

## Das erste [2.1]Phan: Ein neues helicales Molekülgerüst\*\*

Von Karl-Heinz Duchêne und Fritz Vögtle\*

Unter den chemisch und optisch stabilen helicalen Molekülen<sup>[1]</sup> interessieren uns niedermolekulare Verbindungen mit starr verdrillten Strukturen. Während von den helicalen [2.2]Cyclophanen<sup>[2]</sup> in den vergangenen Jahren einige Verbindungsgruppen bekannt geworden sind<sup>[3]</sup>, ist die Synthese von kürzer verklammerten Phanen, z. B. [2.1]Phanen, wegen der erwarteten Ringspannung offenbar nicht ernsthaft versucht worden<sup>[4]</sup>. Das Interesse an axial- und helical-chiralen Verbindungen ist im Zusammenhang mit der Überführung nematischer in cholesterische Flüssigkristallphasen gestiegen<sup>[5]</sup>.

Der Weg zum neuen, nach Molekülmodellen hochgespannten 6,7-Dihydrobenzo[*bc*]naphtho[2,1,8-*ghi*]oxecin **8** ( $F_p = 94\text{--}96^\circ\text{C}$ ) verläuft über sechs Stufen ausgehend von **1**. Die entscheidende Cyclisierung gelang nicht direkt durch C-C-Verknüpfung (mit Phenyl- oder *n*-Butyllithium), sondern auf dem Umweg über das unter  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -Assistenz mit  $\text{Na}_2\text{S}$ <sup>[6]</sup> erhaltene Sulfid **6** ( $F_p = 115\text{--}118^\circ\text{C}$ ) und dessen photochemische Ringkontraktion unter S-Abspaltung mit Triethylphosphit<sup>[7]</sup>. Die Pyrolyse des Sulfons **7** [ $F_p > 200^\circ\text{C}$  (Zers.)] führte unter den bisher angewandten üblichen Bedingungen nicht zu **8**.

wartet hoher Feldstärke ( $\delta = 4.66$  bzw.  $4.75$ ). Wie erwartet ist **8** chiral: Die vollständige Enantiomerentrennung gelang durch HPLC an einer mit (+)-Poly(triphenylmethylmethacrylat) (PTrMA) gefüllten Säule<sup>[8]</sup>. Das reine (–)-Enantiomer von **8** zeigt einen Drehwert von  $[\alpha]_D^{20} = -59.1$ . In Abbildung 1 sind die UV- und CD-Spektren wiedergegeben.

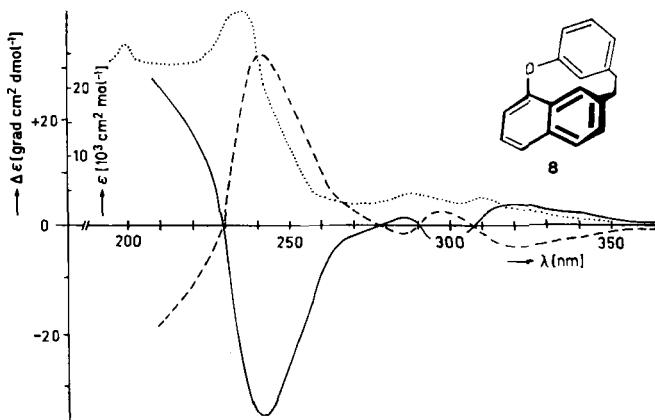
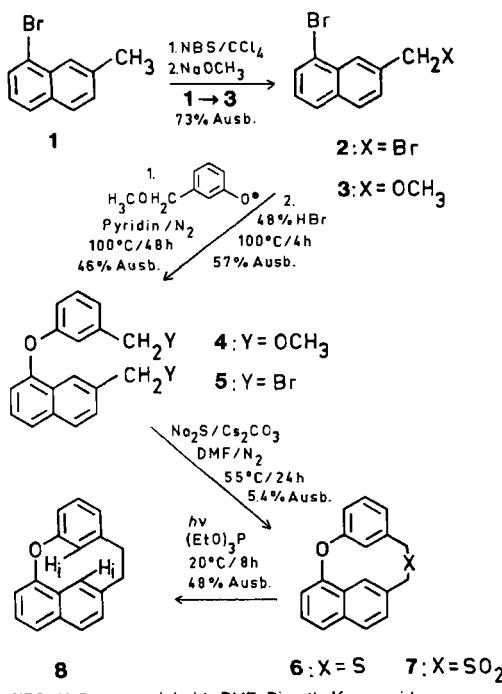


Abb. 1. CD-Spektren von (+)-**8** (---) und (–)-**8** (—) sowie UV-Spektrum (· · ·) (in Ethanol).



Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** findet man die inneren Protonen  $\text{H}_i$  (Benzolring) und  $\text{H}_i$  (Naphthalinring) bei er-

Die Enantiomere sind bis  $200^\circ\text{C}$  stabil; erst bei 30minütigem Erhitzen auf  $250^\circ\text{C}$  wandelt sich **8** in eine optisch inaktive Substanz um; nach NMR- und Massenspektren findet unter diesen Bedingungen ein transanularer Ringschluß unter Entfernung der beiden inneren Protonen  $\text{H}_i$  und Bildung von Benzophenanthren- und Dihydrobenzophenanthren-Ringen statt.

Damit ist ein neues Gerüst<sup>[9]</sup> sterisch hochgespannter und dennoch bemerkenswert enantiomerenstabilier Phane und niedermolekularer Helices verfügbar, das für systematische chiroptische Untersuchungen strukturell variierbar ist (Heteroatome S, NR, CR<sub>2</sub> anstelle von O; Heterocyclen anstelle von Benzol und Naphthalin; intraanulare Substituenten). Die hier angewandte Strukturversteifung durch Anellierung zwischen Kern und Brücke ist auf andere Phanringe übertragbar, insbesondere zur Anhebung von Ringspannung und Racemisierungsbarriere.

Eingegangen am 5. Juni 1985 [Z 1338]

- [1] W. Kibener, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 97 (1985) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 222.
- [2] K. Mislow, M. Brzechffa, H. W. Gschwend, R. T. J. Puckett, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 621.
- [3] K. Meurer, F. Vögtle, A. Mannschreck, G. Stühler, H. Puff, A. Roloff, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 3484.
- [4] Die am meisten gespannten bisher bekannten [n.1]Phane sind [5.1]Para- und [4.1]Metacyclophan. a) H. A. Staab, A. Ruland, C. Kuo-Chen, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1755; b) M. Atzmüller, F. Vögtle, *ibid.* 111 (1978) 2547; c) Übersicht: H. Hopf, *Chem. Unserer Zeit* 10 (1976) 114; d) vgl. hierzu: H. Günther, P. Schmitt, H. Fischer, W. Tochtermann, J. Liebe, C. Wolff, *Heb. Chim. Acta* 68 (1985) 801.
- [5] G. Solladié, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 348.
- [6] K. Meurer, F. Vögtle, F. Luppertz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [7] a) H. A. Staab, V. M. Schwendemann, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 1258; b) J. Bruhn, W. Jenny, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1215.
- [8] K. Meurer, A. Aigner, F. Vögtle, *J. Inclusion Phenom.* 3 (1985) 51.
- [9] Elementaranalyse und Massenspektrum sind mit der Struktur von **8** im Einklang. Eine Röntgen-Strukturanalyse war bisher wegen mangelnder Kristallqualität nicht möglich.

[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. K.-H. Duchêne  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] Neue helicalen Moleküle, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. A. Aigner und W. Kibener danken wir für Hilfen insbesondere bei der Racemattrennung, Dr. G. Eckhardt für Hilfe bei der Interpretation der Massenspektren. – 11. Mitteilung: [1].