

- [42] Th. Kauffmann, A. Busch, K. Habersaat u. E. Köppelmann, *Angew. Chem.* 85, 584 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 569 (1973).
- [43] B. Scheerer, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1974.
- [44] Diphenyl-2-azaallyl-lithiumverbindungen sind nicht befähigt, in Äther oder THF aus Chlorbenzol Dehydrobenzol zu erzeugen.
- [45] K. Habersaat, Diplomarbeit, Universität Münster 1971.
- [46] Konkurrenzversuche ergaben, daß sich *trans,trans*-1,3-Diphenyl-2-azaallyl-lithium (17) ca. 2.1mal rascher an *N*-Benzylidenanilin als an *trans*-Stilben cycloaddiert [21].
- [47] Übersicht: R. J. Cotter u. M. Matzner: *Ring-Forming Polymerisations* (3 Bände). Academic Press, New York 1969 und 1972.
- [48] D. Berger, Dissertation, Universität Münster 1970.
- [49] Th. Kauffmann, D. Berger, B. Scheerer u. A. Woltermann, *Angew. Chem.* 82, 987 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 961 (1970).
- [50] B. Scheerer, Diplomarbeit, Universität Münster 1970.
- [51] Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* 76, 206 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 342 (1964).
- [52] Vgl. M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* 83, 859 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 761 (1971).
- [53] R. Eidenschink u. Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* 84, 292 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 292 (1972).
- [54] W. Bannwarth, Diplomarbeit, Universität Münster 1974; W. Bannwarth, R. Eidenschink u. Th. Kauffmann, *Angew. Chem.* 86, 476 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 468 (1974).
- [55] Bei der Bildung eines cyclischen Dimeren (39%) bei der Einwirkung von Natrium auf α -Methylstyrol (M. Kolobelski u. H. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 5820 (1957)) mag eine gleichartige Cycloaddition ablaufen.
- [56] G. Boche u. D. Martens, *Angew. Chem.* 84, 768 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 724 (1972).
- [57] G. Boche, persönliche Mitteilung 1973.
- [58] J. E. Mulvaney u. D. Savage, *J. Org. Chem.* 36, 2592 (1971).
- [59] Die Reaktion von (63) und ähnlichen Verbindungen mit Alkenen und anderen ungesättigten Verbindungen wird gegenwärtig eingehend untersucht. Vgl. dazu [54].
- [60] Umlagerung von 1,3-Diphenylpropin zu 1,3-Diphenylallen durch Basen: E. V. Dehmlor, *Chem. Ber.* 100, 3260 (1967); H. A. Straub u. H.-A. Kurmeier, *ibid.* 101, 2697 (1968).
- [61] D. Seebach, *Angew. Chem.* 81, 690 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 639 (1969), und dort zit. Lit.; zum Mechanismus: K. D. Berlin, B. S. Rathore u. M. Peterson, *J. Org. Chem.* 30, 226 (1965).
- [62] R. B. Bates, L. M. Kroposki u. D. E. Potter, *J. Org. Chem.* 37, 560 (1972).
- [63] A. Alemagna, T. Baccetti u. C. Rizzi, *Gazz. Chim. Ital.* 102, 311 (1972).
- [64] L. Claisen, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 36, 3673 (1903); J. Goerdeler, J. Ohm u. O. Tegtmeier, *Chem. Ber.* 89, 1534 (1956); R. L. Letsinger u. D. F. Pollart, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 6079 (1956); H. Kloosterziel, J. A. A. van Drunen u. P. Galama, *Chem. Commun.* 1969, 885; P. Eberhard u. R. Huisgen, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 1345 (1972).
- [65] 1,3-Diphenyl-2-azaallyl-natrium und -kalium wurden durch thermische Ringöffnung von *cis*-1,2-Diphenyl-1-aziridinyl-natrium bzw. -kalium in THF bei 20 °C [19] sowie durch Einwirkung von NaNH₂ bzw. KNH₂ auf *N*-Benzyliden-benzylamin in Äther bei 0 °C [17, 66] in Lösung dargestellt. Eine Lösung von 1,3-Diphenyl-2-azaallyl-magnesiumbromid wurde durch Einwirkung von Mesitylmagnesiumbromid auf *N*-Benzyliden-benzylamin in THF bei 67 °C erhalten [66].
- [66] D. Berger u. Th. Kauffmann, unveröffentlichte Versuche 1970.
- [67] Vgl. P. Heimbach u. R. Traunmüller: *Chemie der Metall-Olefin-Komplexe*. Verlag Chemie, Weinheim 1970; W. P. Giering u. M. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 5299 (1971); A. Rosau, M. Rosenblum u. J. Tancrede, *ibid.* 95, 3062 (1973).

Die Helicene

Von Richard H. Martin^[*]

Der Name „Helicene“ wurde 1955 von Newman für Phenanthren-Benzologe eingeführt, in denen durch die *ortho*-Anellierung der Ringe eine (regelmäßige) zylindrische Helix entsteht. Newman gelangen vor achtzehn Jahren die Synthese und die Racematspaltung des [6]Helicens; damit war der Weg zum Studium einer faszinierenden Klasse synthetischer Moleküle eröffnet. Im folgenden Fortschrittsbericht wird der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse auf diesem rasch expandierenden Arbeitsgebiet zusammengefaßt.

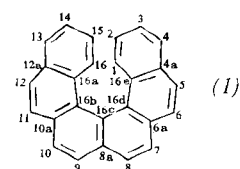
1. Einleitung

Die Helicene sind charakterisiert durch eine aus *ortho*-anellierten aromatischen Ringen aufgebaute helicale Struktur, durch einen kräftigen, inhärent chiralen Chromophor und durch die Möglichkeit von Wechselwirkungen (z. B. elektronischen Wechselwirkungen) zwischen räumlich überlappenden aromatischen Ringen. Das wissenschaftliche Interesse an diesen Verbindungen rührt von der einzigartigen Kombination dieser drei Eigenschaften her.

[*] Prof. Dr. R. H. Martin
Service de Chimie Organique, Fac. Sc.
Université Libre de Bruxelles
Av. F. D. Roosevelt, 50
B-1050 Brüssel (Belgien)

[**] Der Ausdruck „Benzo-Helicene“ ist ungeeignet, weil das Präfix „Benzo“ nach der IUPAC-Regel A-21.4 die Anellierung eines Benzolringes anzeigt. Die Bezeichnungen „Benzoid-Helicene“ oder „Benzenoid-Helicene“ können mißverstanden werden: „benzoid“ oder „benzenoid“ wird üblicherweise im Sinne von „benzollähnlich“ und/oder „aromatisch“ verwendet (Anmerkung der Redaktion).

Zuerst sei die Nomenklatur dieser Verbindungen besprochen. „Helicen“ ist der Oberbegriff. „Carbohelicene“ enthalten nur Kohlenstoffatome im Gerüst, „Heterohelicene“ wenigstens einen heteroaromatischen Ring. In diesem Fortschrittsbericht werden Helicene, die nur aus Benzolringen aufgebaut sind, als „all-Benzol-Helicene“ bezeichnet^[**]. „Doppelhelicene“ weisen zwei getrennte Helicenstrukturen mit gleicher oder entgegengesetzter Helicität auf. In „Bihelicenylen“ sind zwei Helicenylreste durch eine Einfachbindung verknüpft. Der Einfachheit halber werden wir die Helicengerüste nach Newman^[1] beziffern [siehe Formel (1)].

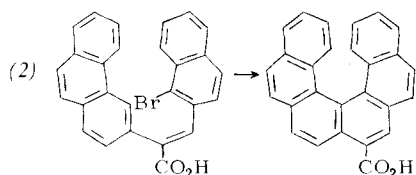


Individuelle Carbo- bzw. Heterohelicene lassen sich nach den IUPAC-Regeln A-21 und A-22 bzw. B-3 oder B-4 systematisch benennen. – Bei all-Benzol-Helicenen wird vereinfachend oft die Anzahl der Ringe als Ziffer angegeben und, in eckige Klammern eingeschlossen, dem Namen „Helicen“ vorangestellt. Verbindung (1), Phenanthro[3,4-*c*]phenanthren, hieße demnach [6]Helicen. Die Anzahl der Ringe aller Art kann auch durch numerische Präfixe gekennzeichnet werden; z. B. sind die Verbindungen (1) und (15) (s. u.) Hexahelicene. Der Name „Hexahelicene“ wird aber auch häufig für „[6]Helicen“ verwendet.

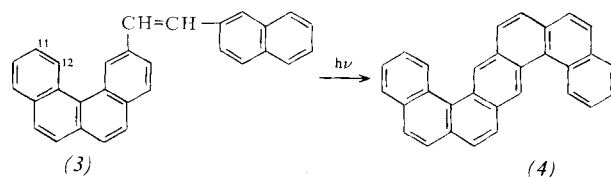
Zahlreiche Heterohelicene, in denen einige Benzol- durch Thiophenringe ersetzt sind, wurden an der Universität Groningen synthetisiert und studiert. Die grundlegenden Untersuchungen von Wynberg, Groen et al. über photochemische Synthesen, Racemattrennung, Racemisierungsgeschwindigkeiten und absolute Konfiguration dieser Systeme sowie ihre chiroptischen, spektralen und chemischen Eigenschaften hat Wynberg 1971 zusammengestellt^[2], so daß wir uns hier bei den Heterohelicenen vor allem mit neueren Arbeiten befassen können.

2. Syntheseprobleme

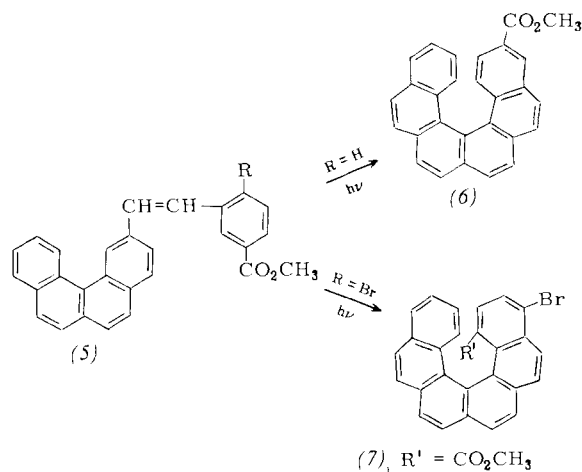
Die bekannte zwölfstufige Synthese des [6]Helicens von Newman und Lednicer^[1] war die erste Synthese eines all-Benzol-Helicens, wenn [4]- und [5]Helicen außer Betracht bleiben. Der große Vorteil des sehr eleganten Synthesekonzepts ist seine Unzweideutigkeit; leider schlugen alle Versuche fehl, dieses Konzept auf die Darstellung von [7]Helicen zu übertragen.



Die zweite Synthese des [6]Helicens gelang elf Jahre später Bogaert-Verhoogen und Martin^[3]. Der entscheidende Schritt ist die Kalischmelze von (2), die in 44% Ausbeute zu [6]Helicen-8-carbonsäure führt. Auf diesem Weg wurde kürzlich auch [7]Helicen-7-carbonsäure in verhältnismäßig geringer Ausbeute erhalten (D. Bogaert-Verhoogen^[4]). Beide Synthesewege haben schwerwiegende Nachteile^[10]; der Durchbruch gelang erst mit der Entdeckung, daß die Helicene in annehmbaren bis vorzüglichen Ausbeuten durch photoinduzierte Cyclodehydrierung geeigneter 1,2-Diaryläthylene^[5] nach dem von Wood und Mallory 1964 beschriebenen Verfahren zur Photoumwandlung von Stilben im Phenanthren^[6] in präparativem Maßstab dargestellt werden können. Daß der Photocyclisierungsprozeß – der im Prinzip zu vielen Isomeren, insbesondere zu völlig planaren polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, führen könnte – von präparativem Interesse für die Synthese der Helicene ist, war überraschend und aufregend zugleich. Noch erstaunlicher ist die Tatsache, daß sich in den meisten Fällen als Cyclisierungsprodukt nur das Helicen nachweisen läßt. Die Photocyclisierung von (3), die bevorzugt (4) ergibt, ist eine der auffallendsten Ausnahmen^[7]. In solchen Fällen kann die Bildung des unerwünschten Produkts, wie aus Schema 1 hervorgeht, durch Einführung eines Bromsubstituenten



ganz oder weitgehend verhindert werden. Aus (5), R = H, entsteht Methyl-[6]helicen-3-carboxylat (6) als Hauptprodukt; mit R = Br ist es Methyl-4-brom[6]helicen-1-carboxylat (7), aus dem durch Einstufenreduktion mit LiAlH₄ [6]Helicen-1-methanol dargestellt werden kann (K. Le Van und J. Jespers^[4]).



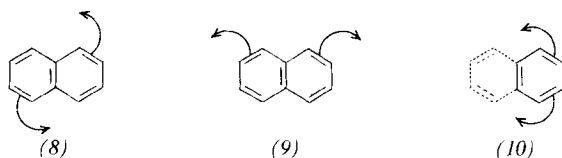
Schema 1

Zur Synthese der Helicene hat sich die Photocyclisierung außerordentlich gut bewährt. In wenigen Jahren wurden zahlreiche Helicene aller Art einschließlich Doppelhelicenen und Heterohelicenen hauptsächlich von Wynberg et al. (Groningen), von Laarhoven et al. (Nijmegen) und von uns synthetisiert^[9]. (Übersichten über die Photocyclisierung von Stilbenanalogen s. ^[8,9].)

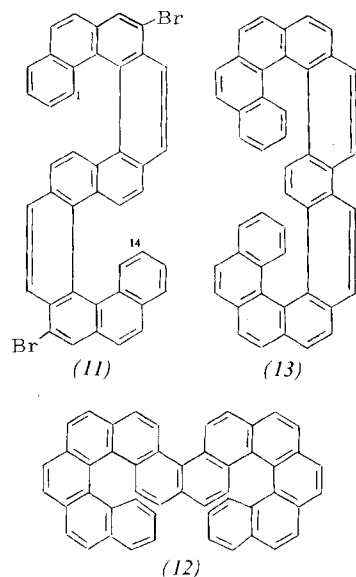
Die Photocyclisierung ist äußerst einfach durchzuführen. Die benötigten 1,2-Diaryläthylene oder Bis(arylvinyl)arene können gewöhnlich in ausgezeichneten Ausbeuten durch Wittig- oder durch Siegrist-Reaktion^[11] gewonnen werden. Wegen des – gut bekannten – *cis*⇌*trans*-Photogleichgewichts ist die Stereochemie des Ausgangsmaterials unwesentlich. Zweifache Photocyclisierungen erwiesen sich in vielen Fällen als sehr nützlich, wie die Zweistufensynthese von [6]Helicen^[12], die Darstellung von [13]-^[13], [11]-, [12]- und [14]Helicen (M. Baes^[4]) sowie die Synthesen von Doppelhelicenen^[14] und Heterohelicenen^[8b] zeigen. Substituierte all-Benzol-Helicene können unschwer dargestellt werden, wenn der Substituent in der zu cyclisierenden Vorstufe bereits vorhanden ist: Acetyl-, Dimethylamino- und Nitrogruppen eignen sich jedoch nicht^[9]. Ein interessantes, ein Biphenylensystem enthaltendes Carbohelicene (Biphenyleno[2,3-*a*]pentahelicene) wurde vor kurzem von Figeys und Vanommeslaeghe^[16] synthetisiert.

Bis jetzt sind drei Typen von all-Benzol-Doppelhelicenen – (8), (9) und (10) – dargestellt worden. Enthalten die beiden

[*] Einige Probleme der photochemischen Synthese von all-Benzol-Helicenen werden in [10] kritisch erörtert. Auf S. 123 dieses Überblicks ersetze man 1-Azahexahelicene durch 3-Azahexahelicene.

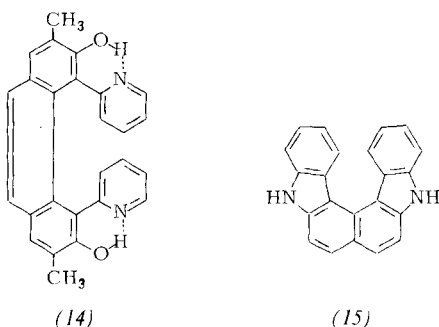


Heliceneinheiten die gleiche Anzahl Ringe, so sind *meso*- und *d,l*-Paare zu erwarten. Wenn die Helicenstrukturen in (11) beide nach oben (aus der Papierebene heraus, „up-up“) oder beide nach unten („down-down“) gerichtet sind, so erhält man *d,l*-Paare. Dasselbe gilt für die „up-down“-Anordnung in (12)



und (13). Von (11) wurden in der Tat zwei Stereoisomere isoliert. Der positive Kern-Overhauser-Effekt (NOE) zwischen H^1 und H^{14} („proximity effect“) beweist die *d,l*-Struktur des höher schmelzenden Isomeren^[14b].

Nach *Laarhoven*^[17] ist das isolierte Stereoisomere von (12) wahrscheinlich gleichfalls das *d,l*-Paar. Kalottenmodelle von (13) lassen erkennen (*C. Eyndels*^[14] und *W. H. Laarhoven*^[17]), daß die *meso*-Form aus sterischen Gründen sehr ungünstig ist. Eine von *J. Dunitz* (Zürich)^[17] ausgeführte Röntgen-Beugungsuntersuchung unserer Verbindung (13) und die von *Laarhoven* beobachtete partielle Antipodentrennung zeigten in der Tat, daß das einzige erhaltene Stereoisomere das *d,l*-Paar ist. Ein Versuch von *H. Kagan* et al.^[17], die *d,l*-Natur des höher schmelzenden Isomeren von (11) durch eine absolute asymmetrische Synthese unter Anwendung circular polarisierten Lichts zu demonstrieren, ist leider mißglückt.



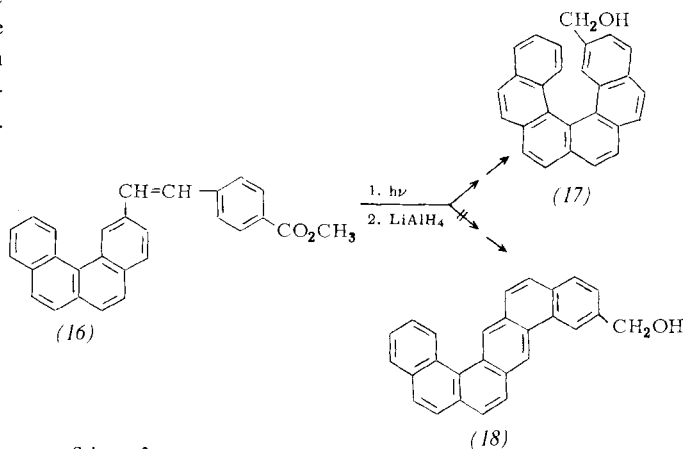
4-Aza- (47c)^[18], 1-Aza-, 2-Aza- (47a) und 3-Aza[6]helicen (47b), 2-Aza[7]helicen und 2-Aza[8]helicen hat *M. Deblecker*

und *F. Geerts-Evrard*^[4] synthetisiert. Das NMR-spektroskopisch charakterisierte, aber nicht in reiner Form isolierte 4a-Azonia[6]helicenbromid und die Bromide von 4a- und 6a-Azonia[4]helicen wurden photochemisch nach dem Verfahren von *Bradsher*^[19] zur Synthese von Azoniaphenanthrenen dargestellt (*V. Libert* und *H. P. Vanroux*^[4]). Eine Anzahl interessanter Verbindungen mit intramolekularen Wasserstoffbrücken, z.B. (14), die formal mit den Azoniahelicen verwandt sind, wurden vor kurzem beschrieben^[15]. Wie erwähnt sind zahlreiche Heterohelicene mit Thiophenringen, einschließlich eines Heteroundecahelicens^[51], von *Wynberg* et al. photochemisch aufgebaut worden^[7]. Heterohelicene, die einen Furanring^[20] oder Carbazolsysteme^[21] enthalten, wurden auf andere Weise dargestellt. Unter diesen ist (15) aus historischen Gründen interessant, denn u. W. war es das erste Hexahelicen überhaupt^[21b].

3. Strukturbestimmungen

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Photocyclisierung von 1,2-Diaryläthylenen und Bis(arylvinyl)arenen im Prinzip zu vielen Strukturisomeren führen kann. Die doppelte Photocyclisierung bei der Synthese des [13]Helicens könnte beispielsweise zehn cyclisierte Isomere liefern^[13]. Im Gegensatz hierzu sind bei der von *Wynberg* et al. bearbeiteten photochemischen Synthese von Heterohelicenen im allgemeinen keine Alternativstrukturen möglich.

In der all-Benzol-Helicen- und Azahelicenreihe sind Strukturbestimmungen aus diesen Gründen von entscheidender Bedeutung. Mit zunehmender Kenntnis der Eigenschaften der Helicene kann dieses Problem normalerweise ohne Schwierigkeit gelöst werden. Die NMR-Spektroskopie war in dieser Hinsicht besonders nützlich; es können aber auch andere Techniken mit Erfolg angewendet werden, z. B. Röntgen-Strukturanalyse, unabhängige Synthese, spezifische Deuterium-Markierung^[22], Gaschromatographie (GLC)^[23], Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften usw. Schema 2 zeigt, wie eine Eigenschaft, in diesem Fall eine Chiralitätsabhängigkeit, ausgenutzt werden kann. Die Struktur des Cyclisierungsprodukts wurde durch das NMR-Spektrum des entsprechenden Alkohols [6]Helicen-2-methanol (17) bestätigt, der ein AB-System für die diastereotopen Protonen der Methylengruppe aufweist, wodurch die Struktur (18) ausscheidet.



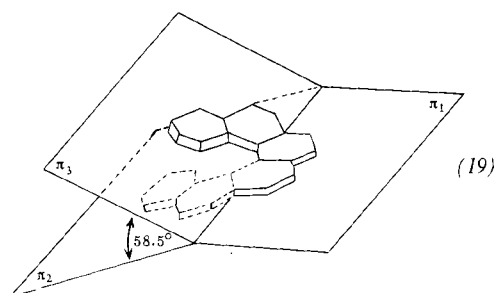
Schema 2

[*] Die ersten photochemischen Synthesen von all-Benzol-Helicenen und Heterohelicenen gelangen 1967 gleichzeitig und unabhängig in Brüssel und in Groningen.

4. Konformationen von Helicenen im festen Zustand

Bis jetzt wurden in der Helicenreihe verhältnismäßig wenig Röntgen-Beugungsuntersuchungen durchgeführt. Die erste Röntgen-Kristallstrukturanalyse eines (Hetero-)Helicenis veröffentlichten *Stulen* und *Visser* 1969^[24]. Seither wurden der 1:1-Komplex [6]Helicen/4-Brom-2,5,7-trinitrofluorenon^[25], 2-Brom- und 2-Methyl[6]helicen^[26, 27] sowie [6]Helicen selbst^[28] mit dieser Methode untersucht. Auch die Stereochemie eines Doppelhelicenis wurde, wie schon erwähnt, durch Röntgen-Beugung aufgeklärt. Von den Helicenen mit vollständiger räumlicher Überlappung aromatischer Ringe ist bisher nur 11-Brom[9]helicen (*J. Jespers*^[44]) in einer vorläufigen Untersuchung studiert worden (*G. W. Frank*^[17]).

Die räumliche Anordnung des [6]Helicenis kann schematisch mithilfe der in (19) eingezeichneten drei Ebenen wiedergege-



ben werden. Der (Interplanar-)Winkel zwischen den Ebenen π_2 und π_3 der endständigen Ringe beträgt 58.5° . Die sechs C—C-Bindungen im Moleküllkern sind im Mittel $1.437 \pm 0.004 \text{ \AA}$ lang, während die parallel zu diesen an der Peripherie liegenden Bindungen eine mittlere Länge von $1.334 \pm 0.007 \text{ \AA}$ aufweisen. *Coulson* hat bereits 1955 einen sehr ähnlichen Wert für diesen Interplanarwinkel vorhergesagt^[29].

Abbildung 1 vermittelt einen Eindruck von der räumlichen Anordnung des [13]Helicenis.

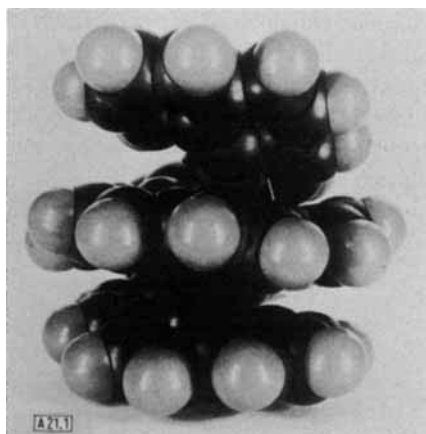


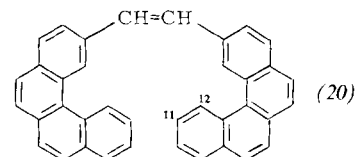
Abb. 1. Kalottenmodell des [13]Helicenis.

Wie *Lightner* et al. zeigten, „ändern Substituenten am Kohlenstoff 2 und 15, die nicht voluminöser als ein Bromatom oder eine Methylgruppe sind, die Geometrie der Helix durch sterische Wechselwirkung nicht wesentlich“^[27]. Die kürzesten C—C-Abstände ($\approx 3 \text{ \AA}$) bestehen zwischen Kohlenstoffatomen, die durch fünf Bindungen voneinander getrennt sind, z. B. C¹ und C^{16a} in 2-Methyl[6]helicen sowie C¹ und C^{22c} in 11-Brom[9]helicen: „Dies bedeutet, daß in einem unendlichen Helicenenmolekül auf eine Helixwindung nur $5\frac{1}{2}$ Benzolringe

kommen“ (*G. W. Frank*^[17]). Eine dramatische Änderung der Gestalt des Helicenskeletts wurde jedoch kürzlich von *Laarhoven* et al.^[17] bei 1,16-Dimethyl[6]helicen beobachtet. Diese Änderung spiegelt sich in dem viel kleineren Interplanar-Winkel zwischen den endständigen Ringen wider: 29.6° gegenüber 58.5° im [6]Helicen^[*]!

5. Konformationen gelöster Helicene und Helicenenvorstufen

Laarhoven et al. studierten den Einfluß räumlich anspruchsvoller Substituenten an C¹ und C² des [6]Helicenis auf die UV- und NMR-Spektren^[30]. Dabei ergab sich, daß die helicale Struktur nur durch Einführung eines großen Substituenten (z. B. tert.-Butyl) an C¹ merklich verändert wird. Polarographische Daten (Halbwellenpotentiale), die *Laarhoven* und *Brus*^[31] für acht Helicene, darunter Benzo[6]helicene, sammelten, deuten daraufhin, daß die geprüften Verbindungen in vergleichbarem Maß von der Koplanarität abweichen. ¹H-NMR-Studien der Konformationen der gelösten *cis*-1,2-Diaryläthylene, die zur photochemischen Synthese der all-Benzol-Helicene dienten, führten unabhängig voneinander *Martin* et al.^[32] sowie *Laarhoven* et al.^[33] durch. Die Spektren dieser Verbindungen erinnern in vieler Hinsicht stark an diejenigen der entsprechenden all-Benzol-Helicene. So zeigen z. B. die starke Verschiebung von H¹¹ und H¹² nach hoher Feldstärke in *cis*-(20) gegenüber *trans*-(20), die spezifischen Lösungsmittelleffekte,



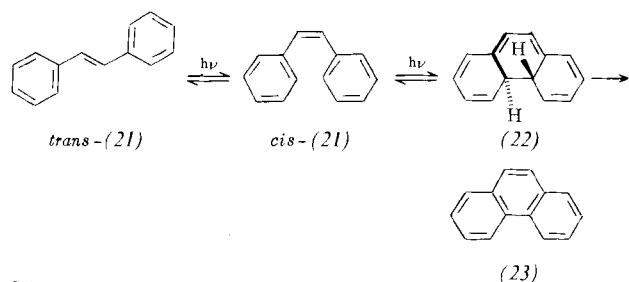
der Einfluß von Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionato)-praseodym auf die Absorption dieser Protonen und die Temperaturabhängigkeit der Resonanzen klar, welche Bedeutung dem Beitrag „Helicen-artiger“ Konformationen in Lösung bei Raumtemperatur zukommt. Angesichts der Tatsache, daß die Geometrie im weniger gespannten angeregten Zustand von der Geometrie im Grundzustand sehr verschieden sein kann, gibt es keinen augenfälligen Zusammenhang zwischen dieser Beobachtung und der Leichtigkeit der Photocyclisierung zu den Helicenstrukturen. Tatsächlich ist *cis*-(3) – dessen Protonen H¹¹ und H¹² die in der Reihe der unsubstituierten 1,2-Diaryläthylene stärksten Verschiebungen nach hoher Feldstärke aufweisen – eines der wenigen 1,2-Diaryläthylene, welches nicht bevorzugt des Helicengerüst ([7]Helicen) ergibt!

6. Der Verlauf der Photocyclisierung

Die Photocyclodehydrierung von gelöstem *cis*-Stilben und seinen Analogen ist ein sehr komplizierter Vorgang, der weitere eingehende Untersuchungen erfordert, wenn man ihn völlig verstehen will^[8, 9]. Am Weizmann-Institut (*Fischer, Muszkat, Bromberg* et al.^[34]) sowie in anderen Laboratorien wird das Problem intensiv bearbeitet^[35, 36, 40, 46, 88]. Seine Kompliziert-

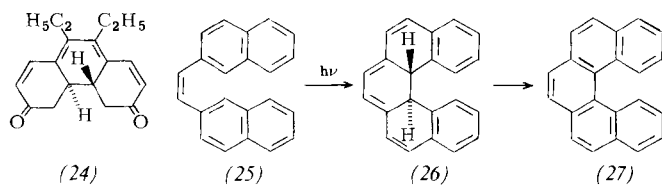
[*] Die Konformationen einiger *cis*-1,2-Diaryläthylene im festen Zustand, die als Edukte der Photocyclisierung zu all-Benzol-Helicenen dienten, wurden durch Röntgen-Strukturanalysen bestimmt (*G. Soucaris* [17] und *D. Rabinovich* [17]).

heit wird durch das folgende Zitat^[34h] verdeutlicht: „Die übliche Methode zur Darstellung von Phenanthren-Derivaten durch Photocyclodehydrierung bedient sich der UV-Bestrahlung in Gegenwart von Luft und Jod. Im Hinblick auf die vorliegenden Ergebnisse erscheint es plausibel, daß die primär gebildeten DHPs (Dihydrophenanthrene) unter diesen Bedingungen durch eine Kombination von Prozessen dehydriert werden, zu denen spontane Oxidation mit molekularem Sauerstoff und Jod, Oxidation mit atomarem Jod und Oxidation unter Beteiligung von elektronisch angeregtem DHP gehören. Es ist unwahrscheinlich, daß auch Singulett-Sauerstoff auftritt, denn es gibt keine Mitteilungen über ähnliche Dehydrierungsreaktionen“. Die neuen Entwicklungen auf diesem Gebiet sollen hier nicht zusammengefaßt werden; es sei nur kurz die Stereochemie des Dihydrophenanthrens (22) besprochen. Der allgemeine Reaktionsweg der Photocyclisierung von Stilben ist im Schema 3 skizziert.



Schema 3

Bis vor kurzem war die (*trans*-)Stereochemie des Dihydro-Zwischenstoffs solcher Reaktionen unbewiesen; die Hauptschwierigkeit bestand darin, daß diese Intermediate nicht gefaßt werden konnte. Doyle et al.^[37] isolierten jedoch bei der Photocyclisierung von Diäthylstilböstrol ein stabiles Dihydro-Tautomeres (24) des primären Cyclisierungsprodukts. Durch Ozonolyse dieses Zwischenprodukts gewannen Laarhoven et al.^[38] *d,l*-Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure, womit die *trans*-Konfiguration des Dihydro-Intermediats bewiesen ist. Dieser elegante Nachweis setzt einen konrotatorischen Prozeß voraus, wie er nach den Woodward-Hoffmann-Regeln für eine konzentrierte Photocyclisierung im S_1 -Zustand zu erwarten ist.

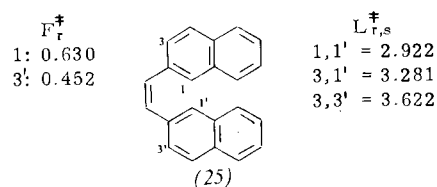


Ein scharfsinniger und schlüssiger Beweis, daß die zu [5]Helicen (27) führende Photocyclisierung des unsubstituierten *cis*-1,2-Diaryläthylens gleichfalls ein konrotatorischer Vorgang ist, wurde kurz darauf erbracht. 1,2-Bis(2-naphthyl)äthylen (25) wurde wegen der außergewöhnlichen thermischen Stabilität des entsprechenden Dihydro[5]helicens (26)^[39,34] ausgewählt. Bei der Cyclisierung mit rechts und links circular polarisiertem Licht konnten Goedicke und Stegemeyer^[40] das

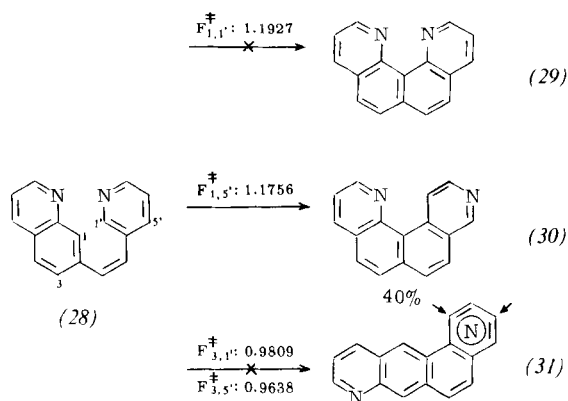
[*] Die Quantenausbeuten [34i] betragen für die Prozesse *cis*-(25) → (26): 0.01; (26) → *cis*-(25): 0.005; *cis*-Stilben → (22): 0.1; (22) → *cis*-Stilben: ≈ 0.7. Es ist bemerkenswert, daß Fischer [17] beim Bestrahlen von 1,2-Bis(3-phenanthryl)äthylen keine photochemische Bildung eines Dihydro-Zwischenprodukts beobachten konnte.

optisch aktive (Überschuß (–) bzw. (+)) *trans*-14b,14c-Dihydro[5]helicen (26) isolieren; damit war eine absolute asymmetrische Synthese dieses Zwischenprodukts gelungen. Da schon bekannt war, daß bei diesem Reaktionstyp der erste angeregte Zustand des *cis*-1,2-Diaryläthylens eine Rolle spielt^[41], folgt, daß bei der Cyclisierung keine „heißen“ Moleküle im Grundzustand als reaktive Spezies auftreten.

Der Ursprung der Regioselektivität bei den Photocyclisierungen ist ein weiteres ungelöstes grundlegendes Problem. 1967 fanden Scholz et al.^[42], daß Photocyclisierungen zu tetra- und pentacyclischen Benzol-Kohlenwasserstoffen [z. B. (25)] fast ausschließlich zwischen denjenigen (*ortho*-)Kohlenstoffatomen eintreten, die die höchsten Indices der freien Valenz im ersten angeregten Zustand (F_r^+) oder die niedrigste Lokalisierungsenergie ($L_{r,s}^+$)^[4] aufweisen.



Laarhoven et al., Timmons et al. und Martin et al. in Zusammenarbeit mit Figeys machten in den folgenden Jahren ausgedehnten Gebrauch von dieser Beobachtung, um die Regioselektivität zahlreicher Photocyclisierungen – auch solcher, die zu Azahelicen führen – zu bestätigen oder vorauszusagen. Wie Laarhoven et al.^[43] zeigten, laufen die Photocyclodehydrierungen nur ab, wenn die Summe der Indices der freien Valenz für die Atome, zwischen denen die Cyclisierung eintreten könnte, größer als 1 ist ($\Sigma F_{r,s}^+ > 1$). Diese einfache „Ausschlußregel“ wurde weiterentwickelt, damit auch Fälle erfaßt werden können, in denen mehr als ein $\Sigma F_{r,s}^+$ -Wert größer als 1 ist (Produkteverhältnis) und um sterischen Faktoren Rechnung zu tragen (Bildung planarer gegenüber nichtplanaren polycyclischen aromatischen Systemen)^[44]. Die Brauchbarkeit dieser empirischen Regeln vom synthetischen Standpunkt aus wurde in mehreren Veröffentlichungen dargetan (z. B. ^[45]). Es ist bemerkenswert, daß die Photocyclisierung von (28) trotz des hohen $F_{r,s}^+$ -Wertes kein 1,12-Diaza[4]helicen (29) ergab. Dieses Ergebnis kann abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den



[*] $L_{r,s}^+ = \pi$ -Elektronenenergie des Ausgangsmaterials im ersten angeregten Zustand abzüglich der π -Elektronenenergie des Dihydro-Zwischenprodukts im Grundzustand.

einsamen Elektronenpaaren der Stickstoffatome auf dem Reaktionsweg zu (29) zugeschrieben werden (*F. Geerts-Evrard*^[4)]*]. Das Ausbleiben der Cyclisierung von 1,2-Diaryläthylenen bei Elektronenbeschuß (M – 2-Massenlinien mit relativer Häufigkeit unter 5 %) ist von *Blackburn* und *Timmons*^[46)] auch mit der Unfähigkeit solcher Verbindungen in Zusammenhang gebracht worden, unter Aromatisierung zu photocyclisieren. Das Umgekehrte braucht nicht der Fall zu sein.

7. Chiroptische Eigenschaften

Mit Ausnahme der Doppelhelicene und der Bihelicenyle in ihren *meso*-Formen sind die Helicene inhärent chirale Moleküle. Die unsubstituierten all-Benzol-Helicene gehören zur Punktgruppe C_2 ; sie sind dissymmetrisch und palindromisch^[**].

7.1. Racematspaltung

Der erste experimentelle Beweis für die Chiralität eines Helicens wurde 1955 von *Newman*, *Lutz* und *Lednicer*^[47)] erbracht. Ihre brillante Racematspaltung des [6]Helicens gelang mit einem speziell für diesen Zweck synthetisierten optisch aktiven π -Komplexbildner (TAPA)^[***].

Drei monosubstituierte [6]Helicene wurden bisher in die Enantiomeren gespalten: Das 7-Trimethylphosphoniomethyl[6]helicen-Ion über seine D-(–)-Hydrogendibenzoyltartrate^[48)], [6]Helicen-2-carbonsäure durch Säulenchromatographie seines Menthylesters (*V. Libert*^[4)]) und 2-Brom[6]helicen mit TAPA^[26)]. Ein Heterohelicen mit Carbazolsystemen ist durch Säulenchromatographie an acetylierter Cellulose partiell in die Enantiomeren getrennt worden^[21e)].

Während unserer Arbeiten über [7]Helicen machte uns *G. M. J. Schmidt* darauf aufmerksam, daß unsere Probe in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1$ kristallisiert war. Da aus *Newmans* Arbeit bekannt war, daß [6]Helicen eine außerordentlich hohe optische Aktivität aufweist ($[\alpha]_D^{20} = 3640^\circ$), war sofort klar, daß aufgrund der Konglomeratbildung die optische Aktivität bereits durch Auslesen eines einzigen [7]Helicen-Kristalls nachweisbar sein sollte.

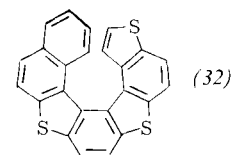
Dieser Gedanke erwies sich als richtig. *M. Barbieux*, die erste Synthese von [7]Helicen durchgeführt hatte, züchtete Kristalle, die alle optisch aktiv waren; einer von ihnen war darüber hinaus optisch rein: $[\alpha]_D^{20} = 6200 \pm 200^\circ$ ^[7, 49)]. Die Bildung optisch reiner Kristalle scheint auf die all-Benzol-Helicene und Heterohelicene beschränkt zu sein, wahrscheinlich wegen Mikrozwillingbildung.

Mit dieser Technik^[****] wurden seither [6]-, [8]- und [9]Helicen^[49)] sowie einige Heterohelicene^[50, 2)] partiell in die Enan-

tiomeren getrennt. Bei den höheren Benzologen von [9]Helicen und bei monosubstituierten all-Benzol-Helicenen konnten wir bisher die Existenz von Konglomeraten nicht nachweisen^[*].

Daß diese Versuche erfolglos blieben, kann mehrere Gründe haben: die zu geringe Größe der Kristalle, die Schwierigkeit, Einkristalle zu züchten und nicht zuletzt das Fehlen eines geeigneten Lösungsmittels. In diesem Zusammenhang möchten wir an die Beobachtung von *Wynberg* et al.^[51)] erinnern, daß *d,l*-(32) durch Kristallisation aus optisch aktivem (–)- α -Pinen „partiell in Enantiomere gespalten“ werden kann. Es ist jedoch bisher nicht erwiesen, „ob diese Trennung thermodynamischer Art ist oder einfach eine Folge bevorzugter Kristallkeimbildung (kinetisch) oder eine Kombination beider Möglichkeiten“.

Unseres Wissens wurde die Kristallisation von *d,l*-(32) aus dem enantiomeren (+)- α -Pinen noch nicht versucht. Eine partielle photoinduzierte kinetische Racemattrennung von [6]Helicen mit circular polarisiertem Licht unter Zerstörung eines Enantiomeren beschrieben *Kagan* et al.^[52)] (s. u.). Es sollte erwähnt werden, daß optisch aktive all-Benzol-Helicene und Heterohelicene durch Homologisierung aus optisch aktiven Vorstufen dargestellt werden können. So erhielten *Wynberg* et al.^[51)] ein rechtsdrehendes Undecaheterohelicen ausgehend von partiell getrenntem (+)-(-)(32). Wir versuchen derzeit, op-



tisch aktive all-Benzol-Helicene zu synthetisieren, wobei optisch aktive [6]Helicen-2-carbonsäure als Vorstufe dient. Dieses Syntheschema wurde schon – ohne vorherige Enantiomerentrennung – geprüft; *d,l*-[8]-^[53)], [9]-, [10]- und [11]Helicen wurden auf diese Weise in 40, 74, 79 bzw. 45 % Ausbeute dargestellt (*V. Libert*^[4)]). Die Chiralität des Helicenmoleküls kann Röntgen-kristallographisch (Bestimmung der Raumgruppe oder vollständige Kristallstrukturanalyse), ¹H-NMR-spektroskopisch (z. B. anhand der diastereotopen Protonen in [6]Helicen-2-methanol (17)^[53)], ¹³C-NMR-spektroskopisch (z. B. anhand der diastereotopen ¹³CH₃-Gruppen in 2-Isopropyl[6]helicen^[30)] usw. nachgewiesen werden. *Oosterhoffs* Versuch, die Methode der „circularen Lumineszenz-polarisation“^[54)] auf all-Benzol-Helicene anzuwenden, gelang bisher noch nicht^[17)].

7.2. Optische Reinheit

Die einzigen Helicene, deren $[\alpha]_{\max}$ -Werte wir kennen, sind [6]-^[11)], [7]-, [8]- und [9]Helicen^[49)] sowie 2-Brom-^[26)] und 7-Methyl[6]helicen^[48)] (Drehwerte in Chloroform:

[*] *Frank* et al. [27] stellten jedoch durch Röntgen-Beugung fest, daß aus dem Racemat in Benzol-Pentan gewachsene Kristalle von 2-Methyl[6]helicen optisch rein sind.

[**] Die für $\delta^{13}\text{CH}_3$ in [30] angegebenen Werte 55.2 und 55.5 ppm sind durch 53.7 und 54.0 ppm (bei höherer Feldstärke als CHCl₃) zu ersetzen. Wir bedauern diese durch einen Instrumentenfehler bedingten falschen Angaben.

[*] Ist die Ausbeute bei der Photocyclisierung relativ klein, so sollten keine Schlüsse aus den F_{cyc} -Werten gezogen werden; es ist leicht einzusehen, daß einige der cyclisierten Isomeren, besonders solche mit Anthracenstruktur, selektiv „photozerstört“ werden könnten.

[**] Bezüglich eines musikalischen Palindroms vgl. man *J. Haydn*, 47. Symphonie, 3. Teil, „Menuet al Roverso“, 1772!

[***] TAPA ist 2-(2,4,5,7-Tetranitro-9-fluorenylidenaaminoxy)propionsäure.

[****] Dieses „Handausleseverfahren“ läßt sich, wie die berühmte Technik von *Pasteur*, nur dann anwenden, wenn ein Konglomerat, d. h. ein Gemenge aus (+)- und (–)-Form, auskristallisiert. Wegen der sehr hohen Drehwerte brauchen in der Helicenreihe die Kristalle der beiden Enantiomeren jedoch nicht unterscheidbar zu sein; es muß dann aber der Drehsinn der Lösung jedes einzelnen Kristalls bestimmt werden. Im präparativen Maßstab ist dies ein zeitraubendes Verfahren, das sehr viel Ausdauer verlangt.

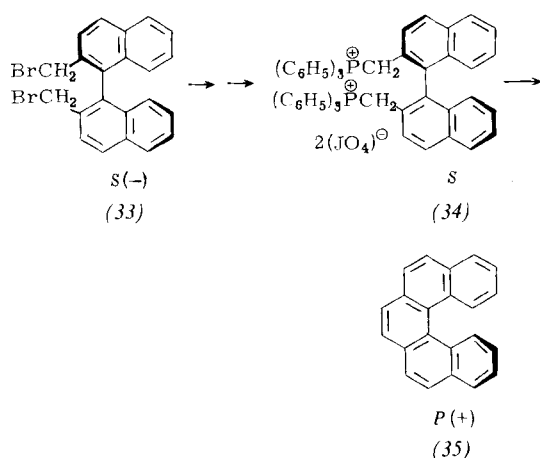
$[\alpha]_D^{24} = 3640 \pm 10^\circ$; $[\alpha]_{579}^{25} = 5900 \pm 200^\circ$; $[\alpha]_{579}^{25} = 6900 \pm 200^\circ$; $[\alpha]_{379}^{25} = 8100 \pm 200^\circ$; $[\alpha]_D^{25} = 3560^\circ$ bzw. $[\alpha]_D = 3157^\circ$). Die unsubstituierten all-Benzol-Helicene wurden durch „spontane Enantiomerentrennung“ partiell gespalten und durch wiederholte Kristallisationen unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen weiter gereinigt. Die endgültige Reinigung wurde durch zweimaliges „normales“ Umkristallisieren erreicht.

7.3. Absolute Konfiguration

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration der Helicene gelang erst vor kurzem. Zur Lösung dieses Problems wurden drei Wege eingeschlagen: Berechnungen, die das Vorzeichen der optischen Drehung im langwelligen Bereich mit der Stereochemie (Helicität) des Moleküls in Beziehung bringen; Röntgen-Beugungsstudien nach *Bijvoet*; chemische Zuordnungen. Die neuesten und anspruchvollsten Berechnungen (π -SCF-Orbitale) der optischen Drehung der all-Benzol-Helicene im langwelligen Gebiet, die *Mason et al.*^[55] sowie *Wagnière et al.*^[56] unabhängig voneinander durchführten, lassen den Schluß zu, daß die rechtsdrehenden Helicene die rechts-(*P*-)Helicität aufweisen^[*]

Dieser Schluß wurde einige Monate später von *Lightner* et al.^[126] durch eine Röntgen-Beugungs-Studie (anomale Röntgen-Streuung) von $(-)$ -2-Brom[6]helicen gesichert. Die Photobromierung von $(-)$ -2-Brom[6]helicen ergab linksdrehendes [6]Helicen. Hier sei daran erinnert, daß *Wynberg* et al.^[158] die erste Bestimmung der absoluten Konfiguration eines Helicens durch Röntgen-Beugung an einem Heterohelicen ausführten, dessen Thiophenringe das erforderliche Schweratom enthielten. Das Ergebnis – daß $(-)$ -(39) die links-Helicität besitzt – war von *Groen*^[159] richtig vorausgesagt worden. Die Röntgen-Studien zeigten also, daß die linksdrehenden all-Benzol-Helicene und Heterohelicene die gleiche links- $(M-)$ -Konfiguration besitzen.

Bestmann et al.^[60] sowie Martin et al.^[62] bestimmten gleichzeitig und unabhängig voneinander die absolute Konfiguration von Helicen durch chemische Korrelationen. Die einfa-

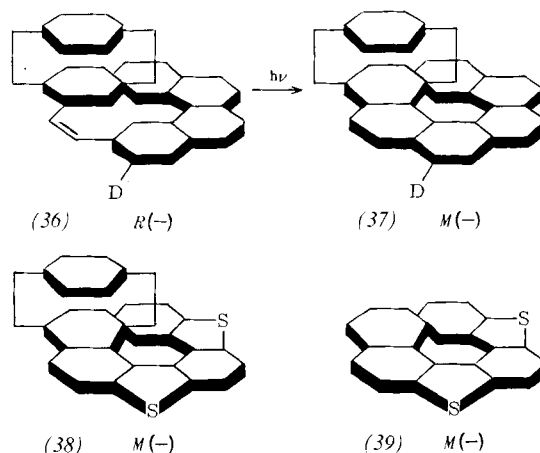


Schema 4

[*] 1957 gelangte *Moscowitz* [57], der mit einfachen Hückel- π -Orbitalen rechnete, zur entgegengesetzten Feststellung. Eine versehentliche Vorzeichenumkehrung, die einmal angenommen wurde ([58], Fußnote 9), scheidet aus. Die Diskrepanz beruht im wesentlichen darauf, daß *Moscowitz* keine Konfigurations-Wechselwirkung unter den dreißig niedrigstangeregten Singulets einführen konnte. Bemerkenswert ist, daß die absoluten Amplituden und Formen seiner berechneten Kurven den experimentellen Daten von *Newman* et al. [74] trotz der Vorzeichendiskrepanz so nahe kommen (A. J. *Moscowitz*, persönliche Mitteilung).

che und elegante Methode von *Bestmann* zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von [5]Helicen geht aus Schema 4 hervor^[6].

Tribout und Martin gingen zur Synthese des linksdrehenden substituierten Helicens (37) ($[\phi]^{25}_D = -12464 \pm 100^\circ$) (Schema 5) von $(-)[2.2]$ Paracyclophan-4-carbaldehyd mit bekannter absoluter Konfiguration aus. (37) kann aus zwingenden sterischen Gründen nur die links-(*M*-)Konfiguration besitzen. Die Autoren schlossen dann aus der Ähnlichkeit der ORD- und CD-Kurven dieses „ $(-)[2.2]$ Paracyclophanohelicens“



Schema 5

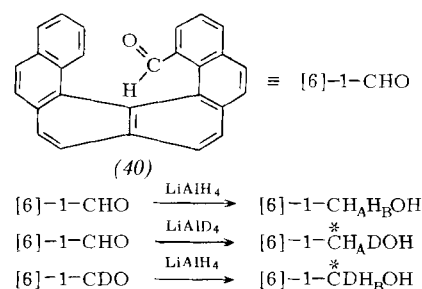
(37) und des (-)-[6]Helicenis ($[\phi]_D^{278} = -12\,300^\circ$), daß beide die gleiche (*M*-)Helicität haben müssen. Die Zulässigkeit dieser Methode ergab sich bei einer Anwendung in der Heterohelicenreihe in Zusammenarbeit mit Doyle und Wynberg^[62]. So ist die ORD-Kurve des „(-)-[2.2]Paräcyclophanoheterohelicenis“ (38) der ORD-Kurve des entsprechenden (-)-Heterohelicenis (39) insgesamt sehr ähnlich, dessen links-Konfiguration durch Röntgen-Beugung bestimmt worden war^[59] (Schema 5).

7.4. Chemisch induzierte asymmetrische Synthesen

Auf diesem Gebiet sind bis jetzt nur vorläufige unveröffentlichte Ergebnisse verfügbar.

7.4.1. Durch das Helicengerüst induzierte asymmetrische Synthesen

Vor kurzem beobachteten wir, daß die Reduktion von *d,l*-[6]Helicen-1-carbaldehyd (abgekürzt: [6]-1-CHO) (40) mit LiAlD₄ im wesentlichen ein *d,l*-Paar der diastereomeren mono-deutierten Alkohole ergibt (96:4). Durch Reduktion der deutierten Aldehyde mit LiAlH₄ entstehen die diastereomeren



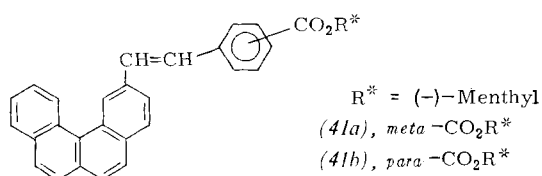
[*] Die oxidative Kupplung von Phosphoniumsalzen ist die einfachste präparative Methode zur Synthese von *d,l*-[5]Helicen [61].

Alkohole im umgekehrten Verhältnis. Durch Rückoxidation der Alkohole aus der LiAlH_4 -Reduktion mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon wird ein 96:4-Gemisch von 1-CDO- und 1-CHO-[6]Helicen erhalten.

Wir nehmen aufgrund von NMR-Befunden an, daß die günstigste Konformation von [6]Helicen-1-carbaldehyd die in der Formel (40) gezeigte ist. Wenn das zutrifft, dann hat der bei der LiAlD_4 -Reduktion des rechts-(*P*-)Aldehyds gewonnene Alkohol wahrscheinlich die (*R*)-Konfiguration [entsprechend: (*M*)-Aldehyd \rightarrow (*S*)-Alkohol] (*J. Jespers*^[4]).

7.4.2. Durch chirale Substituenten induzierte asymmetrische Synthesen von all-Benzol-Helicenen^[5]

Die Photocyclisierungen der (–)-Menthylester (41a) und (41b) ergaben nach vollständiger Reduktion (LiAlH_4) des ungereinigten Reaktionsprodukts (–)-[6]Helicen-3- bzw. -2-



methanol. Die optischen Ausbeuten dieser Reaktionen sind noch nicht bekannt (*J. Jespers* und *V. Libert*^[4]). Die Arbeiten werden in Zusammenarbeit mit *K. Mislow* fortgesetzt.

7.5. Absolute asymmetrische Synthesen mit circular polarisiertem Licht

Vor einem Jahrhundert zeigte *Le Bel*^[63], daß (links- oder rechts-)circular polarisiertes Licht im Prinzip „absolute asymmetrische Synthesen“^[**] induzieren muß. Seit dieser Zeit ist oftmals versucht worden, solche Synthesen zu realisieren, aber in keinem vor 1971 veröffentlichten Fall ließen sich die Befunde beim Nacharbeiten in neuerer Zeit bestätigen. Die praktischen Schwierigkeiten waren so groß, daß sogar die Möglichkeit einer absoluten asymmetrischen Synthese bezweifelt wurde^[64]. Um dieses Problem zu lösen, mußte eine photochemische Reaktion mit günstigem *g*-Faktor^[***] der chiralen Vorstufe (bei einer gegebenen Wellenlänge) und/oder mit günstigem $[\alpha]_{\text{max}}$ des Endprodukts gefunden werden. Als geeignet erwies sich die photoinduzierte Cyclodehydrierung einiger 1,2-Diaryl-äthylene, die zu all-Benzol-Helicenen führt.

Bei dieser Reaktion wird der relativ kleine *g*-Faktor der chiralen Vorstufe durch die außergewöhnlich hohe optische Drehung des Helicens gut kompensiert, wie *Kagan* et al.^[52,65] und unabhängig davon *Calvin* et al.^[66] zeigten. Es ist sehr befriedigend festzustellen, daß a) die optische Drehung der Endprodukte hochsignifikant ist (keine Zweideutigkeit möglich), b) die durch Anwendung rechts- und links-circularen Lichts dargestellten Helicene entgegengesetzten Drehsinn aufweisen und c) die photoinduzierte destruktive kinetische Racematspaltung von [6]Helicen viel langsamer verläuft als seine

induzierte Photosynthese und zu entgegengesetzten Vorzeichen der optischen Drehung führt. Beide Schulen bestätigten, daß die beobachtete optische Aktivität nicht von einer induzierten asymmetrischen Umwandlung des Dihydro-Zwischenproduktes herrührt. *Calvin* et al. zeigten ferner, daß bei [8]Helicen die optische Ausbeute und der Drehsinn des Endprodukts stark von der Wellenlänge des eingestrahnten circular polarisierten Lichts abhängt.

Diese absoluten asymmetrischen Synthesen sind nur möglich, weil die Enantiomeren der Helicenvorstufen (*cis*-1,2-Diaryl-äthylene) – die circular polarisiertes Licht gegebener Chiralität etwas verschieden stark absorbieren ($\epsilon_R \neq \epsilon_S$) – sich bei Raumtemperatur *rasch ineinander umwandeln*. Experimente zum besseren Verständnis der sehr unterschiedlichen optischen Ausbeuten bei eng verwandten Helicensynthesen stammen von *Buchardt* et al.^[67]. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß die doppelten Photocyclisierungen von Bis(arylvinyl)arenen des Typs $\text{Ar}'\text{-CH=CH-Ar-CH=CH-Ar'}$ ($\text{Ar}' =$ oder $\neq \text{Ar}$) in einigen Fällen extrem niedrige oder nicht nachweisbare optische Ausbeuten ergeben^[1]. Beispiele sind die photochemischen Synthesen des Doppelhelicens (11) (mit circular polarisiertem Licht bei 313 nm) und von [13]Helicen (mit circular polarisiertem Licht bei 313 nm und in einem anderen Experiment bei 380 nm). Die Ursache ist noch nicht bekannt. – In jüngster Zeit ist eine absolute asymmetrische Synthese von 1-Aza[6]helicen gelungen (*Kagan*^[17]).

7.6. Thermische Racemisierungen

Wenn auch die „absolute asymmetrische Synthese“ mit circular polarisiertem Licht sicherlich zu den bedeutendsten Beiträgen zur Helicen-Forschung zählt, so halten wir doch die thermische Racemisierung von [7]-, [8]- und [9]Helicen für die überraschendste und faszinierendste Entdeckung auf diesem Gebiet^[68,69]**]. Kinetische Daten der thermischen Racemisierung von [5]-^[70], [6]-, [7]-, [8]- und [9]Helicen^[69] in Lösung sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die ΔG^\ddagger -Werte für [7]-, [8]- und [9]Helicen sind bemerkenswert ähnlich. Drei Reaktionswege wurden für diese Racemisierungen in Betracht gezogen: a) Bindungsspaltung; b) Reaktion über ein intramolekulares doppeltes Diels-Alder-Addukt (von *J. Nasielski* vorgeschlagen); c) rein konformativ bedingter Umklappvorgang^[69].

Zu a): Der völlige Bruch einer C—C-Bindung unter Bildung eines nicht-stabilisierten Diradikals ist kaum mit den kinetischen Ergebnissen vereinbar. Zu b): Für [6]- und [7]Helicen wurde das Auftreten eines intramolekularen doppelten Diels-Alder-Addukts [(44) in Schema 6] durch Experimente an geeignet substituierten Derivaten ausgeschlossen. Die Inversion der Helix durch intramolekulare doppelte Dien-Reaktion wäre bei [6]Helicen mit einem Austausch von (D)H—C¹—C²—H(D) gegen H—C¹⁶—C¹⁵—H verbunden. Dies wurde

[*] Die erste veröffentlichte chemisch induzierte asymmetrische Synthese eines all-Benzol-Helicengerüsts ist die Photocyclisierung von (36) zu (37).

[**] Es ist üblich, den Ausdruck „absolute asymmetrische Synthese“ zur Beschreibung von asymmetrischen Synthesen zu verwenden, die durch ein chirales physikalisches Agens statt durch ein chirales chemisches Reagens induziert werden. Diese Unterscheidung ist bequem, aber keineswegs grundlegend.

[***] $g = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\frac{1}{2}(\epsilon_1 + \epsilon_2)}$

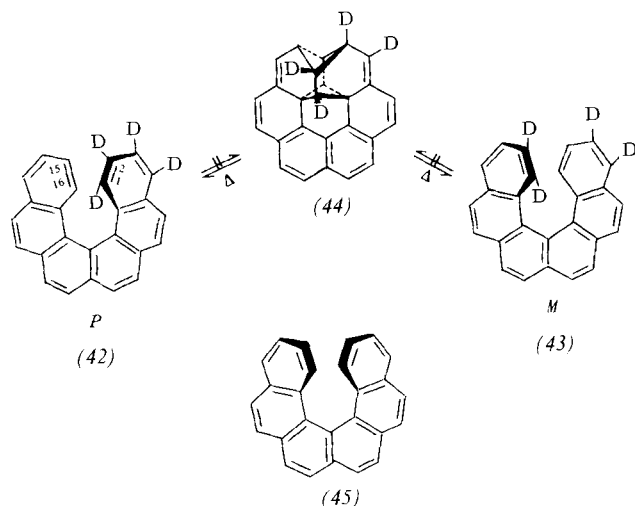
[*] *H. Kagan* et al. und *R. H. Martin* et al., unveröffentlicht.

[**] Außer [13]Helicen wurde bisher noch kein höheres all-Benzol-Helicen, nicht einmal partiell, in die Enantiomeren getrennt. Die thermische Racemisierung von [5]Helicen [70], [6]Helicen [1], Heterohelicenen [71], 2,2-Bi[6]helicenyl [72] und Diphenanthro[3,4-*c*:3',4'-]chrysen [14a] ist bekannt und z. T. kinetisch untersucht worden, jedoch hatte man vor unseren Arbeiten kein Helicen mit vollständiger Überlappung der endständigen Ringe unter diesem Aspekt studiert.

Tabelle 1. Kinetische Daten für die thermische Racemisierung einiger Helicene in Lösung.

Helicen	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]
ΔH^\ddagger [kcal mol ⁻¹]	22.9	35.0	40.5	41.0	41.7
ΔS^\ddagger [cal mol ⁻¹ grad ⁻¹]	- 4.1	- 4.2	- 3.9	- 4.6	- 6.1
ΔG^\ddagger [kcal mol ⁻¹] (27 °C)	24.1	36.2	41.7	42.4	43.5
E_a [kcal mol ⁻¹] (27 °C)	23.5	35.6	41.1	41.6	42.3
$t_{1/2}$ (rac.) [min] (T [°C])	62.7 (57)	13.4 (221.7)	13.4 (295)	31 (293.2)	123 (293.5)

jedoch nicht beobachtet, als man *d,l*-[1,2,3,4-D₄]-[6]Helicen (42) längere Zeit den Racemisierungsbedingungen unterwarf.



Schema 6

Zu c): Der „Konformationsmechanismus“ scheint gegenwärtig die vernünftigste Erklärung zu bieten. Die verhältnismäßig niedrigen Potentialbarrieren für die Racemisierungen können dadurch gerechtfertigt werden, daß die notwendigen Moleküldeformationen (Bindungstorsion, Bindungsbeugung usw.) über sehr viele Bindungen verteilt sind. Dieser Prozeß erfordert keine achirale Konformation während der Helixinversion; eine nichtplanare achirale Konformation wie (45) kann jedoch bei der Racemisierung der unsubstituierten all-Benzol-Helicene durchaus auftreten^[*].

Wenn, wie wir annehmen, die thermische Racemisierung des Helicens ein konformativer Vorgang ist, dann folgt daraus, daß die nichtplanaren polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im allgemeinen und die Helicene im besonderen außerordentlich viel flexibler sind als bisher angenommen wurde. Der irrige Glaube an die Starrheit dieser Moleküle rührt wahrscheinlich weitgehend vom allgemeinen Gebrauch nichtflexibler Molekülmodelle, speziell der Kalottenmodelle, her. Diese Modelle, so ungemein wertvoll sie in vieler Beziehung sind, haben doch auch Unzulänglichkeiten, die sich schwierig einschätzen lassen. – all-Benzol-Helicene sind zwar photolabil, racemisieren aber photochemisch nicht.

7.7. ORD, CD und MCD

Die CD-Kurve von [5]Helicen^[70] sowie die ORD- und CD-Kurven von [6]-^[74], [7]-, [8]- und [9]Helicen^[49] und einer

[*] 1968 stellte Dougherty [73] fest, daß die thermische Racemisierung von [6]Helicen „erfordert, daß sich das Molekül durch eine symmetrische Konformation windet“; d.h., der Autor zog einen konformativen Prozeß für die Racemisierung dieses sechskernigen Helicens in Betracht.

Anzahl Heterohelicene^[75] zeigen eindeutig, daß die all-Benzol-Helicene einer gegebenen Reihe (links- oder rechtsdrehend) die gleiche Helicität haben. Dasselbe gilt für Wynbergs Heterohelicenreihe^[2]. Weigang und Trouard-Dodson^[76] studierten das CD-Spektrum von [6]Helicen in der Glasmatrix bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Die MCD-Kurven von *d,l*-[6]-bis -[9]Helicen nahm Djerassi auf^[17]. Leider sind die ORD- und CD-Kurven der chiralen all-Benzol-Doppelhelicene noch nicht bekannt; es wäre interessant, die optischen Eigenschaften dieser Verbindungen mit denjenigen der isomeren „normalen“ all-Benzol-Helicene zu vergleichen.

8. Spektrale Eigenschaften

8.1. ¹H-NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektroskopie spielte bei den neueren Helicen-Forschungen eine sehr wichtige Rolle. Die Struktur praktisch jeden all-Benzol-Helicens, das durch Photocyclisierung synthetisiert wurde, ist aus dem ¹H-NMR-Spektrum erschlossen worden^[7]. Die C₂-Symmetrie der (unsubstituierten) all-Benzol-Helicene war in dieser Beziehung nicht nur in der ¹H-, sondern auch in der ¹³C-NMR-Spektroskopie eine große Hilfe^[22]. Besonders interessant für uns war der Einfluß der zunehmenden Überlappung von Benzolringen auf die chemische Verschiebung der Protonen im (in den) gegenüberliegenden Ring(en)^[77]. Wie zu erwarten, werden diese Protonen durch den induzierten diamagnetischen Ringstrom der (des) überlappenden Benzolringe(s) nach höherer Feldstärke verschoben. Der Anellierungsgrad wirkt sich in ziemlich regelmäßiger Weise sukzessive auf die Protonen des ABCD-Vier-Spin-Systems und auf die Zwei-Spin-Systeme (EF, GH...) aus^[**]. Diese Arbeiten wurden jetzt auf die höheren Benzologen bis zum [14]Helicen ausgedehnt (M. Baes und N. Defay^[44])^[***].

Einige Protonen der all-Benzol-Helicene, beginnend mit [6]Helicen, zeigen im NMR-Spektrum auch spezifische Lösungsmittelleffekte (C₆D₆ gegenüber CDCl₃), die sie von den Protonen der weniger verzerrten Isomeren unterscheiden, welche bei den Photocyclisierungen gebildet werden können. Haig und Mallion^[78] haben die ¹H-NMR-Spektren von [4]-, [5]- und [6]Helicen untersucht und die Hückel-London-McWeeny-Theorie der Ringstromeffekte auf die chemischen Verschiebungen nichtplanarer aromatischer Systeme ausgedehnt. Defay^[79] ordnete unter Anwendung der sehr wirkungsvollen INDOR-Technik nicht nur praktisch jeden Übergang im ¹H-NMR-Spektrum von [7]Helicen zu, sondern entdeckte

[*] Es ist mir eine besondere Freude, bei dieser Gelegenheit meiner langjährigen enthusiastischen Mitarbeiterin Dr. Nicole Defay zu danken, deren NMR-Untersuchungen für unsere Forschungen überaus wertvoll waren.

[**] Vgl. Abb. 7 und 8 in [77].

[***] Die erhebliche Verbesserung der NMR-Technik seit 1956 wird gut durch folgendes Zitat aus einer Studie über das NMR-Spektrum des [6]Helicens illustriert: „Es scheint keinen größeren Effekt zu geben, der auf die „helicale“ Überlappung der Ringe zurückzuführen wäre“ [1].

auch die über das Molekül wirkenden positiven $^5J_{\text{HH}}(\text{epi-})$ und negativen $^4J_{\text{HH}}(\text{peri-})$ Fernkopplungen.

Die Anwendung der INDOR-Methode hat darüberhinaus wichtige Informationen in der all-Benzol-Doppelhelicenreihe erbracht. *Figeys et al.*, *Wynberg et al.* sowie *Laarhoven et al.* haben auch Helicene mit Biphenylensystem^[16], Heterohelicene^[2], substituierte Helicene^[30, 16], Benzo[6]helicene^[80], Doppelhelicene^[14] usw. untersucht.

8.2. ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Bei den ^{13}C -NMR-Spektren von [4]- bis [7]Helicen^[81] wurden die protonierten Kohlenstoffatome vollständig zugeordnet. In einigen Fällen wendeten *Martin et al.*^[82] die spezifische Deuterium-Markierung für Zuordnungszwecke in der all-Benzol-Helicene an. Die beobachteten *ortho*-Isotopenverschiebungen nach hoher Feldstärke eignen sich besonders für die spezifische Zuordnung der quartären Kohlenstoffatome an der Kondensationsstelle zweier Ringe.

Es gibt zwar Anhaltspunkte für die Wirkung diamagnetischer Ringströme auf die ^{13}C -Resonanzen^[83], doch sind diese Effekte meistens durch andere Faktoren überdeckt. Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie ist daher als Sonde für die magnetischen Eigenschaften des cyclischen π -Systems der Helicene weniger gut geeignet als die ^1H -NMR-Spektroskopie.

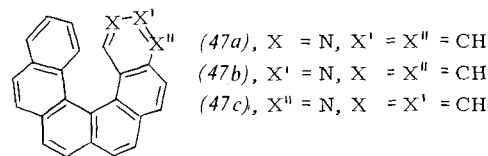
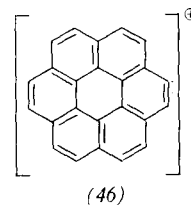
8.3. Massenspektrometrie

Das Massenspektrum von [6]Helicen^[73] zeigt eine sehr intensive Massenlinie bei $m/e=300$ ($\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4$) und ein intensives metastabiles Ion, das dem Übergang $m/e=328\rightarrow 300$ entspricht; man findet auch Massenlinien doppelt geladener Ionen. Es ist erwiesen, daß das Ion mit $m/e=300$ das Coronen-Ion (46) ist^[1]. Die Abspaltung von C_2H_4 wurde von *Groen*^[84] auch bei Heteroheptahelicenen beobachtet^[77]. Zur Erklärung der Bildung von $[\text{Coronen}]^{\oplus}$ aus $[[6]\text{Helicen}]^{\oplus}$ postulierte *Dougherty* ein inneres Diels-Alder-Addukt. Dieses Addukt hat eine andere Stereochemie („supra-supra“ auf der gleichen Seite des „Aromatenbandes“, damit anschließend Äthylen austreten kann) als das erste innere Diels-Alder-Addukt („supra-supra“ auf verschiedenen Seiten des Aromatenbandes), welches in das doppelte, bei der Racemisierung der Helicene (Abschnitt 7.6) erwähnte Addukt (44) übergehen könnte.

Im niedrig aufgelösten Massenspektrum von 2-Aza[6]helicene (47a) erscheinen Ionen bei $m/e=300$, 301 und 302; bei einer Auflösung von 40000 zeigt jedes dieser Ionen zwei Massenlinien bei $m/e=329-\text{C}_2\text{H}_5$ (10%) und $329-\text{CNH}_3$ (90%; Coronen?); bei $329-\text{C}_2\text{H}_4$ (10%) und $329-\text{CNH}_2$ (90%) bzw. bei $329-\text{C}_2\text{H}_3$ (70%; Azoniacoronen?) und $329-\text{HCN}$ (30%). Metastabile Ionen werden für die Übergänge $m/e=329\rightarrow 300$, $329\rightarrow 301$ und $329\rightarrow 302$ registriert. Für 3-Aza- (47b) und 4-Aza[6]helicene (47c) wurden ähnliche Befunde erhalten; lediglich das $\text{M}-\text{HCN}$ -Ion fehlt (*M. Deblecker*^[4]). Das Auftreten von Ionen mit der Masse des Coronen-Ions in den letzten beiden Spektren legt nahe, die Coronenionen-

[*] Zweistündige Thermolyse von [6]Helicen bei 485°C (10^{-6} Torr bei 25°C) ergibt Äthylen als einziges bei 0°C flüchtiges Produkt sowie Spuren von Coronen [73].

[**] Die Heterohexahelicene von *Wynberg* und *Groen* können aufgrund ihrer Geometrie nicht unter Abspaltung von Äthylen in die cyclisierten Ionen übergehen.

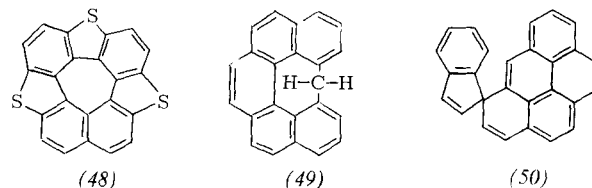


Hypothese weiterhin genau zu prüfen. *Bishop* und *Fleming*^[85] untersuchten einige potentiell pericyclische Reaktionen im Massenspektrometer.

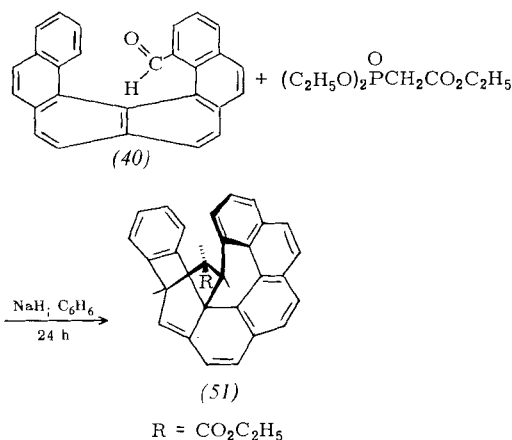
9. Chemische Reaktionen und andere Untersuchungen

Substitutionsreaktionen an unsubstituierten all-Benzol-Helicenen sind bisher nicht bekannt! Bei den Heterohelicenen wurde die Lithiierung in *ortho*-Stellung zum Schwefelatom eines endständigen Thiophenrings mit anschließender Formylierung von *Wynberg et al.*^[15] für synthetische Zwecke genutzt.

Durch Behandeln eines Heterohexahelicens mit $\text{AlCl}_3-\text{NaCl}$ bei 140°C konnten *Wynberg et al.*^[86] eine neue C—C-Bindung zwischen den ersten Kohlenstoffatomen der endständigen Ringe knüpfen (Abspaltung von H_2). Das so erhaltene Produkt setzten diese Autoren zur Synthese des Heterocirculens (48)



ein, einem Vertreter einer interessanten neuen Verbindungskategorie. In der all-Benzol-Helicene anreihe beobachteten *Martin et al.* beim Behandeln von [5]Helicen-1-methanol in saurem Medium die Bildung einer Methanobrücke [vgl. (49)] zwischen den beiden endständigen Ringen des [5]Helicensystems (*Y. Cochez*^[4]). [6]Helicen-1-methanol lagerte sich dagegen bei dieser Behandlung zum großen Teil in (50) um (*J. Jespers*^[4]). Dies ist das erste Beispiel einer chemisch induzierten Modifizierung eines all-Benzol-Helicengerüsts.



Eine bemerkenswerte intramolekulare $[4+2]$ -Cycloaddition $[(40) \rightarrow (51)]$ unter Einbeziehung des $[6]$ Helicenskeletts wurde kürzlich in Brüssel entdeckt (J. Jespers^[41]).

Einige weitere interessante Untersuchungen auf dem Helicenegebiet können nur angedeutet werden. Das Auftreten von σ, π -Wechselwirkungen ($\sigma-\pi$ -mixing) in Helicenen wurde von Moscovitz^[57], El-Sayed^[86c] und kürzlich von Wagnière^[56a] sowie Mason et al.^[55] diskutiert; experimentelle Beweise fehlen jedoch noch. Den Elektronenübergang zwischen Anion und Molekül des $[6]$ Helicens und die optischen und magnetischen Eigenschaften von Anionen des $[6]$ Helicens studierten Weissman et al.^[87, 88]. Mit der Fluoreszenz von *cis*- und *trans*-Naphthyläthylenen bzw. von Helicenen befaßten sich Fischer, Stegemeyer et al.^[89] bzw. Vander Donckt et al.^[90].

Die bisherige Untersuchung der Helicene hat wichtige und unerwartete Ergebnisse gezeigt. Wir sind der Ansicht, daß weitere Arbeiten über diese einzigartigen Moleküle, deren Zugänglichkeit kein ernstliches Problem mehr ist, für viele Bereiche der Chemie überaus lohnend sein sollten.

Nie zuvor hatte ich eine bessere Gelegenheit, meinen Mitarbeitern für ihren großartigen Beitrag zur Erforschung der Helicene zu danken; ich hoffe sehr, daß ihnen dieses gemeinsame Abenteuer genau so gefallen hat wie mir! Ich möchte auch den Kollegen danken, besonders Professor H. Kagan und Professor H. Wynberg, sowie Forschern aus anderen Laboratorien, die mit uns zusammenarbeiteten oder uns an ihrer Erfahrung teilhaben ließen. Die finanzielle Unterstützung unseres „Helicenprogramms“ durch den „Fonds de la Recherche Fondamentale Collective“ wird dankbar anerkannt.

Eingegangen am 28. Dezember 1973 [A 21]
Übersetzt von Prof. Dr. Fritz Vögtle, Würzburg

- [1] M. S. Newman u. D. Lednicher, J. Amer. Chem. Soc. 78, 4765 (1956).
- [2] H. Wynberg, Accounts Chem. Res. 4, 65 (1971).
- [3] D. Bogaert-Verhoogen u. R. H. Martin, Tetrahedron Lett. 1967, 3045.
- [4] R. H. Martin et al., unveröffentlicht. Die Namen der Mitarbeiter sind im Text erwähnt.
- [5] M. Flamman-Barbixeu, J. Nasielski u. R. H. Martin, Tetrahedron Lett. 1967, 743.
- [6] C. S. Wood u. F. B. Mallory, J. Org. Chem. 29, 3373 (1964).
- [7] R. H. Martin, M. Flamman-Barbixeu, J. P. Cosyn u. M. Gelbecke, Tetrahedron Lett. 1968, 3507.
- [8] F. R. Stermitz in O. L. Chapman: Organic Photochemistry, M. Dekker, New York 1967, Bd. 1, S. 247.
- [9] E. V. Blackburn u. C. J. Timmons, Quart. Rev. Chem. Soc. 23, 482 (1969).
- [10] R. H. Martin, Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity. The Jerusalem Symposia of Quantum Chemistry and Biochemistry, III. The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1971, S. 115.
- [11] a) A. E. Siegrist u. H. R. Meyer, Helv. Chim. Acta 52, 1282 (1969); b) A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer u. K. Weber, ibid. 52, 2521 (1969).
- [12] R. H. Martin, M. J. Marchant u. M. Baes, Helv. Chim. Acta 54, 358 (1971).
- [13] R. H. Martin, G. Morren u. J. J. Schurter, Tetrahedron Lett. 1969, 3683.
- [14] a) W. H. Laarhoven u. Th. J. H. M. Cuppen, Tetrahedron Lett. 1971, 163; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 92, 553 (1973); b) R. H. Martin, Ch. Eyndels u. N. Defay, Tetrahedron Lett. 1972, 2731; c) W. H. Laarhoven u. M. H. de Jong, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 92, 651 (1973).
- [15] D. L. Fields u. T. Regan, J. Org. Chem. 36, 2991 (1971); J. Heterocycl. Chem. 10, 195 (1973).
- [16] H. P. Figeys et al., Brüssel, unveröffentlicht.
- [17] Persönliche Mitteilung.
- [18] R. H. Martin u. M. Deblecker, Tetrahedron Lett. 1969, 3597.
- [19] R. E. Doolittle u. C. K. Bradsher, Chem. Ind. (London) 1965, 127; J. Org. Chem. 31, 2616 (1966).
- [20] J. N. Chatterjee u. K. D. Banerji, J. Indian Chem. Soc. 47, 576 (1970).

- [21] a) W. Fuchs u. J. Niszel, Ber. Deut. Chem. Ges. 60, 209 (1927); b) M. Zander u. N. H. Franke, Chem. Ber. 102, 2728 (1969); c) H. J. Teuber u. L. Vogel, ibid. 103, 3319 (1970).
- [22] R. H. Martin u. J. J. Schurter, Tetrahedron 28, 1749 (1972); Tetrahedron Lett. 1969, 3679.
- [23] J. F. Nicoud, A. Moradpour, G. Balavoine, H. Kagan, R. H. Martin u. M. Deblecker, J. Chromatogr. 66, 43 (1972), dort Fußnote auf S. 48.
- [24] G. Stulen u. G. J. Visser, Chem. Commun. 1969, 965.
- [25] I. R. Mackay, J. L. Robertson u. J. G. Sime, Chem. Commun. 1969, 1470.
- [26] a) D. A. Lightner, D. T. Hefelfinger, G. W. Frank, T. W. Powers u. K. N. Trueblood, Nature Phys. Sci. 232, 124 (1971); b) D. A. Lightner, D. T. Hefelfinger, Th. W. Powers, G. W. Frank u. K. N. Trueblood, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3492 (1972).
- [27] G. W. Frank, D. T. Hefelfinger u. D. A. Lightner, Acta Crystallogr. B 29, 223 (1973).
- [28] C. de Rango, G. Tsoucaris, J. P. Declercq, G. Germain u. J. P. Putzys, Cryst. Struct. Commun. 2, 189 (1973).
- [29] C. A. Coulson u. S. Senet, J. Chem. Soc. 1955, 1819.
- [30] W. H. Laarhoven u. R. C. M. Veldhuis, Tetrahedron 28, 1811 (1972).
- [31] W. H. Laarhoven u. G. J. L. Brus, J. Chem. Soc. B 1971, 1433.
- [32] R. H. Martin, N. Defay, H. P. Figeys, K. le Van, J. J. Ruelle u. J. J. Schurter, Helv. Chim. Acta 55, 2241 (1972).
- [33] M. H. de Jong u. W. H. Laarhoven, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 92, 675 (1973).
- [34] a) A. Bromberg u. K. A. Muszkat, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2860 (1969); b) A. Bromberg, K. A. Muszkat u. E. Fischer, Chem. Commun. 1968, 1352; c) A. Warshel u. A. Bromberg, J. Chem. Phys. 52, 1262 (1970); d) A. Bromberg, K. A. Muszkat u. A. Warshel, ibid. 52, 5952 (1970); e) A. Bromberg, K. A. Muszkat, E. Fischer u. F. S. Klein, J. Chem. Soc. Perkin II 1972, 588; f) S. Sharafy u. K. A. Muszkat, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4119 (1971); g) K. A. Muszkat u. W. Schmidt, Helv. Chim. Acta 54, 1195 (1971); h) T. Knittel-Wismansky, G. Fischer u. E. Fischer, Tetrahedron Lett. 1972, 2853; i) A. Bromberg, K. A. Muszkat u. E. Fischer, Isr. J. Chem. 10, 765 (1972); j) A. Bromberg u. K. A. Muszkat, Tetrahedron 28, 1265 (1972); k) G. Fischer u. E. Fischer, Mol. Photochem. 3, 373 (1972); l) T. Knittel, G. Fischer u. E. Fischer, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 84.
- [35] F. B. Mallory u. C. W. Mallory, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6042 (1972).
- [36] a) R. Srinivasan u. J. N. C. Hsu, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2816 (1971); b) D. D. Morgan, S. W. Horgan u. M. Orchin, Tetrahedron Lett. 1970, 4347; c) E. W. Blackburn u. C. J. Timmons, J. Chem. Soc. C 1970, 163.
- [37] Th. D. Doyle, N. Filipescu, W. R. Benson u. D. Baner, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6371 (1970).
- [38] Th. J. H. M. Cuppen u. W. H. Laarhoven, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5914 (1972).
- [39] E. V. Blackburn, C. E. Loadner u. C. J. Timmons, J. Chem. Soc. B 1968, 1156.
- [40] Ch. Goedicke u. H. Stegemeyer, Chem. Phys. Lett. 17, 492 (1972).
- [41] a) H. Stegemeyer, Z. Naturforsch. 17b, 153 (1962); b) F. B. Mallory, C. S. Wood u. J. T. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3094 (1964).
- [42] M. Scholz, M. Muhlstadt u. F. Dietz, Tetrahedron Lett. 1967, 665.
- [43] W. H. Laarhoven, Th. J. H. M. Cuppen u. R. J. F. Nivard, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 687 (1968).
- [44] W. H. Laarhoven, Th. J. H. M. Cuppen u. R. J. F. Nivard, Tetrahedron 26, 4865 (1970).
- [45] a) H. H. Perkampus u. Th. Blumm, Tetrahedron 28, 2099 (1972); b) D. D. Morgan, S. W. Horgan u. M. Orchin, Tetrahedron Lett. 1972, 1789; c) T. Sato u. T. Morita, Bull. Chem. Soc. Jap. 45, 1548 (1972); d) W. H. Laarhoven, Th. J. H. M. Cuppen u. R. J. F. Nivard, Tetrahedron 26, 1069 (1970); e) Ch. Goedicke u. H. Stegemeyer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 782 (1969); f) K. A. Muszkat u. S. Sharafy-Ozeri, Chem. Phys. Lett. 20, 397 (1973).
- [46] E. V. Blackburn u. C. J. Timmons, J. Chem. Soc. C 1970, 172.
- [47] M. S. Newman, W. B. Lutz u. D. Lednicher, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3420 (1955).
- [48] M. S. Newman u. C. H. Chen, J. Org. Chem. 37, 1312 (1972).
- [49] R. H. Martin u. M. J. Marchant, Tetrahedron 30, 343 (1974).
- [50] H. Wynberg u. M. B. Groen, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5338 (1968).
- [51] H. Wynberg u. M. B. Groen, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6664 (1970).
- [52] A. Moradpour, J. F. Nicoud, G. Balavoine, H. Kagan u. G. Tsoucaris, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2353 (1971).
- [53] R. H. Martin u. J. P. Cosyn, Synth. Commun. 1, 257 (1971).
- [54] H. P. J. M. Dekkers, C. A. Emis u. L. J. Oosterhoff, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4589 (1969).
- [55] a) A. Brown, C. M. Kemp u. S. F. Mason, J. Chem. Soc. A 1971, 751; b) W. S. Brickell, A. Brown, C. M. Kemp u. S. F. Mason, ibid. 1971, 756.

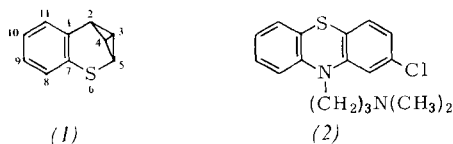
- [56] a) G. Wagnière, Aromaticity, Pseudo-Aromaticity, Anti-Aromaticity. The Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry, III. The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1971, S. 127; b) W. Hug u. G. Wagnière, Tetrahedron 28, 1241 (1972).
- [57] A. J. Moscovitz, Thesis, Harvard 1957; Tetrahedron 13, 48 (1961); Advan. Chem. Phys. 4, 67 (1962).
- [58] M. B. Groen, G. Stulen, G. J. Visser u. H. Wynberg, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7218 (1970).
- [59] M. B. Groen, Ph. D. Dissertation, Groningen 1970; siehe auch [75].
- [60] H. J. Bestmann u. W. Both, Angew. Chem. 84, 293 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 296 (1972).
- [61] H. J. Bestmann, R. Armsen u. H. Wagner, Chem. Ber. 102, 2259 (1969).
- [62] J. Tribout, R. H. Martin, M. Doyle u. H. Wynberg, Tetrahedron Lett. 1972, 2839.
- [63] J. A. Le Bel, Bull. Soc. Chim. Fr. 22, 347 (1874).
- [64] P. Boldi u. W. Thielecke, Chem. Ber. 104, 353 (1971).
- [65] a) G. Tsoncaris, G. Balavoine, A. Moradpour, J. F. Nicoud u. H. Kagan, C. R. Acad. Sci. B 272, 1271 (1971); b) H. Kagan, A. Moradpour, J. F. Nicoud, G. Balavoine, R. H. Martin u. J. P. Cosyn, Tetrahedron Lett. 1971, 2479.
- [66] W. J. Bernstein, M. Calvin u. O. Buchardt, J. Amer. Chem. Soc. 94, 494 (1972).
- [67] a) W. J. Bernstein, M. Calvin u. O. Buchardt, Tetrahedron Lett. 1972, 2195; b) J. Amer. Chem. Soc. 95, 527 (1973); vgl. auch Angew. Chem. 86, 222 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 179 (1974).
- [68] R. H. Martin u. M. J. Marchant, Tetrahedron Lett. 1972, 3707.
- [69] R. H. Martin u. M. J. Marchant, Tetrahedron 30, 347 (1974).
- [70] Ch. Goedicke u. H. Stegemeyer, Tetrahedron Lett. 1970, 937.
- [71] H. Wynberg u. M. B. Groen, Chem. Commun. 1969, 964.
- [72] W. H. Laarhoven u. R. G. M. Veldhuis, Tetrahedron 28, 1823 (1972).
- [73] R. C. Dougherty, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5788 (1968).
- [74] M. S. Newman, R. S. Darlak u. L. Tsai, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6191 (1967).
- [75] M. B. Groen u. H. Wynberg, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2968 (1971).
- [76] O. E. Weigang, Jr. u. P. A. Trouard-Dodson, J. Chem. Phys. 49, 4248 (1968).
- [77] R. H. Martin, N. Defay, H. P. Figeys, M. Flammang-Barbieux, J. P. Cosyn, M. Gelbecke u. J. J. Schurter, Tetrahedron 25, 4985 (1969).
- [78] C. W. Haig u. R. B. Mallion, Mol. Phys. 22, 945, 955 (1971).
- [79] N. Defay, Org. Magn. Resonance 6, 221 (1974).
- [80] W. H. Laarhoven u. R. J. F. Nivard, Tetrahedron 28, 1803 (1972).
- [81] N. Defay, D. Zimmerman u. R. H. Martin, Tetrahedron Lett. 1971, 1871.
- [82] R. H. Martin, J. Moriau u. N. Defay, Tetrahedron 30, 179 (1974).
- [83] a) H. Günther, Angew. Chem. 85, 261 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 243 (1973); b) R. H. Levin u. J. D. Roberts, Tetrahedron Lett. 1973, 135.
- [84] Siehe [59], dort S. 71.
- [85] M. J. Bishop u. I. Fleming, J. Chem. Soc. C 1969, 1712.
- [86] a) J. H. Dopper u. H. Wynberg, Tetrahedron Lett. 1972, 763; b) J. H. Dopper, D. Oudman u. H. Wynberg, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3692 (1973); W. Rhodes u. M. F. A. El-Sayed, J. Mol. Spectrosc. 9, 42 (1962).
- [87] R. Chang u. S. I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5968 (1967).
- [88] R. Chang u. S. I. Weissman, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8683 (1972).
- [89] J. Klueger, G. Fischer, E. Fischer, Ch. Goedicke u. H. Stegemeyer, Chem. Phys. Lett. 8, 279 (1971).
- [90] E. Vander Donckt, J. Nasielski, J. R. Greenleaf u. J. B. Birks, Chem. Phys. Lett. 2, 409 (1968).

ZUSCHRIFTEN

Röntgen-Strukturanalyse von 6-Thiatetracyclo[5.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]undeca-1(7),8,10-trien

Von Chizuko Kabuto, Toshio Tatsuoka, Ichiro Murata und Yoshio Kitahara^[*]

Bei 6-Thiatetracyclo[5.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]undeca-1(7),8,10-trien (1)^[1] ist die hochgespannte Bicyclo[1.1.0]butan-Gruppierung in ein schwefelhaltiges konjugiertes System eingebettet. Wir führten eine Röntgen-Strukturanalyse von (1) durch, um Aufschlüsse über die Geometrie des Bicyclobutansystems^[2,3] und die Natur der CS-Bindung^[4] zu erlangen.



(1) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe P2₁2₁2₁ mit a = 6,493, b = 14,690, c = 8,309 Å; Z = 4. Auf einem automatischen Rigaku-Vierkreis-Diffraktometer wurden an einem Einkristall (ca. 0,2 × 0,2 × 0,3 mm³) insgesamt 1110 Reflexe mit MoK_α-Strahlung gemessen.

[*] Prof. Dr. Y. Kitahara und Dr. C. Kabuto
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Sendai (Japan)
Prof. Dr. I. Murata und Dipl.-Chem. T. Tatsuoka
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Die Struktur wurde nach einer Schweratomimethode gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Atome C und S und mit isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome in mehreren Cyclen bis zu einem R-Faktor von 0,044 für alle beobachteten Reflexe verfeinert.

