

103.82, 114.15 (doppelte Intensität), 152.13 (doppelte Intensität), 158.46 – Röntgenstrukturanalyse: Gelbe Prismen ($0.20 \times 0.30 \times 0.50$ mm 3) aus Dichlormethan. $C_{20}H_{30}N_6O_2 \cdot 2CH_2Cl_2$ (620.4); triklin, $P\bar{I}$, $a = 11.121(3)$, $b = 11.560(5)$, $c = 12.817(3)$ Å; $\alpha = 100.34(3)$, $\beta = 103.12(2)$, $\gamma = 113.87(2)$ °, $Z = 2$; $\rho_{ber.} = 1.474$ g cm $^{-3}$. Absorptionskoeffizient = 4.342 mm $^{-1}$. $F(000) = 648$. Diffraktometer: Siemens P3f, Cu $K\alpha$, – 165(2)°C, hochorientierter Graphitkristall-Monochromator; 2θ-Bereich: 4.0–114.0°, Scantyp: Wyckoff, Scangeschwindigkeit: variabel 2.00–12.00° min $^{-1}$ in ω , Bereich 0.40°(ω), 4194 Reflexe, davon 3779 unabhängig ($R_{int.} = 0.0410$) und 3779 beobachtet [$F > 4.0\sigma(F)$]; keine Absorptionskorrektur. Lösung durch Direkte Methoden (Siemens SHELXTL PLUS (VMS)[17]), Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Wasserstoffatome: Reitermodell, isotrope U . Gewichtung: $\omega^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0006F^2$; 345 Parameter verfeinert; R (beobachtet und alle Daten): 0.0675 ($R_w = 0.0820$), GOF: 2.38, größter und kleinster Differenzpeak (Restelektronendichte hauptsächlich um die CH_2Cl_2 -Moleküle): 0.63 bzw. –0.94 eÅ $^{-3}$. Das eingelagerte Dichlormethan ist zweifach fehlgeordnet[18].

4a: Eine Suspension von **3a** (300 mg, 0.666 mmol) in Ethylacetat (15 mL) wurde in Gegenwart von 10% Pd/C (100 mg) 5 d bei 65°C hydriert. Acetanhydrid (0.5 mL) wurde zugegeben und die Mischung nach 15 min filtriert. Chromatographie an basischen Aluminiumoxiden ergab das Diacetat **4a** (202 mg, 0.454 mmol, 68%), $F_p = 290$ –295°C (korr.; Zers.): 1H -NMR (CDCl $_3$, 300 MHz): $\delta = 1.00$ –1.28 (m, 8H), 1.33–1.58 (m, 8H), 1.67 (br. s, 4H), 1.93 (s, 6H), 3.01 (m, 4H), 3.66 (zentr. m, 4H), 3.74 (br. s, 2H), 4.02 (br. s, 4H); ^{13}C -NMR (CDCl $_3$, 75.5 MHz): $\delta = 21.46$, 24.21, 25.10, 25.49, 25.94 (doppelte Intensität), 27.76, 27.80, 43.69, 50.97, 51.05, 105.02, 114.94, 138.55, 142.95, 173.55. – Röntgenstrukturanalyse: Farblose Prismen (0.15 × 0.20 × 0.25 mm 3) aus CH $_2$ Cl $_2$ /Petrolether durch Dampfdiffusion. Langsames Entweichen des mitkristallisierten Solvens wurde beobachtet. $C_{24}H_{40}N_6O_2 \cdot CH_2Cl_2$ (529.6); triklin, $P\bar{I}$, $\alpha = 10.82(1)$, $b = 10.99(1)$, $c = 13.21(1)$ Å; $\alpha = 94.6(7)$, $\beta = 103.28(7)$, $\gamma = 105.10(7)$ °, $Z = 2$; $\rho_{ber.} = 1.21$ g cm $^{-3}$. Absorptionskoeffizient = 0.25 mm $^{-1}$. $F(000) = 568$. Diffraktometer: Syntex R3, Mo $K\alpha$, 2θ-Bereich: 3.0–43.0°, Scantyp: ω , 3403 Reflexe, davon 1750 beobachtet [$F > 2.5\sigma(F)$]; empirische Absorptionskorrektur (fünf Reflexe, 9.5 < 2θ < 38.5°, Transmission min. 0.79, max. 1.00). Lösung durch Direkte Methoden (Siemens SHELXTL PLUS[17]), Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Wasserstoffatome: Reitermodell, isotrope U . 354 Parameter verfeinert; R (beobachtete Daten): 0.095 ($R_w = 0.082$), GOF: 3.44, größter und kleinster Differenzpeak 0.38 bzw. –0.29 eÅ $^{-3}$. Der Kristall zersetzte sich etwas während der Messung[18].

Eingegangen am 25. Februar 1992 [Z 5209]

CAS-Registry-Nummern:

2a, 141510-04-5; **3a**, 141510-05-6; **4a**, 141510-06-7; H $_2$ N(CH $_2$) $_9$ NH $_2$, 646-24-2.

- [1] P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld, *Cyclophanes*, Academic Press, New York, 1983; *Top. Curr. Chem.* 1983, 113; ibid. 1983, 115; F. Vögtle, *Cyclophanechemie*, Teubner, Stuttgart, 1990; F. Bickelhaupt, *Pure Appl. Chem.* 1990, 62, 373; L. W. Jenneskens, H. J. R. DeBoer, W. H. Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8941, zit. Lit. Für eine Kupplungsreaktion mit Di-Grignard-Verbindungen zur Darstellung von Pyridinophanen siehe: K. Tamao, S. Kodama, T. Nakatsuka, Y. Kiso, M. Kumada, *ibid.* 1975, 97, 4405.
- [2] a) J. J. Wolff, S. F. Nelsen, D. R. Powell, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 5908; b) J. J. Wolff, S. F. Nelsen, P. A. Petillo, D. R. Powell, *Chem. Ber.* 1991, 124, 1719; c) J. J. Wolff, S. F. Nelsen, D. R. Powell, J. M. Desper, *ibid.* 1991, 124, 1727.
- [3] J. M. Chance, B. Kahr, A. B. Buda, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 5940.
- [4] Siehe beispielsweise: D. A. Dixon, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, J. S. Miller, *Angew. Chem.* 1989, 101, 81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 92, zit. Lit.
- [5] J. M. Chance, B. Kahr, A. B. Buda, J. P. Toscano, K. Mislow, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 3226.
- [6] Monoalkylamine, z.B. Isopropyl-, *tert*-Butyl- und Neopentylamin, wurden zur Darstellung von **2** (und nachfolgend **3**) eingesetzt, wobei ähnliche Ausbeuten erhalten wurden: J. J. Wolff, I. Bolocan, unveröffentlicht.
- [7] Eine ideale Wannenkonformation erfordert zwei Diederwinkel α , zwei Diederwinkel $-\alpha$ und zwei Diederwinkel von 0°.
- [8] Anstelle des Berechnens von Winkeln zwischen Ebenen, die durch Ringatome definiert werden (siehe beispielsweise: G. Maas, J. Fink, H. Wingert, K. Blatter, M. Regitz, *Chem. Ber.* 1987, 120, 819) haben wir die Summe der Diederwinkelbeträge als Maß verwendet, um Verzerrungen von Benzolstrukturen zu definieren [2a]. Zwischen der gemittelten Bindungslänge innerhalb des Sechsringes und der Summe der Diederwinkelbeträge besteht eine exponentielle Korrelation [2c], in die sich auch die Werte von **3a** einfügen.
- [9] T. S. Choi, J. E. Abel, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1972, 28, 193.
- [10] Die Protonen aller vier Methylengruppen nächst den Amino-Stickstoffatomen sind diastereotop.
- [11] S. Dähne, F. Moldenhauer, *Prog. Phys. Org. Chem.* 1985, 15, 1, zit. Lit.
- [12] Siehe beispielsweise: K. Elbl, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* 1986, 98, 1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 1023; J. S. Miller, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, C. Vazquez, P. J. Krusic, M. D. Ward, E. Wasser-

man, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 381; H. A. Staab, J. Hofmeister, C. Krieger, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1003; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1030; H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, *ibid.* 1991, 103, 1194 bzw. 1991, 30, 1190. Der früheste experimentelle Nachweis einer Ausbildung von Cyaninstrukturen in geladenen Polyaminobenzol-Derivaten findet sich in: H. Köhler, G. Scheibe, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 1956, 285, 221.

- [13] Die Ergebnisse theoretischer Untersuchungen zur elektronischen Situation in **1** und **3** werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [14] Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind fünf Resonanzen des Piperidinringes beobachtbar, während der Benzolring C_5 -Symmetrie (vier Signale) aufweist. Daher muß der Piperidinring schnelle, die Cyclophanbrücke aber eingefrorene Konformationsinversion zeigen, während die Rotation des Piperidinringes um die C-N-Einfachbindung gehindert ist.
- [15] Für Cosolvate siehe beispielsweise: M. C. Etter, S. M. Reutzel, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 2586, zit. Lit.; E. Weber, S. Finge, I. Csöregi, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 7281, zit. Lit.; *Top. Curr. Chem.* 1987, 140; *ibid.* 1988, 149.
- [16] P. Engelbertz (Chemische Fabrik Griesheim), D.R.P. 767510, 1936; *Chem. Abstr.* 1955, 49, 14803d; M. E. Hill, F. Taylor, Jr., *J. Org. Chem.* 1960, 25, 1037.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Versionen 4.2 (**3a**) und 3.4 (**4a**); Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, 1990, bzw. Nicolet Instrument Corporation, 1988.
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56231, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Supramolekulare Selbstorganisation von bidirektionalen Kaskadenmolekülen: Automorphogenese**

Von George R. Newkome*, Charles N. Moorefield, Gregory R. Baker, Rajani K. Behera, Gregory H. Escamillia und Mary J. Saunders

Die Selbstorganisation von Molekülen zu Übermolekülen definierter Struktur hat einerseits grundlegende Bedeutung für unser Verständnis vom Ursprung des Lebens^[11], findet andererseits aber auch praktische Anwendung in der Werkstoff- und Polymerforschung^[21]. Während es in der Natur zahlreiche Beispiele für die „molekulare Selbstorganisation“ gibt^[3–5], haben Arbeiten insbesondere von Lehn et al.^[6] zu synthetischen Überstrukturen, z. B. den sogenannten Helicaten, geführt. In der supramolekularen Chemie, die sich mit komplexen Strukturen (Übermolekülen, Überkomplexen) beschäftigt, die durch nicht-kovalente intermolekulare Wechselwirkungen entstehen^[7], bezeichnet man die spezifische Gestaltbildung bei Molekülen als *molekulare Automorphogenese*^[8]; durch Selbstorganisation von Molekülen bestimmter Gestalt ist auf der nächsthöheren Ebene eine *supramolekulare Automorphogenese* möglich. Wir beschreiben hier die Synthese einer neuen, nicht-natürlichen automorphen Überstruktur mit helicalen und bandartigen Strukturelementen.

Anlaß unserer Untersuchungen zur Kontrolle von molekulärer Topologie und molekulärer Erkennung war ursprünglich das Ziel, die Selbstassoziation von Makromolekülen bestimmter Gestalt (Dendrimeren, Arborolen)^[9] zu

[*] Prof. G. R. Newkome, Dr. C. N. Moorefield, Dr. G. R. Baker, Dr. R. K. Behera, G. H. Escamillia, Dr. M. J. Saunders
Center for Molecular Design and Recognition
Department of Chemistry – SCA 228
University of South Florida, Tampa, FL 33620-520 (USA)

[**] Chemie von Micellen, 16. Mitteilung. Wir danken Dr. Robert Potter und Dr. Neil Neuberger für ihren Rat. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation [DMR 86-00929, 89-06792 (GRN); DCB 88-02011 (MJS)], dem Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) und dem Florida High Technology and Industry Council gefördert. – 15. Mitteilung: G. R. Newkome, G. R. Baker, R. K. Behera, A. L. Johnson, C. N. Moorefield, C. D. Weis, W.-J. Cao, J. K. Young, *Synthesis* 1991, 839.

steuern. Die zunächst verfolgte Synthesestrategie^[10] nutzte Kohlenstoff als Ausgangspunkt für Verzweigungen und verlief via Amidierung eines alkylsubstituierten Methantricarboxylats (Triesters)^[11] mit Tris(hydroxymethyl)aminomethan („Tris“). Da die Struktur der Produktmoleküle dem Leeuwenberg-Modell^[12] für Bäume ähnelte und die Endgruppen Alkoholfunktionen waren, bezeichneten wir diese Verbindungen als Arborole^[10]. Andere benutzen für derartige Verbindungen den Begriff Dendrimere^[13].

Wir synthetisierten Poly(amidoalkohole)^[13], die aus zwei kugelförmigen Kopfgruppen mit je neun Hydroxyfunktionen bestehen, die über ein lineares „bidirektionales“ Kernstück verbunden sind. Bei der Untersuchung spezieller [9]-10-[9]-Arborole wurde ihre Fähigkeit zur thermisch reversiblen Bildung wässriger Gele entdeckt^[13, 14]. Diese Eigenschaft erklärten wir mit einer Tendenz der hantelförmigen Moleküle, sich orthogonal zu stapeln und dabei via Selbsterkennung dichtgepackte supramolekulare stabförmige Assoziate zu bilden (Abb. 1 oben). Elektronenmikroskopische

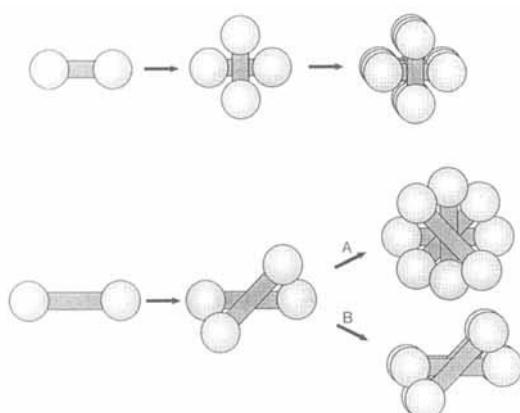


Abb. 1. Postulierte Stapelbildung aus hantelförmigen Arborolen. Oben: orthogonale Stapelung der Alkin-Arborole. Unten: nicht-orthogonale Stapelung; die relative Lage benachbarter Moleküle führt **A** zu helicalen oder **B** zu bandartigen Strukturen.

Aufnahmen zeigten, daß die resultierenden „Stäbe“ einen Durchmesser von 35 Å haben (Abb. 2a).

Aus diesen Ergebnissen folgerten wir, daß es bei Einbau einer C-C-Dreifachbindung in das „Griffstück“ der Hanteln möglich sein müßte, die zunächst entstehenden Stapel präorganisierter Griffstücke durch anschließende Polymerisation der Dreifachbindungen in ein Polyacetylen zu überführen, das von einer hydrophilen Hülle umgeben ist. Auf diese Weise entstünde gewissermaßen ein „molekularer Draht“. Das Arborol **4** (Abb. 3) schien die erforderlichen Strukturmerkmale für eine solche Gelbildung aufzuweisen^[14]. Die Synthese von **4** gelang über Tetradec-7-in-1,14-diol **1**^[15], das mit Methansulfonsäurechlorid und Et₃N in CH₂Cl₂ in den korrespondierenden Bis(methansulfonsäureester) **2** überführt wurde (92%). Die charakteristischen ¹³C-NMR-Signale für CH₃ ($\delta = 37.1$), CH₂O (70), C≡CCH₂ (18.3) und C≡C (79.9) sind ebenso in Einklang mit der Struktur wie das ¹H-NMR-Spektrum ($\delta = 4.17$, t, CH₂O,

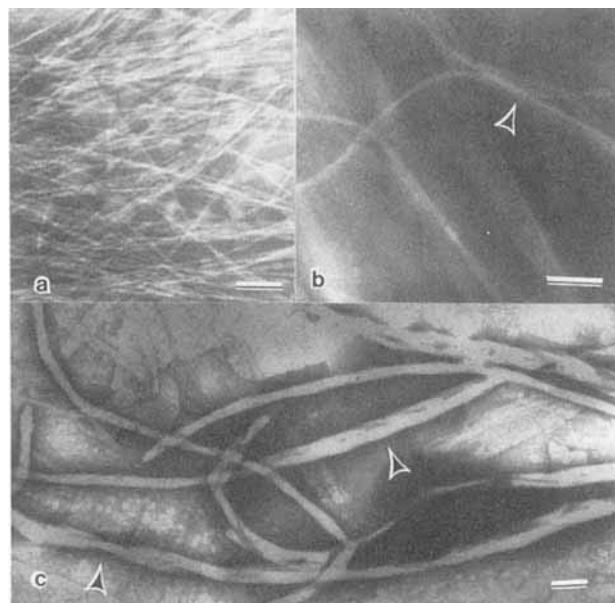
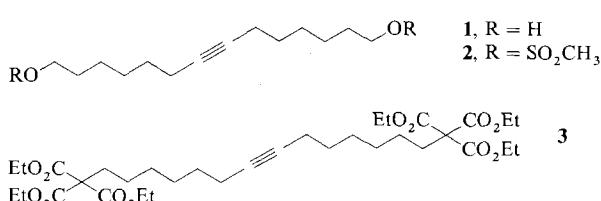


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Gelen von [9]-10-[9]-Arborol [14] und von **4**; Negativfärbung mit 2proz. Wolframatophosphorsäure; aufgenommen bei 50 kV mit einem Hitachi H 500. a) [9]-10-[9]-Arborol stark vergrößert (200 000fach). Zu beachten sind die einzelnen Stränge mit einheitlichem Durchmesser (35 Å), die sich nicht zu größeren Aggregaten assoziieren und getrennt bleiben; Balken $\cong 500$ Å. b) Die ähnlich starke Vergrößerung (220 000fach) des Arborols **4** zeigt einzelne Stränge mit 30–40 Å Durchmesser und die beginnende Assoziation (Pfeil) einzelner Polymere; Balken $\cong 500$ Å. c) Schwache Vergrößerung von **4** (70 000fach) zeigt die supramolekulare Assoziation zu großen seilartigen Strukturen mit 300–600 Å Durchmesser. Beachtenswert sind die verschlungenen „Seile“ bei den Pfeilmarkierungen; Balken $\cong 1000$ Å.

$J = 6.3$ Hz; 2.96, s, CH₃). Die Umsetzung des Bismesylats **2** mit Triethylmethantricarboxylat und K₂CO₃ in Dimethylformamid (DMF) lieferte den Hexaester **3**. Die Umwandlung wurde durch das klassische Signalmuster für OCH₂CH₃ im ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum belegt ($\delta = 1.50$, t, OCH₂CH₃, $J = 7.2$ Hz; 4.25, q, OCH₂CH₃, $J = 7.2$ Hz bzw. $\delta = 13.6$, OCH₂CH₃; 61.7, OCH₂CH₃). Weitere Signale im ¹³C-NMR-Spektrum: $\delta = 18.4$ (C≡CCH₂), 30.1 [CH₂C(CO₂Et)₃], 65.5 [C(CO₂Et)₃], 80.0 (C≡C) und 167.2 (C=O). Das Arborol **4** wurde aus dem Hexaester **3** durch Behandlung mit Tris und K₂CO₃ in Dimethylsulfoxid (DMSO) durch Amidierung und Decarboxylierung^[14] erhalten (38%). Mit der Struktur in Einklang sind einerseits die ¹³C-NMR-Signale bei $\delta = 18.3$ (C≡CCH₂), 24.1, 28.5, 28.9 [CH₂(CH₂)₃CH₂], 30.2 (CH₂CH), 54.1 (CH), 60.1 (CH₂OH), 62.2 (NHC), 80.2

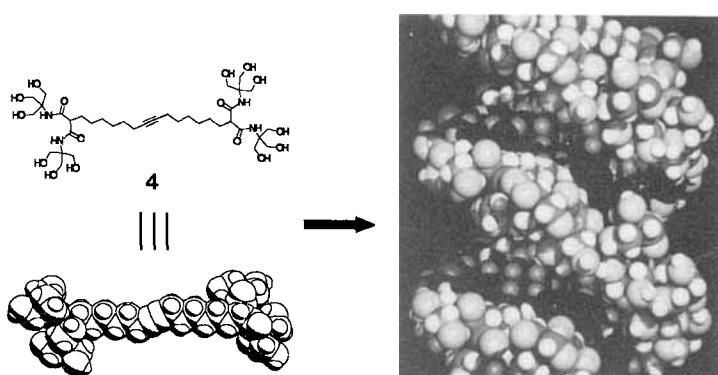


Abb. 3. Formel des Arborols **4**, Kalottenmodell eines Moleküls und die postulierte helicale Aggregation.

(C≡C) und 171.0 (C=O), andererseits das Verschwinden der den Estergruppen zuzuordnenden Signale. Auch das ^1H -NMR-Spektrum weist charakteristische Signale bei $\delta = 3.75$ (br.s, CH_2OH) und 3.10 (t, CH, $J = 7.1$ Hz) auf^[16].

Löst man **4** in Wasser, so führt die Selbstassoziation der Moleküle zur Gelbildung^[17]. Die Verwandtschaft des Arborols **4** mit den bekannten Arborolen^[13, 14] legt nahe, daß auch die supramolekularen Assoziate von ähnlicher Natur sein sollten. Die treibende Kraft für die Aggregation resultiert vermutlich aus Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den hydrophilen Kugeln und lipophilen Wechselwirkungen zwischen den stabförmigen Verbindungsstücken. Die Starrheit der zentralen C≡C-Einheit im Arborol **4** beschränkt die Kompressibilität des Kohlenstoffgerüstes und läßt damit die bei den gesättigten Arborolen beobachtete, beinahe orthogonale Stapelung^[14] energetisch ungünstiger werden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von geliertem Arborol **4** zeigen einsträngige, stabförmige Strukturen (Abb. 2b). Diese einsträngigen Aggregate können sich zu Aggregaten höherer Ordnung mit helicaler Morphologie zusammenlagern. Abbildung 2c zeigt das Wachstum solcher helicaler Überstrukturen mit regelmäßig wiederkehrenden Windungen und Durchmessern bis zu 600 Å. Diese helicalen Überstrukturen wurden bei den gesättigten Arborolen mit weniger starrem Kohlenstoffgerüst nicht beobachtet; der lineare Alkinspacer bewirkt sehr wahrscheinlich eine nicht-orthogonale Stapelung ($< 90^\circ$), bei der zwei oder mehr Moleküle die helicale Anordnung bestimmen (Abb. 1 unten, Weg A). Diese spiralförmig gewundenen Strukturen könnten Furchen aufweisen, an denen andere Aggregate angreifen und eingeflochten werden könnten (siehe Abb. 3 rechts). Bandartige Strukturen ergäben sich bei scherenartiger Stapelung (Abb. 1 unten, Weg B). Die Ergebnisse von Molecular-Modeling-Rechnungen^[18] bestätigen die in Abbildung 1 und 3 postulierten Stapelordnungen^[19].

Mit wachsendem Verständnis dieser molekularen Wechselwirkungen sollte es möglich werden, innerhalb der lipophilen Domäne Reaktionen durchzuführen oder Einschlüsse von Molekülen zu bewirken. Die diskutierte Assoziation der hantelförmigen Monomere zu helicalen Filamenten ähnelt der von Actin-Monomeren (G-Actin) zu Mikrofilamenten (F-Actin). Auch Actin-Filamente bündeln sich zu übermolekularen Strukturen. Am ehesten sind die vorgestellten Assoziate wohl mit bestimmten Actin-„Fäden“ vergleichbar, die in Characeae (Armleuchteralgen) gefunden wurden^[20] und letztlich nichts anderes sind als fest assoziierte stabile Actin-Bündel.

Eingegangen am 10. Juli 1991,
veränderte Fassung am 10. Februar 1992 [Z 4788]

CAS-Registry-Nummern:

1, 127999-18-2; **2**, 141823-98-5; **3**, 141823-99-6; **4**, 141807-83-2; $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, 124-63-0; $\text{HC}(\text{CO}_2\text{Et})_3$, 6279-86-3; Trio, 77-86-1.

- [1] H. Kuhn, J. Waser, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 495–515; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1981**, *20*, 500–520.
- [2] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 113–158.
- [3] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York, 1984.
- [4] A. Klug, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 579–596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 565–582.
- [5] R. Jaenicke, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 385–402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 395–413.
- [6] J.-M. Lehn, J.-P. Souvage, J. Simon, R. Ziessel, C. Piccini-Leopardi, G. Germain, J.-P. Declercq, M. van Meersche, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 413; J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *24*, 1095.
- [7] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112.

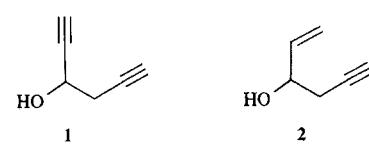
- [8] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319.
- [9] Neuere Übersichten: K. Krohn in *Organic Synthesis Highlights* (Hrsg.: J. Mulzer), VCH, Weinheim/New York, **1991**, S. 378; Y.-X. Chen, *Youji Huaxue* **1990**, *10*, 289; D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, III; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119–157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 138–175, zit. Lit.; S. Shinkai, *Kagaku* **1987**, *42*, 74.
- [10] G. R. Newkome, Z.-Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2003.
- [11] G. R. Newkome, G. R. Baker, *Org. Prep. Proc. Int.* **1986**, *18*, 117.
- [12] F. Hallé, R. A. A. Oldeman, P. B. Tomlinson, *Tropical Trees and Forests: An Architectural Analysis*, Springer, Berlin, **1982**.
- [13] G. R. Newkome, G. R. Baker, M. J. Saunders, P. S. Russo, V. K. Gupta, Z.-q. Yao, J. E. Miller, K. Bouillion, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 752.
- [14] G. R. Newkome, G. R. Baker, S. Arai, M. J. Saunders, P. S. Russo, K. J. Theriot, C. N. Moorefield, J. E. Miller, T. R. Lieux, M. E. Murray, B. Phillips, L. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8458.
- [15] N. Jayassuriya, S. Bosak, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5844.
- [16] Da das Arborol **4** stark hygroskopisch ist, wurde das Tetraacetat hergestellt^[14] und elementaranalytisch charakterisiert.
- [17] Die Gele wurden durch Mischen des Arborols **4** (100 mg) mit Wasser (1.00 mL), Erhitzen des Gemisches bis eine klare Lösung entsteht und anschließendes Abkühlen auf 25 °C hergestellt.
- [18] Die Molecular-Modeling- und Minimierungsrechnungen wurden auf einer Silicon-Graphics-4D/50GT-Workstation mit der Software QUANTA/CHARMM, Version 3.0 (Polygen Corporation, 200 Fifth Avenue, Cambridge, MA, USA, **1990**) durchgeführt.
- [19] Vier Moleküle wurden stabförmig angeordnet, entweder scherenartig oder helical; mit CHARMM wurden unendlich große Aggregate simuliert. Nach Energieminimierung dieser Ausgangsstrukturen (kleinste Quadrat-Abweichung < 0.001) wurden durch einen molekulär-dynamischen „Knall“ (2000 Schritte, 1000 K) neue „randomisierte“ Strukturen für nachfolgende Minimierungsrechnungen erzeugt. Durch dieses Vorgehen sollte das häufig bei molekulärmechanischen Minimierungsrechnungen auftretende Problem lokaler Minima vermieden werden. In beiden Stapelmustern haben die zentralen Alkin-Einheiten einen intermolekularen Abstand von 4.7 Å. Verglichen mit der berechneten Energie von vier individuellen Molekülen mit einem Abstand von ca. 20 Å sind die helicalen und die bandartige Anordnung jeweils um ca. 60 kcal mol⁻¹ energetisch günstiger.
- [20] T. D. Pollard, J. A. Cooper *Annu. Rev. Biochem.* **1986**, *55*, 987–1035; M. P. Sheets, J. A. Spudich, *Nature* **1983**, *303*, 31–35.

Stereokontrollierte Konstruktion von **6 · 5 · 6-** und **5 · 5 · 6-Ringsystemen** durch radikalische Tandem-Cyclisierung**

Von Uwe Albrecht, Rudolf Wartchow
und H. M. R. Hoffmann*

Professor Ekkehard Winterfeldt
zum 60. Geburtstag gewidmet

Wir haben radikalische Cyclisierungen^[1] entworfen, die bicyclische sowie tricyclische Pyrano- und Furanofurane chemo-, regio- und diastereoselektiv aufzubauen. Die Reaktion von *N*-Iodsuccinimid (NIS) und 1,5-Hexadien-3-ol **1** oder 1-Hexen-5-in-3-ol **2** mit 2,3-Dihydrofuran und Δ^2 -Dihydropyran lieferte funktionalisierte cyclische α -Alkoxy- β -iodether^[2, 3] (Schema 1). Beim Studium Radikal-initiiierter



- [*] Prof. H. M. R. Hoffmann, Dr. U. Albrecht
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1 B, W-3000 Hannover
Dr. R. Wartchow
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, W-3000 Hannover
- [**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. U. Eggert danken wir für experimentelle Beiträge.