

dampft und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Die Ausbeute an (–)-**2d** betrug 80% ( $[\alpha]_D^{20} = -48.72$ ,  $c=0.77$  in  $\text{CHCl}_3$ ).

Kathodische Reduktion von (–)-**2d** zu (+)-**1d**: Eine durch ein Glasfritten-diaphragma geteilte Elektrolysezelle mit Quecksilberpoolkathode, Pt-Anode und Ag/AgCl-Referenzelektrode enthielt im Kathodenraum eine Lösung von 0.72 mmol (–)-**2d** und 1.1 g Tetraethylammoniumtetrafluorborat in 50 mL Methanol unter Argon und im Anodenraum die gleiche Lösung ohne Substrat. Es wurde bei 10 bis 20 mA (–1.6 bis –2 V) elektrolysiert, bis dünnschichtchromatographisch kein Edukt mehr festgestellt werden konnte. Die Lösung aus dem Kathodenraum wurde im Vakuum teilweise eingedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und der Niederschlag (**1**) abgesaugt. Nach Chromatographie an Kieselgel wurde (+)-**1d** in 83% Ausbeute erhalten ( $[\alpha]_D^{20} = +46.8$ ,  $c=1.0$  in DMSO). Das eingesetzte Quecksilber wurde mit Methanol gewaschen und wiederverwendet.

Eingegangen am 16. Juli 1996 [Z 8970]

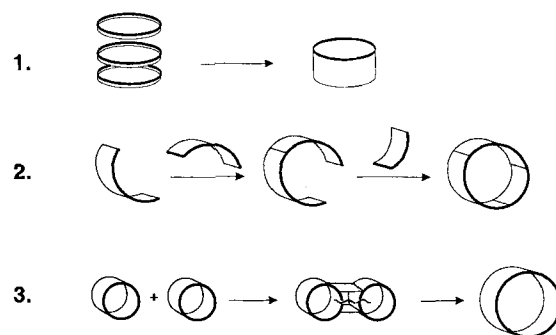
**Stichworte:** Atropisomerie • Elektrochemie • Konfigurationsumkehr • Pyridinderivate • Synthesemethoden

- [1] a) F. Bossert, H. Meyer, E. Wehinger, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 762; b) D. J. Triggie, D. A. Langs, R. A. Janis, *Med. Res. Rev.* **1989**, 9, 123; c) S. Goldmann, J. Stoltefuß, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1559.
- [2] a) U. Eisner, J. Kuthan, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 1; b) A. Sausins, G. Duburs, *Heterocycles* **1988**, 27, 291.
- [3] D. M. Stout, A. I. Meyers, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 223.
- [4] Kyoto Pharm. Ind. KK, JP 312299, **1991**.
- [5] J. E. Toomey, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1984**, 37, 167.
- [6] a) G. Abou-Elenien, J. Rieser, N. Ismail, K. Wallenfels, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 386; b) E. Schmidt, Dissertation, Technische Universität Braunschweig, **1990**; c) J. E. O'Reilly, P. J. Elving, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7941; d) J. Nadra, H. Giradinovich, M. Devand, *J. Chem. Res. (S)*, **1983**, 192; e) V. Kadis, G. Duburs, J. Stradins, J. Uldriks, *Khim. Geterosikl. Soedin.* **1978**, 641 [*Chem. Abstr.* **1978**, 89, 107457u]; f) J. N. Burnett, A. L. Underwood, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1154.
- [7] T. Nonaka in *Organic Electrochemistry* (Hrsg.: H. Lund, M. M. Baizer), Marcel Dekker, New York, **1991**, S. 1131–1195.
- [8] E. Wehinger, *Abstracts der 5th Intern. Conf. Org. Synthesis*, Freiburg, **1984**, S. 122.
- [9] a) G. Rovnyak, N. Andersen, J. Gougoutas, A. Hedberg, S. D. Kimball, M. Malley, S. Moreland, M. Porubcan, A. Pudzianowski, *J. Med. Chem.* **1988**, 31, 936; b) S. Goldmann, W. Geiger, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 302; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 301; c) U. Rose, *Chem. Ztg.* **1989**, 113, 85; d) H.-D. Hölte, S. Marrer, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **1987**, 1, 23; e) G. Rovnyak, N. Andersen, J. Gougoutas, A. Hedberg, S. D. Kimball, M. Malley, S. Moreland, M. Porubcan, A. Pudzianowski, *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 2521; f) D. A. Langs, P. D. Strong, D. J. Triggie, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **1990**, 4, 215; g) R. Fossheim, *Acta Chem. Scand. B* **1987**, 41, 581; h) R. B. Palmer, N. H. Andersen, *Tetrahedron* **1996**, 52, 9665.
- [10] H. Meier, W. Hartwig, B. Junge, R. Schohe-Loop, Z. Gao, B. Schmidt, M. de Jong, T. Schuurman (Bayer AG), EP 657430, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, 123, 83217].
- [11] G. Francowiak, H. Böhshagen, F. Bossert, S. Goldmann, H. Meyer, E. Wehinger, J. Stoltefuß, M. Schramm, G. Thomas, R. Towart (Bayer AG), DE 3130041, **1981** [*Chem. Abstr.* **1983**, 98, 198038].
- [12] S. Goldmann, F. Bossert, M. Schramm, G. Thomas, R. Gross (Bayer AG), DE 3311003, **1983** [*Chem. Abstr.* **1985**, 102, 45915].
- [13] J. J. Vanden Eynde, F. Deflosse, A. Mayence, Y. Van Haverbeke, *Tetrahedron* **1995**, 51, 6511.
- [14] M. E. Brewster, J. J. Kaminski, Z. Gabanyi, K. Czako, A. Simay, N. Bodor, *Tetrahedron* **1989**, 45, 4395, zit. Lit.
- [15] D. D. Tanner, A. Kharrat, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1646.
- [16] J. J. Vanden Eynde, R. D'Orazio, Y. Van Haverbeke, *Tetrahedron* **1994**, 50, 2479.
- [17] S. H. Rosenberg, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 56.
- [18] J. R. Pfister, *Synthesis* **1990**, 689.
- [19] B. Loev, K. M. Snader, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 1914.
- [20] M. Balogh, I. Hermecz, Z. Mészáros, P. Laszlo, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 2270.
- [21] K. Ueno, T. Umeda, *Chem. Pharm. Bull.* **1992**, 40, 1376.
- [22] T.-L. Ho, G. A. Olah, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 3097.
- [23] U. Schwartz, R. Grosser, K. E. Piejko, B. Bömer, D. Arlt (Bayer AG), DE 3532356, **1987**.
- [24] Die kristallographischen Daten (ohne Störfaktoren) von (–)-(S)-**1g** und von (+)-(aS)-**2e** wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-117“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).

## Ringerweiterungsmetathese von Tetradehydrodianthracen – Synthese und Struktur eines röhrenförmigen, vollständig durchkonjugierten Kohlenwasserstoffs\*\*

Stefan Kammermeier, Peter G. Jones und Rainer Herges\*

Es gibt drei Möglichkeiten, röhrenförmige Moleküle<sup>[1]</sup> zu synthetisieren (Schema 1): 1. durch Stapeln von Ringen, wie es erfolgreich mit Cyclodextrinen<sup>[2]</sup>, Cyclopeptiden<sup>[3]</sup> und mit



Schema 1. Drei Ansätze zur Herstellung röhrenförmiger Moleküle.

cyclischen Kohlenwasserstoffen<sup>[4]</sup> durchgeführt wurde und wie vermutlich auch Nanoröhren im Gleichstromlichtbogen<sup>[5]</sup> und bei der Chemical Vapor Deposition (CVD) von C-haltigen Gasen<sup>[6]</sup> gebildet werden; 2. durch das Zusammenfügen vorgefertigter konvexer Teilstücke (vgl. z.B. die Herstellung von 12[Collaren] durch Stoddart et al.<sup>[7]</sup> und von bandförmigen Cyclophanen durch Vögtle et al.<sup>[8,9]</sup>). Wir haben einen dritten Ansatz gewählt, der auf einer Ringerweiterungsmetathese<sup>[10]</sup> beruht und mit der Bildung einer großen Blase durch Vereinigung zweier kleiner vergleichbar ist.

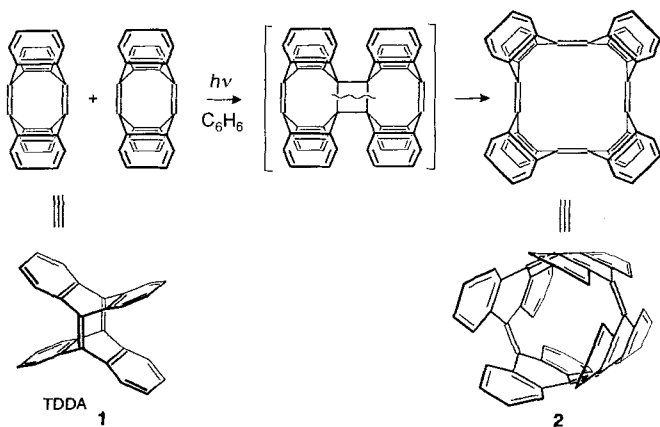
Als Ausgangsverbindung wurde Tetradehydrodianthracen (TDDA)<sup>[11]</sup> **1** verwendet, da es eine für die Synthese eines röhrenförmigen Moleküls geeignete Struktur aufweist und durch seine extrem hohe Spannenergie die treibende Kraft für eine Metathese liefert (und diese in Richtung Ringerweiterung dirigiert). In früheren Arbeiten wurde die Reaktivität von TDDA gegenüber Elektrophilen<sup>[12]</sup>, Nucleophilen<sup>[13]</sup> und in Diels-Alder-Reaktionen<sup>[14]</sup> untersucht. Photochemisch induzierte Metathesen sind mit Ethen, Propen, cyclischen Alkenen und sogar mit Benzol möglich<sup>[15]</sup>. Die Metathese unter Dimerisierung gelang allerdings erst nach zahlreichen Variationen der Reaktionsbedingungen durch Photolyse einer Suspension von TDDA in Benzol in einer Quarzapparatur (Schema 2).

In homogener Benzol-Lösung werden nur sehr geringe Mengen Dimerisierungsprodukt erhalten; es überwiegt die bekannte Metathese mit dem Lösungsmittel. In anderen Lösungsmitteln, wie Toluol und Hexan, erfolgt hauptsächlich Wasserstoffübertragung und Ringöffnung zu Bianthryl. Offensichtlich sind die

[\*] Prof. Dr. R. Herges, Dipl.-Chem. S. Kammermeier  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig  
Telefax: Int. +531/391-5388  
E-mail: r.herges@tu-bs.de

Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Technischen Universität Braunschweig

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für S. K.) gefördert.



Schema 2. Metathese von TDDA unter Dimerisierung.

festen Phase und Benzol als Suspensionsmedium Voraussetzung für das Gelingen der Reaktion.

Um die Hypothese einer Festkörperreaktion zu überprüfen, wurde TDDA **1** röntgenographisch untersucht<sup>[16]</sup>. Im Kristall liegen die Doppelbindungen zweier benachbarter TDDA-Moleküle in günstiger Anordnung für eine [2 + 2]-Cycloaddition. Die beiden  $\pi$ -Ebenen<sup>[17]</sup> sind parallel und bilden mit der zu knüpfenden C-C-Bindung einen Winkel von  $64^\circ$ . Der Abstand zwischen den Brückenkopf-Atomen beträgt  $4.31 \text{ \AA}$  und liegt damit im oberen Bereich der für eine Cycloaddition noch akzeptablen Entfernung<sup>[18]</sup> (Abb. 1).

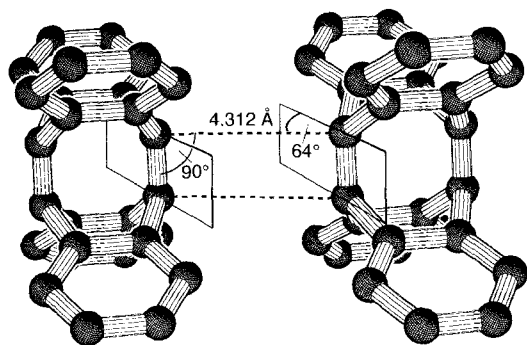


Abb. 1. Struktur von TDDA **1** im Kristall.

Gegen eine Reaktion im Kristall spricht, daß bei Belichtung des festen TDDA in Inertgasatmosphäre keine Reaktion erfolgt. Das Dimerisierungsprodukt absorbiert sehr stark im Bereich des  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergangs von TDDA ( $282 \text{ nm}$ ). Damit könnte die Kristalloberfläche passiviert werden, so daß eine Weiterreaktion im Innern verhindert wird. Bei Suspension in Benzol wird das gebildete Dimer durch Auflösen entfernt. Benzol spielt möglicherweise zusätzlich die Rolle eines Singulett-Sensibilisators. Der  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang von TDDA ist symmetrieverboten ( $\epsilon_{\text{max}} = 1270$ ). Da die Photolyse in einer Quarzapparatur durchgeführt wird, ist eine Anregung von Benzol und eine anschließende Energieübertragung auf TDDA wahrscheinlich. Eine Triplettreaktion kann man ausschließen, da bei Zusatz von Triplett-Sensibilisatoren (Aceton, Benzophenon) nahezu ausschließlich Anthracen gebildet wird.

Das Metatheseprodukt **2** weist, zumindest im zeitlichen Mittel, eine sehr hohe Symmetrie ( $D_{4h}$ ) auf, wie aus dem  $^1\text{H}$ - und dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum mit nur zwei bzw. vier Signalen deutlich wird. Im Massenspektrum tritt neben  $m/z 704$  ( $M^+$ ) nur

noch ein kleineres Signal bei halber Masse ( $m/z 352$ ) auf. Vermutlich handelt es sich dabei nicht um ein Fragment, sondern um das aromatische Dikation. Verbindung **2** wurde röntgenographisch untersucht. Da die Kristalle große Mengen an ungeordnetem THF enthielten, konnte die Struktur nicht zufriedenstellend verfeinert werden ( $R(F) = 0.14$ ). Die Konnektivität der Atome und die hohe Symmetrie ( $D_{4h}$ ) ließen sich dennoch eindeutig bestimmen (Abb. 2).

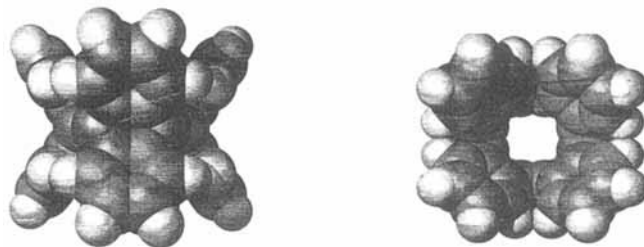


Abb. 2. Van-der-Waals-Oberfläche von **2** ( $D_{4h}$ ) basierend auf den Daten der Röntgenstrukturanalyse.

Die aus vier Anthracen-Einheiten bestehende „Picoröhre“<sup>[19]</sup> **2** hat eine annähernd röhrenförmige Struktur mit einem Durchmesser von  $5.4 \text{ \AA}$  und einer Länge von  $8.2 \text{ \AA}$ . Alle C=C-Bindungen sind konjugiert, und der Perimeter ist mit 16 Elektronen antiaromatisch. Unseres Wissens handelt es sich, abgesehen von den bekannten, durch Verdampfung von Kohlenstoff hergestellten Nano- oder Buckyröhren, um den ersten konventionell synthetisierten, vollständig konjugierten gürtel- oder röhrenförmigen Kohlenwasserstoff. Anders als in Arenen, bei denen die  $sp^2$ -Orbitale eine Ebene bilden, auf der die p-Orbitale senkrecht ausgerichtet sind, stehen hier die p-Orbitale des konjugierten Systems senkrecht auf der Mantelfläche eines Zylinders.

Im Unterschied zu den röntgenographischen Ergebnissen hat **2** laut semiempirischen Rechnungen nur im zeitlichen Mittel eine  $D_{4h}$ -Symmetrie. Die energetisch günstigste Konformation ist eine  $D_{2d}$ -Struktur, die durch eine Verdrehung der chinoiden Doppelbindungen um  $20^\circ$  zustande kommt. Der Symmetriebruch führt laut AM1-Rechnung nur zu einem Energiegewinn von  $6.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Die beiden möglichen  $D_{2d}$ -Strukturen wandeln sich daher bei Raumtemperatur sehr schnell ineinander um (Abb. 3). Ein Einfrieren der konformativen Bewegung wurde bei Tieftemperatur-NMR-Studien bis  $-70^\circ\text{C}$  nicht erreicht.

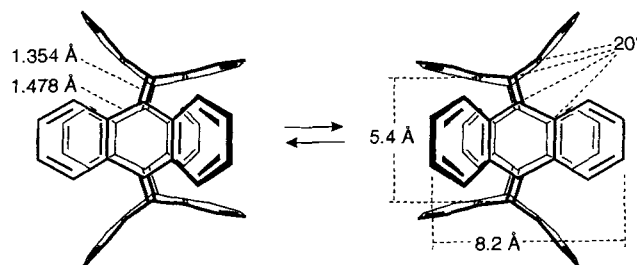
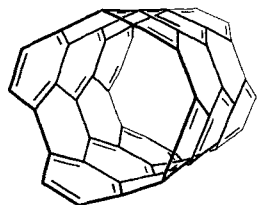


Abb. 3. AM1-berechnete konformative Bewegung von **2**.

Die Picoröhre **2** ist außerordentlich stabil und reaktionsträge. Beim Erhitzen bis  $450^\circ\text{C}$  wurde weder Schmelzen noch Zersetzung beobachtet. Gegenüber *m*-Chlorperbenzoesäure und Brom **2** bei Raumtemperatur inert.

Der zylinderförmige Hohlraum und die nach innen weisenden p-Orbitale legen nahe, daß **2** als  $\pi$ -Sphärand fungieren kann<sup>[21]</sup>. Komplexierungsversuche mit Silber(I)-Salzen ergeben dafür

erste Anhaltspunkte: In THF suspendiertes, schwerlösliches **2** wird durch Zugabe von Silber(I)-Triflat aufgelöst. Das FAB-Massenspektrum des Rückstands, der nach Entfernen des Lösungsmittels erhalten wird, weist einen Doppelpeak bei  $m/z$  811 und 813 auf, was auf einen 1:1-Komplex von **2** mit  $^{107}\text{Ag}^+$  bzw.  $^{109}\text{Ag}^+$  hindeutet. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum tritt jedoch weder eine Tieffeldverschiebung noch eine Kohlenstoff-Silber-Kopplung auf. Offensichtlich liegt in Lösung ein schnelles Gleichgewicht vor, das auf der Seite der getrennt solvatisierten Reaktionspartner liegt.



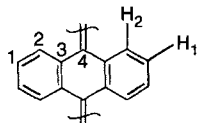
3

Gegenstand weiterer Arbeiten ist die dehydrierende Cyclisierung von **2**, die zu einem Buckyröhre **3** mit einer Länge von drei und einem Umfang von acht Benzolringen führen könnte.

### Experimentelles

**1**: Schmp. 388 °C;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.15 (m, 8 H), 6.89 (m, 8 H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 152.2 (C=C), 147.0 ( $\text{C}_q$ ), 125.8 (CH, arom.), 124.1 (CH, arom.); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3064 m, 3037 sh, 1566 m, 1449 s, 747 s, 614 s; UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 233 (10700), 270 (2500), 282 (1270) nm; MS (70 eV):  $m/z$  (%): 352 (100) [ $M^+$ ]; C, H-Analyse ( $\text{C}_{28}\text{H}_{16}$ ): ber. C 95.42, H 4.58; gef. C 95.31, H 4.51.

**2**: 60 mg (0.170 mmol) Tetradehydrianthracen **1** werden in einem Quarzgefäß in 10 mL Benzol suspendiert und 10 h mit einer Quecksilberhochdrucklampe (150 W) belichtet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan/Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol erhält man **2** als weißen Feststoff. Ausbeute: 19 mg (32%). Schmp.: 450 °C;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ ):  $\delta$  = 7.83 (dd,  $J$  = 3.3,  $J$  = 5.7 Hz, 16 H, H-2), 7.00 (dd,  $J$  = 3.3,  $J$  = 5.7 Hz, 16 H, H-1);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ ):  $\delta$  = 138.90 ( $\text{C}_q$ , C-3), 134.55 ( $\text{C}_q$ , C-4), 129.07 (CH, C-2), 124.94 (CH, C-1); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3126, 3058, 3023 (m, C-H, arom.), 1623 (w, C=C), 1447 (s, C=C, arom.), 1089 (m), 764 (s, C-H, arom.), 750 (s, C-H, arom.), 632 (s); UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 231 (21000), 257 (27000), 300 (15000) nm; MS (70 eV):  $m/z$  (%): 704 (100) [ $M^+$ ], 352 (15) [ $M^{2+}$ ]; HR-MS: ber. für  $\text{C}_{56}\text{H}_{32}$ : 704.2504, gef.: 704.2502.



Eingegangen am 28. Mai 1996 [Z 9154]

**Stichworte:** Aromatizität · Brückenkopfolefine · Cycloadditionen · Kohlenwasserstoffe · Metathesen

- [1] Für eine aktuelle Übersicht zu gürtel- und röhrenförmigen Molekülen siehe: A. Schröder, H.-B. Meckelburger, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *172*, 180–200.
- [2] Für eine aktuelle Übersicht siehe: A. Harada, *Farunashia* **1995**, *31*, 1263–1267; P. R. Ashton, C. L. Brown, S. Menzer, S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 580–591.
- [3] a) M. R. Ghadiri, K. Kobayashi, J. R. Granja, R. K. Chada, D. E. McRee, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 76–78; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 93–95; b) M. R. Ghadiri, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 675–677; c) M. Engels, D. Bushford, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9151–9158.
- [4] H. Meier, K. Müller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1598–1600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1437–1439.
- [5] a) S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58; b) S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando, *ibid.* **1992**, *356*, 776–778; c) aktueller Übersichtsartikel: R. S. Ruoff, *ibid.* **1994**, *372*, 731–732.
- [6] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, A. Lucas, *Synth. Meth.* **1996**, *77*, 31–43.
- [7] a) F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 941–943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 892–894; b) P. R. Ashton, N. S. Isaacs, F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, C. M. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *ibid.* **1988**, *100*, 981–983 bzw. **1988**, *27*, 966–968.
- [8] W. Josten, S. Neumann, F. Vögtle, M. Nieger, K. Hägele, M. Przybylski, F. Beer, K. Müllen, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2089–2096.
- [9] Für weitere Beispiele siehe Lit. [1].
- [10] a) G. Schröder, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4083–4088; Übersichtsartikel: b) G. Mehta, *J. Chem. Educ.* **1982**, *59*, 313–316; c) G. Kaupp, *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Photochemie I*, Thieme, Stuttgart, **1975**, S. 298–299.

- [11] R. L. Viavattene, F. D. Greene, L. D. Cheung, R. Majeste, L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4342–4343.
- [12] R. Herges, H. Neumann, *Liebigs Ann.* **1995**, 1283–1289.
- [13] R. Herges, H. Neumann, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1024–1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 993–995.
- [14] R. Herges, S. Kammermeier, H. Neumann, F. Hampel, *Liebigs Ann.* **1996**, 1795–1800.
- [15] S. Kammermeier, R. Herges, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 470–472; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 417–419.
- [16] Siehe auch Lit. [11]. Kristalldaten: triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a$  = 6.5047 (8),  $b$  = 8.1019 (8),  $c$  = 0.0281 (8) Å,  $\alpha$  = 85.131 (8),  $\beta$  = 73.351 (8),  $\gamma$  = 72.232 (8)°,  $V$  = 434.09 Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 1,  $\lambda(\text{MoK}\alpha)$  = 0.71073 Å,  $T$  = –100 °C; Siemens-Vierkreisdiffraktometer; es wurden 2001 unabhängige Reflexe bis  $2\theta$  = 55° gemessen; Strukturlösung mit Direkten Methoden, anisotrope Verfeinerung auf  $F^2$  (H-Atome reitend; Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Göttingen); endgültiger  $R$ -Wert  $wR(F^2)$  = 0.097, mit konventionellem  $R(F)$  = 0.037; max.  $\Delta\rho$  = 0.25 e Å<sup>–3</sup>,  $S$  = 1.06. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-99“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [17] Die  $\pi$ -Ebenen sind definiert durch die vier Substituenten der Brückenkopf-Doppelbindungen.
- [18] a) V. Ramamurthy, K. Venkatesan, *Chem. Rev.* **1987**, 433–481; b) M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1996, 2000, 2014; c) K. Gnanaguru, N. Ramasubbu, K. Venkatesan, V. Ramamurthy, *J. Photochem.* **1984**, *27*, 355.
- [19] Anmerkung bei der Korrektur (25. Sept.): In der Zwischenzeit haben wir eine Kristallstrukturanalyse eines 2:1-Komplexes von Silbertriflat mit **2** erhalten, die eindeutig die  $D_{4h}$ -Struktur von **2** bestätigt.
- [20] „Pitoröhre“ in Analogie zu den größeren, ebenfalls vollständig durchkonjugierten Nanoröhren.
- [21] a) J. L. Pierre, P. Baret, P. Chautemps, M. Armand, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2986–2988; b) C. Cohen-Addad, P. Baret, P. Chautemps, J.-L. Pierre, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1983**, *39*, 1346–1349; c) H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boeckelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1979–1985; d) T. Probst, O. Steigelmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1471–1473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1397–1399; e) F. Inokuchi, Y. Miyahara, T. Inazu, S. Shinkai, *ibid.* **1995**, *107*, 1459–1461 bzw. **1995**, *34*, 1364–1366; f) J. Groß, G. Harder, F. Vögtle, H. Stephan, K. Gloe, *ibid.* **1995**, *107*, 523–526 bzw. **1995**, *34*, 481–484; g) J. E. McMurry, G. J. Haley, J. R. Matz, J. C. Clardy, J. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 515–516.

## Oligo-THF-Peptide: Synthese, Membraneinbau und Untersuchungen zur Ionenkanalaktivität\*\*

Holger Wagner, Klaus Harms, Ulrich Koert\*, Sabine Meder und Günther Boheim\*

Die physiologische Bedeutung und die pharmakologische Relevanz membranständiger Ionenkanäle haben zu ihrer intensiven Untersuchung geführt<sup>[1, 2]</sup>. Während ihre Funktion intensiv studiert wurde, ist das Verständnis der Struktur natürlich vorkommender Ionenkanäle noch wenig entwickelt<sup>[3]</sup>. Künstliche Ionenkanäle<sup>[4–6]</sup> mit einer vorhersagbaren Aktivkonformation können für das Verständnis der natürlich vorkommen-

[\*] Prof. Dr. U. Koert<sup>[+]</sup>, Dr. H. Wager, Dr. K. Harms

Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg  
Telefax: Int. + 6421/288917

Prof. Dr. G. Boheim, Dr. S. Meder  
Lehrstuhl für Zellphysiologie  
Arbeitsgruppe – Biophysikalische Chemie von Membranen der Universität  
D-44780 Bochum  
Telefax: Int. + 234/7094-129

[+] Neue Adresse:

Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin  
Fachinstitut für Organische und Bioorganische Chemie  
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin  
Telefax: Int. + 30/2093-7266

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260 und Graduiertenkolleg Metallorganische Chemie), dem Fonds der Chemischen Industrie, der Pinguin-Stiftung und der Degussa AG gefördert.