer die Intensität), weisen die UV/Vis-Spektren von **1b**, **1c**, **5a** und **5b** ähnliche Absorptionsmaxima auf. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Fluoreszenzspektren stark in den Emissionswellenlängen und Quantenausbeuten (Abb. 1 und Tabelle 2). Die Quantenausbeuten der CPPAs sind beträchtlich geringer als die der acyclischen Oligomere, und die Stokes-Verschiebung steigt mit abnehmender Ringgröße^[16]. Dies legt größere geometrische Änderungen zwi-

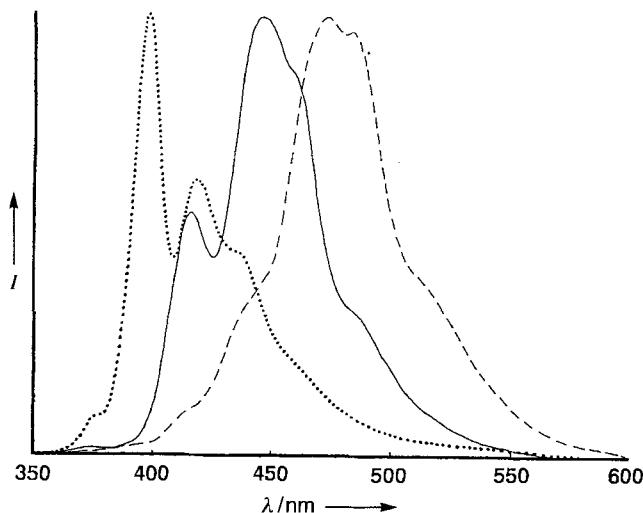


Abb. 1. Normierte Fluoreszenzspektren von **1b** (gestrichelte Linie), **1c** (durchgezogene Linie) und **5b** (gepunktete Linie) in Cyclohexan.

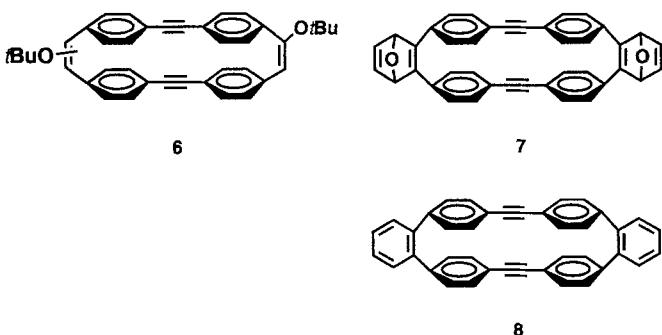
Tabelle 2. Daten aus der Emissionsspektroskopie von **1b**, **1c**, **5a** und **5b** [a].

Verbindung	Emissionsmaxima [nm]	Stokes-Verschiebung [nm]	Quantenausbeute [b]
1b	471, 483	121	0.27
1c	416, 447	91	0.15
5a	394, 416	65 [c]	0.84
5b	398, 418	60 [c]	0.74

[a] In Cyclohexan, $\lambda_{\text{Anregung}} = 375$ nm. [b] Lit. [16]. [c] Differenz zwischen der Mitte des Absorptions- und Emissionsbereichs wegen deutlicher Änderung der Spektrenform.

schen Grundzustand und angeregtem Zustand in CPPA kleinere Ringgröße nahe.

Die Synthese von [4]CPPA **1a** aus **4a** auf ähnlichem Weg war nicht erfolgreich und lieferte ein Gemisch der *tert*-Butanoladukte **6** in 30–40% Ausbeute. Die Dehydrobromierung in Furan führte zu einem Stereoisomerenmix von Furanaddukten **7** (36%), deren Aromatisierung mit TiCl_4/Zn das Dibenzodiin **8**^[17] lieferte. Wir favorisieren für die Bildung von



7 (vom energetischen Standpunkt) einen stufenweisen Eliminierungs-Additions-Mechanismus gegenüber dem Verlauf über die Zwischenstufe **1a**. [4]CPPA **1a** scheint zu gespannt zu sein, als daß es nach dieser Methode erhältlich sein könnte.

Eingegangen am 11. Juni 1996 [Z 9218]

Stichworte: Cycloalkine · Cyclophane · Gespannte Ringe · Kohlenwasserstoffe

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162–163; W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *ibid.* **1990**, *347*, 354–358; H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 113–252; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 111–129.
- [2] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58; S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando, *ibid.* **1992**, *356*, 776–778.
- [3] R. Faust, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1559–1562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1429–1432; L. T. Scott, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 291–300, zit. Lit.
- [4] F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler, R. L. Whetten, K. E. Schriver, K. N. Houk, Y. Li, *Science* **1989**, *245*, 1088–1090; Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1607–1617; Y. Tobe, T. Fujii, H. Matsumoto, K. Naemura, Y. Achiba, T. Wakabayashi, *ibid.* **1996**, *118*, 2758–2759.
- [5] P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, C. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 981–983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 966–969; R. J. Graham, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5770–5777; R. M. Cory, C. L. McPhail, A. J. Dikmans, J. J. Vittal, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1983–1986; R. M. Cory, C. L. McPhail, *ibid.* **1996**, *37*, 1987–1990.
- [6] R. Fiederich, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1723–1732.
- [7] F. Vögtle, A. Schröder, D. Karbach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 582–584; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 575–577; A. Schröder, D. Karbach, R. Günther, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1881–1887; W. Josten, D. Karbach, M. Nieger, F. Vögtle, K. Hägele, M. Svoboda, M. Przybylski, *ibid.* **1994**, *127*, 767–777; W. Josten, S. Neumann, F. Vögtle, M. Nieger, K. Hägele, M. Przybylski, F. Beer, K. Müllen, *ibid.* **1994**, *127*, 2089–2096.
- [8] Der Einfachheit halber verwenden wir für **1** die Bezeichnung [n]CPPA.
- [9] F. Diederich, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 383–385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 372–374; H. A. Staab, F. Diederich, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3487–3503.
- [10] T. Kawase, N. Ueda, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1658–1660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1556–1558.
- [11] H. R. Darabi, T. Kawase, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 9525–9526.
- [12] Es wurde eine JAIGEL-1H-Säule (JAI Co. Ltd.) verwendet und mit THF oder CHCl_3 eluiert.
- [13] **5a** und **5b** wurden ebenfalls durch Bromierung/Dehydrobromierung der korrespondierenden Oligoparaphenylenvinylene [18] hergestellt, da die Daten bekannter Oligoparaphenylacetylene für den Vergleich nicht aussagekräftig genug waren; S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1961**, *34*, 1827–1832; J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1445–1448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1360–1363.
- [14] Versuche, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **1b** und **1c** zu erhalten, schlugen fehl.
- [15] E. Kloster-Jensen, J. Witz, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 671.
- [16] Die Quantenausbeuten wurden mit 9,10-Diphenylanthracen ($\Phi = 0.90$) als Standard abgeschätzt: D. F. Eaton, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107–1114.
- [17] C. W. Chan, H. N. C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 462–469.
- [18] J. Heinze, J. Mortensen, K. Müllen, R. Schenk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, *701*–703.

Kontrollierte Synthese von $[\text{TiSe}_2]_m[\text{NbSe}_2]_n$ -Überstrukturen aus modulierten Reaktanten**

Myungkeun Noh und David C. Johnson*

Künstlich strukturierte Materialien – Verbindungen mit absichtlich herbeigeführten Variationen der räumlichen Zusammensetzung innerhalb von 5 bis 10 Å – haben wegen ihrer einzigartigen Eigenschaften beträchtliches Interesse erregt. Die

[*] Prof. D. C. Johnson, M. Noh
Department of Chemistry, University of Oregon
Eugene, OR 97403 (USA)
Telefax: Int. + 541/346-3422
E-mail: davej@oregon.uoregon.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch das Office of Naval Research (N0014-93-1-0205), den Petroleum Research Fund (Verwaltung durch die American Chemical Society) und die National Science Foundation (DMR-9308854 und DMR-9510562) unterstützt.