

Experimentelles

Eine Lösung von 0.06 g NaOH in 20 mL MeOH wurde zu einer Suspension des Liganden (0.252 g, 5×10^{-4} mol) in 20 mL MeOH gegeben. Die Reaktionsmischung wurde gerührt, bis alle Feststoffe aufgelöst waren. Die resultierende Lösung wurde tropfenweise zu einer Lösung von 0.244 g $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10^{-3} mol) in 10 mL MeOH gegeben und 24 h gerührt. Der orangefarbene Niederschlag wurde abgesaugt, mit MeOH und Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 260 mg (65%) eines Komplexes dessen Analyse die Formel $\text{Mn}_2(\text{L})(\text{OH})(\text{MeOH})_2$ ergab. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete orangefarbene Kristalle von I wurden durch Diffusion von Pentan in eine THF-Lösung von 1 erhalten. IR- und EPR-Spektren sowie Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden mit gemörserten Kristallen durchgeführt.

Eingegangen am 18. März 1997 [Z 10259]

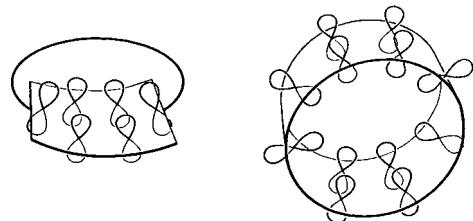
Stichwörter: Mangan · Mehrkernkomplexe · N-Liganden · O-Liganden · Photosynthese

- [1] Siehe beispielsweise: *Manganese Redox Enzymes* (Hrsg.: V. L. Pecoraro), VCH, New York, 1992; R. J. Debus, *Biochim. Biophys. Acta* **1992**, *1102*, 269; A. W. Rutherford, J.-L. Zimmerman, A. Boussac in *The Photosystems: Structure, Function and Molecular Biology* (Hrsg.: J. Barber), Elsevier, New York, 1992, Kap. 5.
- [2] Siehe beispielsweise: a) K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitos, J.-J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7398; b) N. Kitajima, U. P. Singh, H. Amagai, M. Osawa, Y. Moro-oka, *ibid.* **1991**, *113*, 7757; c) M. J. Baldwin, T. L. Stummel, P. J. Riggs-Gelasco, M. L. Kirk, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *ibid.* **1994**, *116*, 11349; d) B. C. Dave, R. S. Czernuszewicz, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 149; e) R. Manchanda, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 1; f) D. Tetard, A. Rabion, J.-B. Verlhac, J. Guilhem, *Chem. Commun.* **1995**, 531; g) N. Kitajima, M. Osawa, S. Imai, K. Fujisawa, Y. Moro-oka, K. Heerwegh, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4613; h) A. Darovsky, V. Kezashvili, P. Coppens, T. Weyhermüller, H. Hummel, K. Wieghardt, *ibid.* **1996**, *35*, 6916.
- [3] a) M. D. Clerk, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1607; b) K. S. Hagen, T. D. Westmoreland, M. J. Scott, W. H. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1907.
- [4] M. Mikuriya, Y. Yamato, T. Tokii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 2624.
- [5] Kristallstrukturanalyse von I: $[\text{C}_{23}\text{N}_6\text{O}_{13}\text{H}_{24}\text{Mn}_2] \cdot \text{THF}$, $M_r = 806.46$, orangefarbener Kristall ($0.55 \times 0.25 \times 0.13 \text{ mm}^3$), triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.227(2)$, $b = 12.891(4)$, $c = 13.009(3)$, $\alpha = 69.73(3)^\circ$, $\beta = 69.57(2)^\circ$, $\gamma = 67.53(2)^\circ$, $V = 1721.0(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.56 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 7.82 \text{ cm}^{-1}$, 13436 gemessene Reflexe, davon 4741 unabhängige, 462 Parameter, $R = 0.038$, $R_w = 0.042$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100270“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [6] a) R. D. Dowsing, J. F. Gibson, D. M. Goodgame, M. Goodgame, P. J. Hayward, *Nature (London)* **1968**, *219*, 1037; b) *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1242; c) R. D. Dowsing, J. F. Gibson, M. Goodgame, P. J. Hayward, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 187; d) B. A. Goodman, J. B. Raynor, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1970**, *13*, 205; e) B. Mabad, P. Cassoux, J.-P. Tuchagues, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1420.
- [7] Z.-Y. Zhang, C. Brouca-Cabarrecq, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, unveröffentlicht.

Gürtelförmige aromatische Kohlenwasserstoffe durch Metathesereaktionen mit Tetradehydianthracen**

Stefan Kammermeier, Peter G. Jones und Rainer Herges*

Eine der Hauptmotivationen für die Cyclophansynthese ist es, π -Elektronensysteme durch Überbrückung sphärisch zu deformieren (Schema 1, links) und die veränderten Eigenschaften dieser Verbindungen zu untersuchen.^[1] Als Extremfall einer solchen Deformation kann man durchkonjugierte gürtel- oder röhrenförmige Verbindungen betrachten (Schema 1, rechts).^[2] Die p-Orbitale sind hier senkrecht auf einer Zylinderoberfläche angeordnet, wobei die inneren Orbitallappen zur Achse des Zylinders ausgerichtet sind.



Schema 1. Sphärisch deformierte π -Elektronensysteme in einem Cyclophan und einem gürtelförmig konjugierten System.

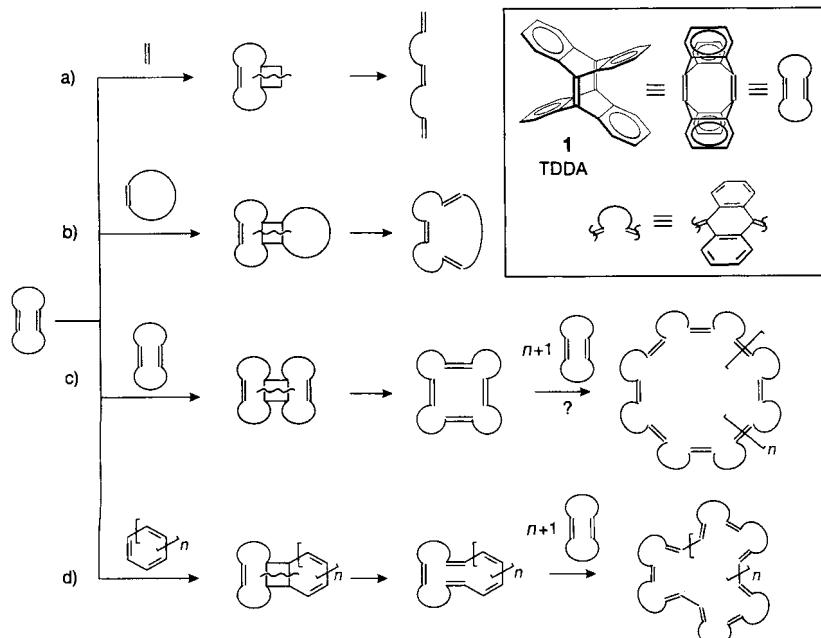
Durch konventionelle Synthese wurden bislang drei solcher Systeme hergestellt und als stabile Verbindungen isoliert.^[3–5] Formal gehören auch die durch Verdampfung von Kohlenstoff^[6] und Chemical Vapor Deposition (CVD)^[7] hergestellten „Nanoröhren“ in diese Klasse von Verbindungen. Unser Ansatz zur Herstellung der molekularen Gürtel und Röhren beruht auf der ringerweiternden Metathese^[8] von Tetradehydianthracen 1 (TDDA).^[9] Schema 2 illustriert das verwendete Baukastensystem. Aus TDDA 1 und nichtcyclischen Alkenen entstehen Bianthrachinodimethane (a),^[3] mit cyclischen Alkenen cyclophanartig überbrückte Bianthrachinodimethane (b),^[3] durch dimerisierende Metathese röhrenförmige, über chinoide Doppelbindungen verbundene Anthracen-9,10-bisylidene (c),^[4] und mit $[n]$ Annulen Bianthrachinodimethane, die durch eine konjugierte Kette überbrückt sind (d).^[3] Die Doppelbindungen in den Brücken dieser gürtelförmig konjugierten Systeme sollten wiederum Metathese mit TDDA 1 eingehen können. Dabei sollten größere konjugierte Systeme entstehen, zusammengesetzt aus Anthracenylideneinheiten, die abwechselnd über eine chinoide Doppelbindung und eine Dieneinheit verbunden sind.

Wir berichten hier über die Synthese des mit 20 C-Atomen im Perimeter kleinsten dieser gürtelförmigen, vollständig durchkonjugierten Systeme ($n = 0$, Schema 2d). Das zur Herstellung des konjugiert überbrückten Bianthrachinodimethans formal notwendige Cyclobutadien als kleinstes $[n]$ Annulen lässt sich zwar *in situ* erzeugen^[10] und geht auch $[2 + 2]$ -Cycloadditionen

[*] Prof. Dr. R. Herges, Dr. S. Kammermeier
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/391-5266
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.

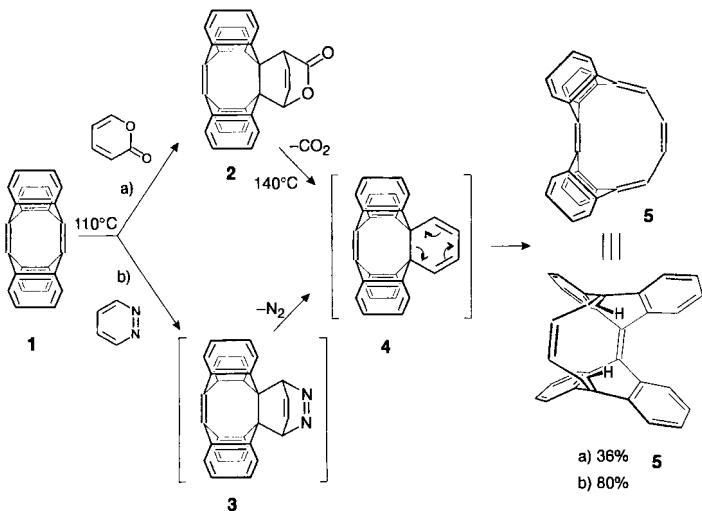


Schema 2. „Molekulares Baukastensystem“ zur Synthese molekularer Gürtel und Röhren.

ein,^[11] wir haben aber den bequemeren Umweg über α -Pyron oder 1,2-Diazin gewählt. Beide Diene reagieren mit TDDA 1 in siedendem Toluol unter Bildung der Diels-Alder-Addukte 2^[12] bzw. 3, welche CO₂ bzw. N₂ eliminieren und nach elektrocyclischer Ringöffnung in das gewünschte Produkt 5 („Kammermeierphan 1“^[13]) übergehen (Schema 3). Im Gegensatz zu 3 kann 2 als Zwischenstufe isoliert und charakterisiert werden.

Laut Röntgenstrukturanalyse^[14] (Abb. 1) steht die überbrückende Ethen-Einheit in 5 *syn* bezüglich der beiden chinoiden Doppelbindungen. Die Bildung der C_s-symmetrischen Verbindung ist auch in Einklang mit einer thermisch erlaubten disrotatorischen elektrocyclischen Ringöffnung von 4.

Die sterisch leicht zugängliche Doppelbindung im überbrückenden Teil von 5 kann als Reaktionspartner in einer weiteren Metathesereaktion mit TDDA 1 dienen. Durch photochemisch induzierte Metathese von 1 mit 5 (Benzol, 150-W-Hg-Hoch-



Schema 3. Synthese von „Kammermeierphan 1“ 5 durch Reaktion von 1 mit a) α -Pyron und b) 1,2-Diazin.

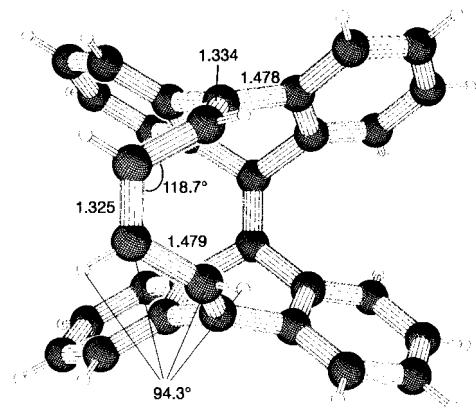
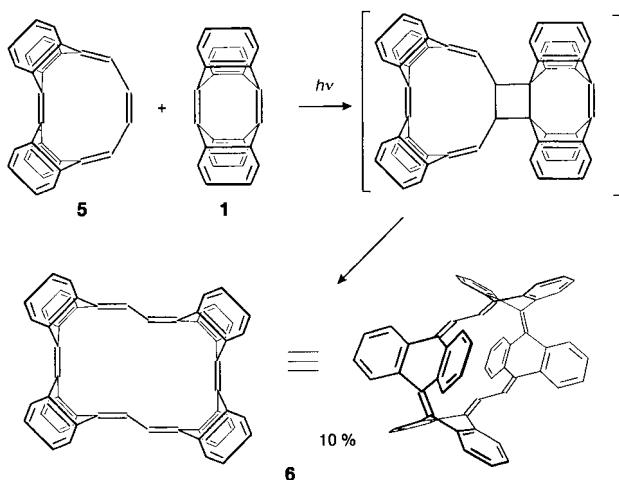


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall.

drucklampe, Quarzfilter,^[15] Raumtemp., 1 h entsteht in einem Schritt das Cyclophan 6 („Kammermeierphan 2“^[13]) mit der Summenformel C₆₀H₃₆ (Schema 4).



Schema 4. Synthese von 6 durch Metathese von 1 mit 5.

Die Verbindung 6 besteht aus zwei Bianthrachinodimethan-Einheiten, die über C–C-Bindungen so miteinander verknüpft sind, daß ein voll konjugiertes, gürtefförmiges System entsteht. Die Struktur entspricht einer Substruktur aus einer (5,5)-Lehnstuhl-Nanoröhre.^[16] Aus AM1-Rechnungen^[17] und einfachen Betrachtungen an Kalottenmodellen geht hervor, daß die 1,3-Butadien-Einheiten in der Brücke *s-trans*-konfiguriert (C_{2h}) sein müssen. Die *s-cis/s-trans*- und *s-cis/s-cis*-Konfigurationen (C₁ bzw. C_{2v}) sind aus sterischen Gründen nicht möglich, d. h. sie führen zu sehr hoher Spannung. Die NMR-Spektren bestätigen die C_{2h}-symmetrische Struktur. Aufgrund der Molekülgeometrie ist eine Rotation um die Einfachbindungen der 1,3-Butadien-Einheiten nicht möglich, so daß 6 in einer starren Konformation vorliegt. Die rechteckige Röhre hat nach AM1-Rechnungen einen Querschnitt von 7.9 × 4.8 Å. Abbildung 2 zeigt die berechnete van-der-Waals-Oberfläche von 6. Durch Ausnutzen der in Schema 2 gezeigten Strategie sollte es möglich sein, auch größere gürtel- und röhrenförmige π -Systeme herzustellen.

Experimentelles

2. 100 mg (0.284 mmol) 1 und 82 mg (0.852 mmol) α -Pyron werden in 60 mL Toluol 30 h unter Rückfluß erhitzt. Während der Reaktion werden noch zweimal je 82 mg α -Pyron nachgegeben. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und der Rück-

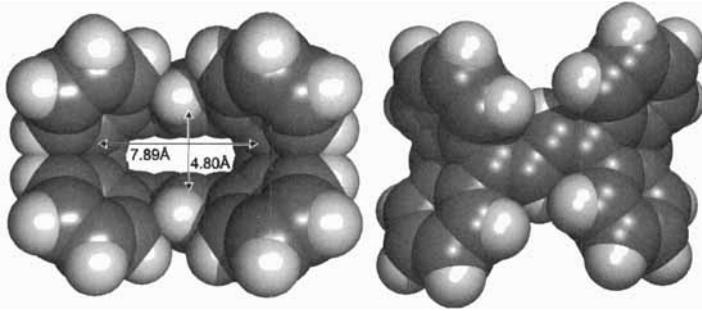


Abb. 2. Mit AM1 berechnete van-der-Waals-Oberfläche von „Kammermeierphan 2“ **6** ($C_{60}H_{36}$).

stand wird mit Hexan/Essigsäureethylester 2/1 an Kieselgel chromatographisch gereinigt (R_f 0.37). Man erhält **2** als farblosen Feststoff. Ausbeute: 90 mg (71%). Schmp.: 229 °C (Zers.); 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.72$ (m, 1 H; CH, arom.), 7.58 (m, 1 H; CH, arom.), 7.17 (m, 6 H; CH, arom. und $CH=CH$), 6.90 (m, 10 H; CH, arom.), 5.95 (dd, $J = 4.3$ Hz, $J = 2.9$ Hz, 1 H; CH, gesättigt), 4.39 (dd, $J = 5.1$ Hz, $J = 2.7$ Hz, 1 H; CH, gesättigt); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 174.16$ ($C=O$), 150.76 (C_q), 150.76 (C_q), 147.95 (C_q), 147.29 (C_q), 147.26 (C_q), 146.95 (C_q), 144.38 (C_q), 143.56 (C_q), 143.09 (C_q), 142.87 (C_q), 133.43 ($CH=CH$), 132.23 ($CH=CH$), 126.79 (CH, arom.), 126.51 (CH, arom.), 126.38 (CH, arom.), 126.38 (CH, arom.), 126.38 (CH, arom.), 126.12 (CH, arom.), 125.98 (CH, arom.), 125.21 (CH, arom.), 125.21 (CH, arom.), 125.07 (CH, arom.), 124.78 (CH, arom.), 124.71 (CH, arom.), 124.10 (CH, arom.), 123.93 (CH, arom.), 123.56 (CH, arom.), 123.56 (CH, arom.), 79.04 (CH, gesättigt), 66.12 (C_q , gesättigt), 61.78 (C_q), 49.46 (CH, gesättigt); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3061, 3037\text{ cm}^{-1}$ (m, C—H, arom.), 1754 (s, $C=O$), 1634 (w, $C=C$, olef.), 1451 (s, $C=C$, arom.), 1361 (m), 1181 (m), 1019 (m), 768 (s, C—H, arom.); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 230 (20100), 272 (1700, sh), 280 nm (1200, sh); MS (70 eV): m/z (%): 448 (47) [M^+], 404 (100) [$M^+ - CO_2$]; C,H-Analyse ($C_{33}H_{20}O_2$): ber. C 88.36, H 4.50; gef. C 88.06, H 4.90.

5: Kammermeierphan 1 nach Methode a durch Thermolyse von **2:** 106 mg (0.237 mmol) **2** werden in 50 mL Xylool 16 h unter Rückfluß erhitzen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit Hexan/Dichlormethan 2/1 an Kieselgel chromatographisch gereinigt. Man erhält **5** als farblosen Feststoff. Ausbeute: 54 mg (51%). Schmp.: 242 °C; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.58$ (m, 2 H; CH, arom.), 7.47 (m, 2 H; CH, arom.), 7.19 (m, 2 H; CH, arom.), 7.07 (m, 6 H; CH, arom.), 6.96 (m, 4 H; CH, arom.), 6.45 (m, 2 H; $HC=C$), 5.86 (m, 2 H; $HC=C$); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 142.20$ (C_q), 140.56 (C_q), 140.12 (C_q), 139.96 (C_q), 136.59 (C_q), 136.00 (C_q), 130.00 (CH, arom.), 126.84 (CH, arom.), 126.71 (CH, arom.), 126.53 (CH, arom.), 126.42 (CH, arom.), 125.75 (CH, arom.), 125.19 (CH, arom.), 125.19 (CH, arom.), 124.56 (CH, arom.), 121.44 (CH, arom.); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3061, 3035, 3013\text{ cm}^{-1}$ (m, C—H, arom., olef.), 1633 (m, $C=C$, olef.), 1450 (s, $C=C$, arom.), 768 (s, C—H, arom.); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 230 (41000), 272 nm (20400, sh); MS (70 eV): m/z (%): 404 (100) [M^+], 200 (10); C, H-Analyse ($C_{32}H_{20}$): ber. C 95.02, H 4.98; gef. C 94.81, H 5.04. — Nach Methode b durch Diels-Alder-Reaktion von **1** mit 1,2-Diazin: 100 mg (0.284 mmol) **1** werden mit 350 mg (4.38 mmol) 1,2-Diazin in 70 mL Toluol 20 h unter Rückfluß erhitzen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit Hexan/Dichlormethan 2/1 an Kieselgel chromatographisch gereinigt (R_f 0.26). Man erhält **5** als farblosen Feststoff. Ausbeute: 92 mg (80%).

6 Kammermeierphan 2: 40 mg (0.010 mmol) **5** und 53 mg (0.015 mmol) **1** werden in einem Quarz-Belichtungsreaktor in 120 mL Benzol gelöst und 3 h belichtet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan/Dichlormethan 2/1 an Kieselgel chromatographisch vorgereinigt (R_f 0.08). Anschließend wird die Substanz durch HPLC (PSS-SDV-Gel, 100 Å, 10 μm, $CHCl_3$) weiter gereinigt und aus Toluol umkristallisiert. Man erhält **6** als zitronengelben Feststoff. Ausbeute: 7 mg (10%). Schmp.: 380 °C (Zers.); 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.79$ (m, 8 H; CH, arom.), 7.54 (m, 4 H; CH, arom.), 7.27 (m, 4 H; CH, arom.), 7.16 (m, 16 H, CH, arom.), 6.82 (s, 4 H; CH, olef.); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, CS_2/C_6D_6 10/1): $\delta = 140.55$ (C_q), 139.96 (C_q), 139.45 (C_q), 138.56 (C_q), 136.17 (C_q), 135.70 (C_q), 128.72 ($CH=CH$), 128.67 (CH, arom.), 127.55 (CH, arom.), 127.16 (CH, arom.), 126.20 (CH, arom.), 125.57 (CH, arom.), 124.91 (CH, arom.), 123.39 (CH, arom.), 122.98 (CH, arom.); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3090, 3060, 3028\text{ cm}^{-1}$ (m, C—H, arom., olef.), 1644 (m, $C=C$, olef.), 1451 (s, $C=C$, arom.), 769 (s, C—H, arom.); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 230 (56000), 246 (58000), 316 (27000), 358 nm (60000); MS (70 eV): m/z (%): 756 (100) [M^+]; HR-MS: ber. für $C_{60}H_{36}$: 756.2817, gef.: 756.2815.

Eingegangen am 14. April 1997 [Z 10338]

Stichwörter: Cycloadditionen · Cyclophane · Metathesen · Photochemie

- [1] a) F. Vögtle, *Cyclophane Chemistry*, Wiley, Chichester, 1993; b) F. Diederich, *Cyclophanes*, The Royal Society of Chemistry, London, 1991; c) G. J. Bodwell, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2221–2224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2085–2088.
- [2] Eine Übersicht über gütelförmige, aber nicht vollständig durchkonjugierte Moleküle: a) A. Schröder, H.-B. Mekelburger, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *172*, 178–201; neuere Arbeiten: b) H. Meier, K. Müller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1598–1600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1437–1438; c) M. G. Banwell, D. C. R. Hockless, J. M. Walter, *Chem. Commun.* **1996**, 1469–1470; d) S. Breidenbach, S. Ohren, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 832–837.
- [3] S. Kammermeier, R. Herges, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 470–472; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 417–419.
- [4] S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2834–2836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2669–2671.
- [5] T. Kawase, H. R. Darabi, M. Oda, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2803–2805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2664–2666.
- [6] a) S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58; b) S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando, *ibid.* **1992**, *356*, 776–778; Übersicht: c) R. S. Ruoff, *ibid.* **1994**, *372*, 731–732.
- [7] K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, A. Lucas, *Synth. Met.* **1996**, *77*, 31–43.
- [8] a) G. Schröder, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4083–4088; Übersichten: b) G. Mehta, *J. Chem. Educ.* **1982**, *59*, 313–316; c) G. Kaupp, *Methoden Org. Chem. (Houben Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. IV/5a, S. 298–299; d) H. Quast, P. Eckert, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 150–151; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 168–169; e) B. A. R. C. Bulusu, P. R. Spur, R. Pinkos, C. Grund, W.-D. Fessner, D. Hunkler, H. Fritz, W. R. Roth, H. Prinzbach, *Chimia* **1987**, *41*, 32–36.
- [9] a) R. L. Viaattene, F. D. Greene, L. D. Cheung, R. Majeste, L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4342–4343; b) R. Herges, H. Neumann, *Liebigs Ann.* **1995**, 1283–1289; c) R. Herges, H. Neumann, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1024–1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 993–995; d) S. Kammermeier, H. Neumann, F. Hampel, R. Herges, *Liebigs Ann.* **1996**, 1795–1800.
- [10] a) G. F. Emerson, L. Watts, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 131–133; b) R. P. Dodge, V. Schomacher, *Nature* **1960**, *186*, 798–799.
- [11] a) L. Watts, J. D. Fitzpatrick, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 623–624; b) J. C. Barborak, L. Watts, R. Pettit, *ibid.* **1966**, *88*, 1328–1329.
- [12] Dies zeigt die hohe Reaktivität von TDDA 1 in [4 + 2]-Cycloadditionen. α -Pyron reagiert selbst mit reaktiven Dienopilen wie Maleinsäureanhydrid unter diesen Bedingungen nur in maximal 50% Ausbeute: E. Pfaff, H. Plieninger, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1967–1981, zit. Lit.
- [13] Benannt nach dem Autor der Veröffentlichung Stefan Kammermeier.
- [14] Kristallstrukturanalyse von **5**: $5 \cdot CHCl_3$, $C_{33}H_{21}Cl_3$, $M_r = 523.85$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 799.2(1)$ Å, $b = 2137.7(3)$ Å, $c = 1477.4(2)$ Å, $\beta = 90.06(1)$ °, $V = 2.5242$ nm 3 , $Z = 4$, $\rho_{ber.} = 1.378$ Mg m $^{-3}$, $F(000) = 1080$, $\mu(Mo_K) = 0.39$ mm $^{-1}$, $T = 173$ K. Eine farblose Tafel (0.5 × 0.5 × 0.3 mm) wurde in Inertöl montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens, Typ P4) gebracht. Insgesamt 4772 Reflexe wurden bis $2\theta = 50$ ° durch ω -Scans registriert, von denen 4438 unabhängig waren (R_{int} 0.023). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop gegen F^2 verfeinert (Programm SHELXL-93, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen). Wassersstoffatome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Der endgültige $wR(F^2)$ -Wert betrug 0.129 für alle Reflexe, mit konventionellem $R(F)$ 0.050; $S = 0.95$, max. $\Delta\rho = 592$ e nm $^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100 360“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [15] Der $\pi-\pi^*$ -Übergang von TDDA 1 liegt bei 280 nm. Pyrex-Filter führen durch Absorption der Strahlung <300 nm zu sehr viel längeren Belichtungszeiten.
- [16] Zwei andere, nach dem gleichen Prinzip von uns synthetisierte Verbindungen entsprechen Abschnitten aus (4,4)-Nanoröhren, siehe Lit. [3, 4]. Eine Übersicht über Nomenklatur, Eigenschaften und Herstellung von Nanoröhren: M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [17] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909.