

dem Isotopenmuster des  $M^+$ -Signals ( $m/z$ : 375/373) im EI-Massenspektrum enthält Keronospin B<sub>1</sub> (**1c**) ein Bromatom, und mit der Elementaranalyse ergibt sich die Summenformel C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>BrNO<sub>3</sub>. Durch Analyse der 1D- und 2D-NMR-Spektren wurden ein Singulett bei  $\delta$  = 1.84 einer Methylgruppe und zwei Signale bei  $\delta$  = 11.20 und 11.37 austauschbaren Protonen sowie weitere Signale sechs quartären und elf Methin-C-Atomen im  $sp^2$ -Bereich zugeordnet. Nach Verschiebungen und Kopplungen sind 17-H, 18-H und 19-H die Protonen eines Pyrrolrings, der in Übereinstimmung mit den chemischen Verschiebungen im <sup>13</sup>C-Spektrum und dem COLOC-Spektrum (COLOC = Correlation via Long range Couplings) in 2- und 3-Stellung den Octatetraenyl- bzw. den Bromsubstituenten trägt. Dieses Substitutionsmuster folgt auch aus den starken NOEs (NOE = Nuclear Overhauser Enhancement Effekt) zwischen 19-H und 13-H/18-H sowie zwischen 17-H und 18-H. Das verbleibende Fragment C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub> ist ein 4-Hydroxy-2-pyron, das über C-6 mit dem Octatetraenylrest verknüpft ist und in 3-Stellung eine Methylgruppe trägt. Das COLOC-Spektrum und ein starker NOE zwischen 5-H und 7-H bestätigen dies. Demnach hat Keronopsin B<sub>1</sub> die Struktur **1c** und liegt in der gezeigten Vorzugskonformation vor.

Keronopsin B<sub>2</sub> (**1d**) enthält nach dem Isotopenmuster des  $M^+$ -Signals im FD-Massenspektrum ( $m/z$ : 456/454/452) ein zweites Bromatom. Dieses ist an C-17 gebunden, da bis auf das Fehlen von 17-H die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der beiden Verbindungen nahezu identisch sind. Ähnliches gilt für die Keronopsine A<sub>1</sub> (**1a**) und A<sub>2</sub> (**1b**) die ebenfalls ein bzw. zwei Bromsubstituenten an C-16 und C-17 des Pyrrolringes tragen. A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> unterscheiden sich von B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> jeweils nur im Pyronring: Es fehlt das Signal der 4-Hydroxygruppe, das Signal des 5-H ist um 0.6 ppm und das des C-3 um 5 ppm tieffeld-, die Signale für C-2 und C-4 sind um 4–6 ppm hochfeldverschoben, was auf einen 4-Acyloxy-substituenten schließen lässt. Nach Elementaranalyse und Negativ-Ionen-FAB-MS handelt es sich bei den Keronopsinen A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> um die Natriumsalze der Sulfate **1a** und **1b**, womit ihre gute Wasserlöslichkeit und die saure Hydrolyse zu **1c** bzw. **1d**, die durch das dabei freigesetzte Natriumhydrogensulfat zusätzlich beschleunigt wird, erklärt werden kann. In organischen Lösungsmitteln und beim Gefriertrocknen induzieren geringe Mengen an Natriumhydrogensulfat auch die Polymerisation, von der besonders **1a** und **1c** mit freier  $\alpha$ - und  $\beta$ -Position im Pyrrolrest betroffen sind.

Anders als bei den Reinsubstanzen lässt sich die Hydrolyse von **1a** und **1b** im Rohextrakt nicht durch den Zusatz von Natriumhydrogencarbonat, sondern durch eine hohe Konzentration an Methanol oder durch kurzes Aufkochen verhindern. Der Organismus besitzt offenbar eine thermolabile Sulfatase, die erst beim Zerstören der Zellen mit den Keronopsinen A in Kontakt kommt und sie in die toxischeren<sup>[5]</sup> Verbindungen B spaltet. Möglicherweise läuft diese Reaktion auch nach Aufnahme in die zelluläre Nahrungsvakuole oder im Magen der Freßfeinde ab, lähmt oder tötet sie und reduziert so die Zahl der Opfer zugunsten der gesamten Population.

Eingegangen am 8. Februar 1994 [Z 6679]

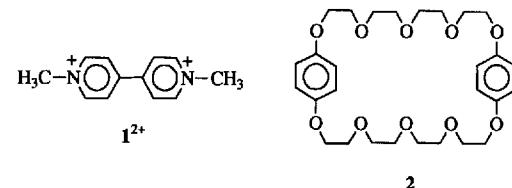
- [1] E. Wirnsberger, H. F. Larsen, G. Uhlig, *Eur. J. Protistol.* **1987**, *23*, 76–88.
- [2] a) G. Uhlig, D. Schumacher, K. Kabbe, *Biologische Anstalt Helgoland, Jahresbericht*, **1991**, 72–75; b) G. Uhlig, *ibid.* **1987**, 45–48; c) G. Uhlig, D. Schumacher, *ibid.* **1989**, 51–52; d) G. Uhlig, S. Moschny, *ibid.* **1988**, 56–57; e) G. Uhlig, K. Kabbe, D. Schumacher, *ibid.* **1990**, 47–49.
- [3] W. Lueken, G. Uhlig, T. Krüppel, *J. Protozool.* **1989**, *36* (4), 350–353.
- [4] G. Höfle, H. Lautenbach, G. Uhlig, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [5] G. Uhlig, F. Sasse, unveröffentlichte Ergebnisse.

## Neuartige makrocyclische Flüssigkristalle\*\*

Peter R. Ashton, Detlev Joachimi, Neil Spencer, J. Fraser Stoddart\*, Carsten Tschierske, Andrew J. P. White, David J. Williams und Kerstin Zab

Seit Pedersens Entdeckung der Kronenether im Jahre 1967<sup>[1]</sup> hat die erstaunliche Fähigkeit dieser Verbindungen zur Komplexierung einer Vielfalt von Spezies, z.B. der Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen, Ammonium- und Alkylammonium-Ionen, die Entwicklung der supramolekularen Chemie nachhaltig beeinflusst<sup>[2]</sup>. Es ist daher kaum überraschend, daß die Kronenether und ihre Aza-Analoga auch als Synthesebausteine in der Flüssigkristallchemie Anwendung gefunden haben<sup>[3]</sup>.

Vor einigen Jahren konnten wir zeigen<sup>[4a]</sup>, daß  $\pi$ -elektronenarme aromatische Dikationen wie Paraquat **1<sup>2+</sup>** in Form ihrer Bis(hexafluorophosphat)salze durch Kronenether, die elektronenreiche Arene enthalten, komplexiert werden können. Als einer der wirksamsten molekularen Rezeptoren für Bipyridinium-Dikationen erwies sich der makrocyclische Polyether **2**. Diese „Addukte“ – zusammengehalten durch aromatische  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen, elektrostatische Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen – wurden<sup>[4b]</sup> später die Grundlage für die templatgesteuerte Synthese<sup>[5]</sup> zahlreicher Catenane und Rotaxane.

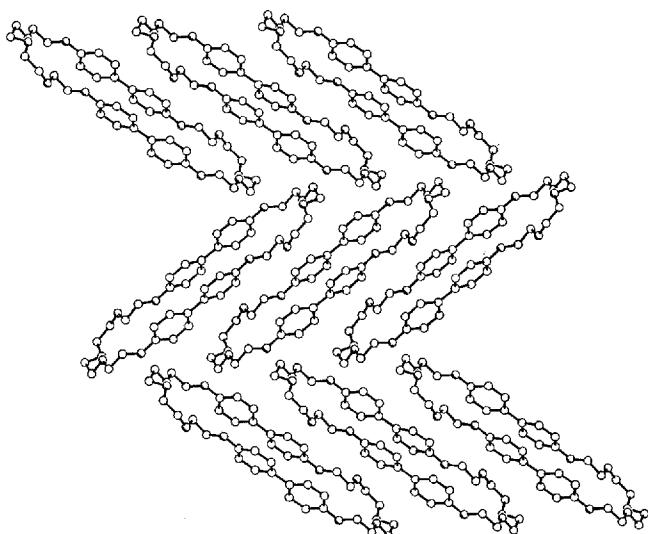
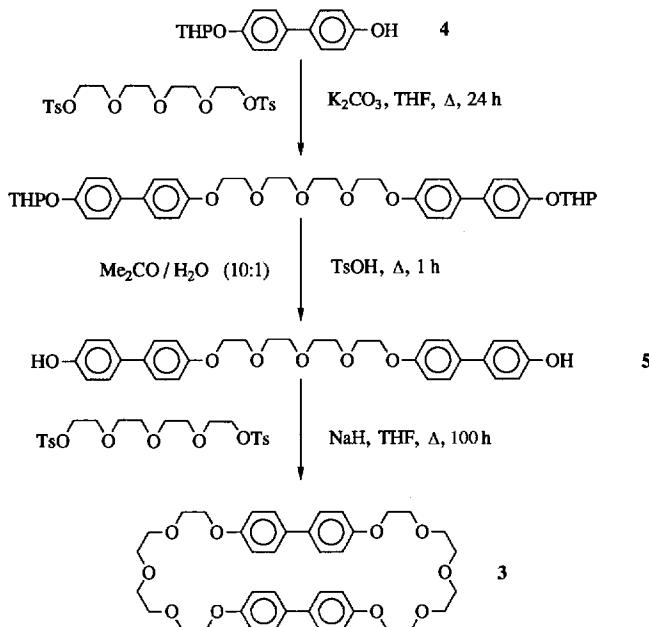
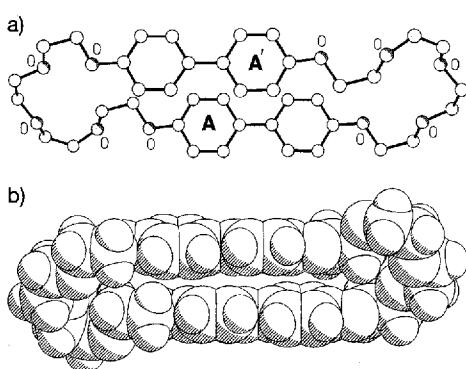


Im Rahmen dieser Arbeiten haben wir auch untersucht, ob der Ersatz der Phenyleneinheiten in **2** durch 4,4'-Biphenyldiyleinheiten zu einem festeren Komplex aus Rezeptor und Substrat führen könnte. 1,4,7,10,13,26,29,32,35,38-Decaoxa[13.0.13.0]-paracyclophan **3**<sup>[6]</sup> wurde in drei Stufen ausgehend von 4'-(2-Tetrahydropyranloxy)-4-dihydroxybiphenyl **4** synthetisiert (Schema 1)<sup>[7]</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse von **3** ergab (Abb. 1)<sup>[8]</sup>, daß der Makrocyclus – im Gegensatz zu **2** – keine Hohlräume aufweist (d. h. „selbstfüllend“ ist), wobei die beiden Biphenyldiyleinheiten (Verdrillungswinkel 11°) parallel und gestaffelt zueinander um ein kristallographisches Symmetriezentrum angeordnet sind. Die Benzolringe überlappen teilweise mit einem Abstand zwischen den Ebenen der Ringe A und A' von 3.41 Å und einem Abstand von 4.78 Å zwischen ihren Zentren. Diese Anordnung entspricht weitgehend der konventioneller  $\pi$ -Stapelsysteme<sup>[9]</sup>. Die Moleküle sind so gepackt, daß eine zick-

[\*] Prof. J. F. Stoddart, P. R. Ashton, Dr. D. Joachimi, Dr. N. Spencer  
School of Chemistry, University of Birmingham  
Edgbaston, GB-Birmingham B15 2TT (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 21/414-3531

Dr. C. Tschierske, K. Zab  
Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg  
Dr. A. J. P. White, Dr. D. J. Williams  
Chemical Crystallography Laboratory  
Department of Chemistry, Imperial College, London

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch den Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) und den Science and Engineering Research Council (SERC) gefördert.

Abb. 2. Zweidimensionale Packung der Moleküle von **3** im Kristall.Abb. 1. a) Molekülstruktur von **3** (aus  $\text{Et}_2\text{O}$ ) im Kristall mit gestaffelter paralleler Anordnung der Biphenylidyleinheiten und b) Kalottenmodell der Struktur von **3** im Kristall. Kristalldaten: orthorhombisch,  $a = 16.492(7)$ ,  $b = 8.405(4)$ ,  $c = 25.880(9)$  Å,  $V = 3587$  Å $^3$ , Raumgruppe  $Pbca$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.275$  g cm $^{-3}$ , 2746 unabhängige beobachtete Reflexe, 1309 mit  $|F_0| > 4\sigma(|F_0|)$ ,  $2\theta \leq 125^\circ$ , Siemens-P4/PC-Diffraktometer,  $\omega$ -Scans,  $\text{CuK}\alpha$  Strahlung, Graphit-Monochromator, gelöst mit Direkten Methoden und anisotrop verfeinert,  $R = 0.064$ ,  $R_{\text{w}} = 0.064$ .

zackartige Struktur resultiert (Abb. 2), in der benachbarte Schichten so orientiert sind, daß eine optimale Kanten-Flächen-Wechselwirkung vom T-Typ<sup>[10]</sup> zwischen den aromatischen Ringen gewährleistet ist. Hierbei betragen die Abstände zwischen den Zentren wechselwirkender Ringe 4.96 Å, die entsprechenden Vektoren sind um 73° gegen die Ringebenen geneigt.

Leider ist **3** in den gängigen Lösungsmitteln für Komplexiereungsstudien mit Bipyridiniumsalzen<sup>[14]</sup>,  $\text{Me}_2\text{CO}$  und  $\text{MeCN}$ , nahezu unlöslich. Da die beiden starren Biphenylsysteme von **3** typische mesogene Strukturelemente von Flüssigkristallen sind und sich die Moleküle im Kristall parallel zueinander in Schichten anordnen (Abb. 2), untersuchten wir diese Verbindung hinsichtlich möglicher mesomorpher Eigenschaften. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen und DSC-Messungen zeigten, daß **3** tatsächlich enantiotrope smektische Phasen<sup>[11]</sup> mit einer unerwartet hohen Klärtemperatur bildet (Tabelle 1). Beim Abkühlen der isotropen Schmelze beobachtet man bei 209 °C die Bildung einer für die smektische A-Phase typischen<sup>[11]</sup> fokal-

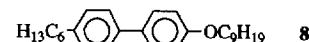
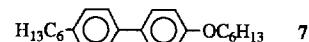
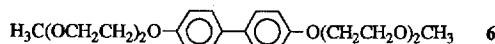
konischen Fächertextur mit pseudoisotropen Bereichen. Bei 196 °C wandelt sich diese Textur in eine Fächertextur mit Querstreifung um. Gleichzeitig treten in den Bereichen homöotroper Orientierung, die anfangs völlig dunkel erschienen, doppelbrechende und mit diesen überlappende transparente Plättchen auf. Diese Texturen sind charakteristisch für die smektische E-Phase<sup>[11]</sup>. Bei weiterer Abkühlung erfolgt bei 190 °C die Kristallisation. Erneutes Aufheizen ergibt einen Schmelzpunkt von 193 °C.

Tabelle 1. Phasenübergänge [a] und zugehörige Temperaturen [ °C] der hier untersuchten Verbindungen.

Verbind- dung	Phasenübergänge [b]	Verbind- dung	Phasenübergänge [b]
<b>3</b>	cr 193 $S_E$ 196 $S_A$ 209 is	<b>10</b>	cr 182 $S_E$ 185 $S_p$ 189 is
<b>6</b>	cr 87 is	<b>11</b>	cr 173 $S_E$ 176 $S_A$ 186 is
<b>7</b> [12a]	cr 9 $S_E$ 68 $S_B$ 84 is	<b>12</b>	cr 156 $S_E$ 161 $S_p$ 167 is
<b>8</b> [12b]	cr 34 $S_B$ 82 is	<b>13</b>	cr 160 $S_E$ 166 $S_p$ 172 $S_B$ 176 $S_A$ 192 is
	cr 212 $S_E$ (212) $S_p$ 217 is	<b>9</b>	cr 168 $S_E$ 173 $S_A$ 196 is

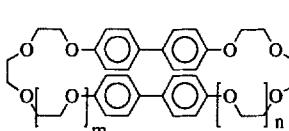
[a] Bestimmung durch Polarisationsmikroskopie. [b] Abkürzungen: cr = kristallin,  $S_E$  = smektische E-Phase,  $S_A$  = smektische A-Phase,  $S_B$  = smektische B-Phase, is = isotrope Flüssigkeit,  $S_{1-3}$  = noch nicht identifizierte smektische Phasen.

Im Gegensatz zum Polyethercyclophan **3** bildet die entsprechende nichtcyclische Verbindung 4,4'-Bis[2(2-methoxyethoxy)ethoxy]biphenyl **6** keine enantiotrope Mesophase (Tabelle 1), obwohl ihre Molekülstruktur stark der typischen Struktur konventioneller Flüssigkristalle ähnelt. Selbst monotrope flüssigkristalline Phasen konnten bei dieser Verbindung nicht nachgewiesen werden, auch nicht bei schnellem Unterkühlen der Schmelze bis auf Raumtemperatur. Von Biphenylderivaten mit



aliphatischen Seitenketten, deren Längen mit der der Oligoethylenglycolketten von **6** vergleichbar sind, z.B. **7** und **8**, ist jedoch seit langem bekannt<sup>[12]</sup>, daß sie flüssigkristallines Verhalten zeigen. Allerdings liegen ihre Klärtemperaturen, wie die der meisten konventionellen Biphenylmesogenen<sup>[13]</sup>, unter 100 °C (Tabelle 1).

Noch überraschender als die Tatsache, daß **3** flüssigkristalline Eigenschaften hat, ist die hohe Klärtemperatur. Die Verknüpfung von zwei starren Struktureinheiten<sup>[14]</sup> über flexible Ketten scheint eine neue und wirkungsvolle Methode zur Mesophaseninduktion und -stabilisierung zu sein. Diese Feststellung wirft mehrere Fragen auf: Wie beeinflußt die Länge der Polyetherketten, welche die aromatischen Einheiten verbinden, das mesomorphe Verhalten? Gilt dieses neue Prinzip der Mesophasenstabilisierung auch für Verbindungen mit aliphatischen Ketten? Zur Beantwortung dieser Fragen haben wir Verbindungen synthetisiert, die mit **3** strukturell verwandt sind, aber unterschiedlich lange Polyether- oder aliphatische Ketten tragen (**9–12** sowie **13** und **16**). Der Vergleich von **3** und **9–12** in

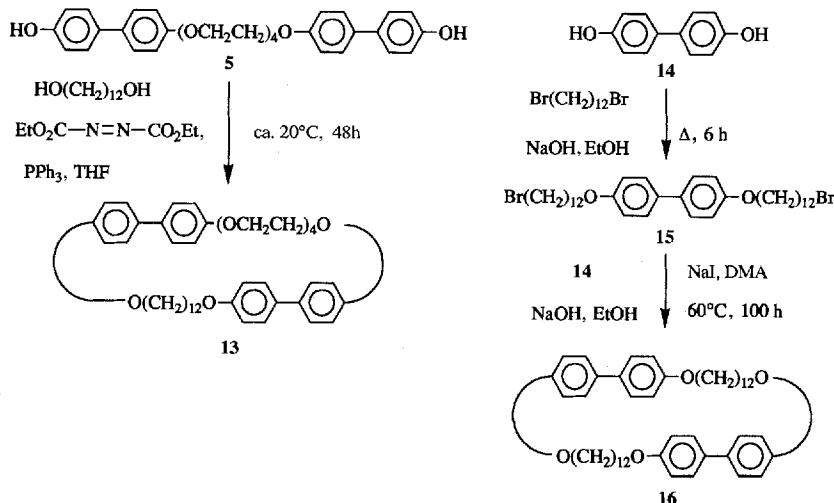


**3**,  $m = n = 2$   
**9**,  $m = 1, n = 2$   
**10**,  $m = 1, n = 3$   
**11**,  $m = 2, n = 3$   
**12**,  $m = n = 3$

Tabelle 1 zeigt deutlich die Beeinflussung des Mesophasenverhaltens durch Variation der Länge der verknüpfenden Polyetherketten. Der Mesophasentyp wird offensichtlich nicht beeinflußt: Alle Verbindungen bilden  $S_E$ - und  $S_A$ -Phasen. Die Verkürzung einer Kette um eine Ethylenglycol-

einheit (**9** im Vergleich zu **3**) erhöht sowohl die Schmelz- als auch die Klärtemperatur. Ein leicht abweichendes Verhalten zeigt **9** jedoch insofern, als hier nur eine monotrope smektische E-Phase auftritt, d.h. daß der Schmelzpunkt über der  $S_E/S_A$ -Übergangstemperatur liegt und daher die smektische E-Phase dieser Verbindung nur bei schnellem Unterkühlen beobachtet werden kann. Bei allen anderen Verbindungen tritt die smektische E-Phase enantiotrop auf. **10** ist ein Konstitutionsisomer von **3**, bei dem eine Polyetherkette länger und die andere entsprechend kürzer ist. Diese „Desymmetrisierung“ führt, wie erwartet, zu einem niedrigeren Schmelzpunkt, einer niedrigeren Klärtemperatur und einem kleineren Bereich für die enantiotrope Mesophase. Die Verlängerung der Polyetherketten (**11** und **12** im Vergleich zu **3**) ruft ebenfalls eine Absenkung der Klär- und Schmelztemperaturen hervor. Dieser Effekt ist auch von konventionellen calamitischen Flüssigkristallen bekannt<sup>[13]</sup>.

Wie bedeutsam sind nun die Polyetherketten für die Mesophasenstabilität der makrocyclischen Verbindungen? Zur Beantwortung dieser Frage synthetisierten wir entsprechend Schema 2 die Biphenylophane **13** und **16**, in denen eine bzw. beide Polyetherketten von **3** durch aliphatische Ketten ersetzt sind. Wie aus der Gegenüberstellung der Phasenübergänge von **3**, **13** und **16** in Tabelle 1 hervorgeht, ist der Einfluß der Kettenart auf die Mesophasenstabilität, d.h. auf die Klärtemperatur, nicht sehr stark. So bewirkt der formale Ersatz beider Polyetherketten durch Alkylketten (**16**) lediglich ein Absinken der Klärtemperatur um 13 K. Das Ersetzen von nur einer Polyetherkette durch eine Alkylkette (**13**) führt zu einem etwas stärkeren Absinken der Mesophasenstabilität. Einen gravierenden Einfluß hat die Variation der verknüpfenden Ketten jedoch auf den Typ der



Schema 2. Synthese der Paracyclophane **13** und **16**. Die Reaktion zu **13** wird bei hoher Verdünnung durchgeführt. DMA = Dimethylacetamid.

smektischen Mesophasen. Während alle drei Verbindungen eine smektische A-Phase aufweisen, wird mit dem sukzessiven Ersatz der Polyetherketten durch Alkylketten die smektische E-Phase zugunsten anderer smektischer Phasen verdrängt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die doppelte Verknüpfung calamitischer Struktureinheiten über flexible Ketten in Makrocyclen stark mesophasenstabilisierend wirkt. Man muß davon ausgehen, daß die Art der von derartigen Makrocyclen gebildeten Mesophasen auch von der Struktur der starren aromatischen Molekülteile beeinflußt wird. Zur Untersuchung dieser Abhängigkeit befassen wir uns gegenwärtig mit der Synthese von Cyclophanderivaten, die andere calamitische Einheiten enthalten.

### Experimentelles

**3:** Eine Lösung von **5** (0.53 g, 1.0 mmol) und Tetraethylenglycolbistosylat (0.60 g, 1.2 mmol) in wasserfreiem THF (250 mL) wurde über 4 h unter Rückfluß und Röhren zu einer Suspension von NaH (0.05 g, 1.2 mmol) in wasserfreiem THF (100 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wurde weitere 96 h bei Rückflußtemperatur gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der erhaltene Rückstand in  $\text{CHCl}_3$  und verdünnter HCl gelöst. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit  $\text{H}_2\text{O}$  und gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhaltene Feststoff wurde chromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{Et}_2\text{O}$ , 4:1). Das erhaltene Produkt ergab nach mehrfachem Umkristallisieren aus EtOAc Verbindung **3** in Form farbloser nadelförmiger Kristalle (0.03 g, 4.1%). Schmp. 193 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.28$  (m, 8 H), 6.82 (m, 8 H), 4.05 (m, 8 H), 3.91 (m, 8 H), 3.75 (m, 16 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 157.9, 133.2, 127.5, 114.8, 71.0, 70.8, 69.8, 67.6$ ; Positiv-Ionen-FAB-MS:  $m/z = 727$  ( $[\text{M} + \text{K}]^+$ , 13%), 711 ( $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 31), 688 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 613 (26), 593 (9), 576 (7). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus  $\text{Et}_2\text{O}$  erhalten.

**9–12:** Diese Verbindungen wurden analog zu **3** (Schema 1) unter Verwendung der entsprechenden Oligoethylenglycolbistosylate hergestellt. **9:** 0.01 g (1.5%), Schmp. 212 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.39$ –7.21 (m, 8 H), 6.82 (m, 8 H), 4.10–4.02 (m, 8 H), 3.94–3.84 (m, 8 H), 3.80–3.71 (m, 12 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 158.0, 157.9, 133.2, 127.5, 115.1, 114.8, 71.2, 71.0, 70.8, 69.9, 69.8, 67.7$ ; FAB-MS:  $m/z = 644$  ( $[\text{M}]^+$ , 100%), 613 (7), 460 (51), 424 (11), 391 (15); **10:** 0.09 g (21.1%), Schmp. 182 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.37$ –7.23 (m, 8 H), 6.90–6.79 (m, 8 H), 4.11–4.02 (m, 8 H), 3.94–3.83 (m, 8 H), 3.80–3.69 (m, 16 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 158.0, 157.9, 133.3, 133.2, 127.5, 115.1, 114.8, 71.1, 71.0, 70.9, 69.9, 69.8, 67.6$ ; FAB-MS:  $m/z = 711$  ( $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 6.1%), 688 ( $[\text{M}]^+$ , 100), 460 (11); **11:** 0.01 g (2.1%), Schmp. 173 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.35$ –7.26 (m, 8 H), 6.89–6.80 (m, 8 H), 4.10–4.03 (m, 8 H), 3.93–3.85 (m, 8 H), 3.78–3.68 (m, 20 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 157.9, 133.3, 127.5, 114.9, 71.0, 70.9, 70.8, 69.8, 67.6$ ; FAB-MS:  $m/z = 732$  ( $[\text{M}]^+$ , 48%), 257 (24), 239 (51), 185 (81), 169 (66), 152 (100), 136 (95), 107 (61); **12:** Schmp. 156 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.34$  (m, 8 H), 6.86 (m, 8 H), 4.08 (t,  $J = 4.7$  Hz, 8 H), 3.87 (t,  $J = 4.7$  Hz, 8 H), 3.76–3.66 (m, 24 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 157.9, 133.4, 127.6, 114.9, 71.0, 70.8, 69.8, 67.6$ ; FAB-MS:  $m/z = 777$  ( $[M + H]^+$ ).

13: Bei  $0^\circ\text{C}$  wurde eine Lösung von **5** (0.45 g, 0.9 mmol) und 1,12-Dodecanediol (0.20 g, 1.0 mmol) in wasserfreiem THF (250 mL) zu einer Lösung von Azodicarbonylsäurediethylester (0.63 g, 3.6 mmol) und Triphenylphosphoran (0.94 g, 3.6 mmol) in wasserfreiem THF (75 mL) über 5 h getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein öliger Rückstand erhalten, der mit  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$  (10/1) versetzt wurde. Die Mischung wurde zum Sieden gebracht und eine Minute unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff von der hauptsächlich Triphenylphosphoranid enthaltenden Lösung abfiltriert und chromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , 4:1). Anschließend mußte noch mehrmals aus  $\text{EtOAc}$  umkristallisiert werden, bis schließlich **13** in reiner Form als weißer, feinkristalliner Feststoff erhalten wurde (0.03 g, 5.1%). Schmp.  $160^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.42 - 7.38$  (m, 8 H), 6.93 - 6.83 (m, 8 H), 4.07 (t,  $J = 4.8$  Hz, 4 H), 3.97 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4 H), 3.88 (t,  $J = 4.8$  Hz, 4 H), 3.77 - 3.66 (m, 8 H), 1.86 - 1.72 (quint,  $J = 7.5$  Hz, 4 H), 1.54 - 1.25 (m, 16 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 158.2, 157.9, 133.5, 133.1, 127.6, 114.9, 114.8, 70.9, 69.8, 67.9, 67.6, 28.9, 28.7, 28.4, 28.3, 25.5$ ; Positiv-Ionen-FAB-MS:  $m/z = 696$  ( $[M]^+$ , 100%), 613 (6), 460 (50), 440 (14).

16: Bei  $60^\circ\text{C}$  wurden Lösungen von **15** (0.68 g, 1.0 mmol) und dem Dinatriumsalz von 4,4'-Dihydroxybiphenyl **14** (0.25 g, 1.1 mmol) in Dimethylacetamid (jeweils 200 mL) über 90 min gleichzeitig zu einer Lösung von  $\text{NaI}$  (2.0 g, 13.3 mmol) in Dimethylacetamid (80 mL) getropft. Anschließend wurde weitere 100 h bei dieser Temperatur gerührt. Die hellgrüne Reaktionsmischung wurde nach Abkühlung auf Raumtemperatur in Eiswasser gegossen (1500 mL). Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und in  $\text{CHCl}_3$  und verdünnter  $\text{HCl}$  (100 mL) gelöst. Nach Abtrennung der nicht löslichen Bestandteile wurde die organische Phase nacheinander mit  $\text{H}_2\text{O}$ , gesättigter wässriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung,  $\text{H}_2\text{O}$  und gesättigter wässriger  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen. Nach Trocknen der Lösung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand chromatographisch gereinigt ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CHCl}_3$ ). Das hierbei erhaltene Produkt ergab nach Umkristallisieren aus  $\text{EtOAc}$  **16** in Form weißer, glänzender Nadeln (0.02 g, 2.6%). Schmp.  $168^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.43$  (m, 8 H), 6.91 (m, 8 H), 3.98 (t,  $J = 6.5$  Hz, 8 H), 1.78 (quint,  $J = 6.7$  Hz, 8 H), 1.52 - 1.22 (m, 32 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 158.2, 133.3, 127.6, 114.9, 67.9, 29.1, 28.9, 28.8, 28.7, 25.7$ ; FAB-MS:  $m/z = 704$  ( $[M]^+$ , 9%), 460 (100), 440 (30), 391 (22), 351 (12).

Eingegangen am 15. Februar 1994 [Z 6695]

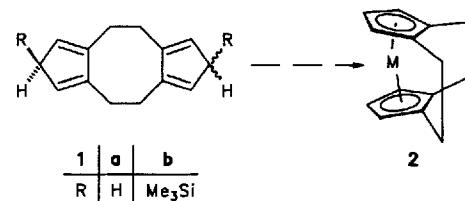
- [1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021.
- [2] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89; b) D. J. Cram, *Science* **1988**, *240*, 760; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009.
- [3] a) J.-M. Lehn, J. Maltete, A. M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1795; b) G. X. He, D. Wada, K. Kikukawa, T. Matsuda, *ibid.* **1987**, 1294; c) M.-G. Xie, Y.-Y. Chenand, Y.-E. He, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *209*, 213; d) Z. Minggui, Q. Jun, H. Feng, *ibid.* **1991**, *209*, 309; e) A. Liebmann, C. Mertesdorf, T. Plesnivy, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1375; f) S. H. J. Idziak, N. C. Maliszewskyj, P. A. Heiney, J. P. McCauley, Jr., P. A. Sprengeler, A. B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7666; g) S. Shinkai, T. Nishi, T. Matsuda, *Chem. Lett.* **1991**, 437; h) R. Rodenhouse, V. Percec, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 101; i) V. Percec, G. Johansson, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 83; j) V. Percec, G. Johansson, J. Heck, G. Ungar, S. V. Batty, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1411.
- [4] a) B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1064; b) P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Käfer, D. Philp, M. Pietraskiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193.
- [5] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469.
- [6] Synthesen von Biphenylophanen ähnlich **3** wurden schon mehrfach beschrieben, das mesomorphe Verhalten dieser Verbindungen wurde aber nach unserem Wissen noch nicht nachgewiesen. Siehe beispielsweise a) H. Stetter, E.-E. Roos, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1390; b) M. Haenel, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3585; c) H. A. Staab, M. Haenel, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2190; d) R. Nagano, N. Nishikido, T. Inazu, T. Yoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 653; e) R. Hilgenfeld, W. Saenger, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 787.
- [7] Verbindung **4** (Schmp.  $147^\circ\text{C}$ ) wurde bisher nur als Na-Salz beschrieben (T. D. Shaffer, M. Jamaludin, V. Percec, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1986**, *24*, 15; E. Chiellini, G. Galli, F. Cioni, E. Dossi, B. Gallot, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 1065). Wir erhielten **4** durch Pyridiniumtosylat-katalysierte Umsetzung von 4,4'-Dihydroxybiphenyl **14** mit Dihydropyran in  $\text{THF}/\text{CHCl}_3$  bei Raumtemperatur und anschließende Aufarbeitung unter neutralen Bedingungen.
- [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [9] a) W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768; b) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *ibid.* **1990**, *112*, 5525.
- [10] M. C. Grossel, A. K. Cheetham, D. A. O. Hope, S. C. Weston, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6654, zit. Lit.
- [11] a) D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**; b) G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals - Textures and Structures*, Leonhard Hill, Glasgow, **1984**.
- [12] a) C.-E. Rürup, Dissertation, Universität Halle, **1971**; b) D. Demus, L. Richter, C.-E. Rürup, H. Sackmann, H. Schubert, *J. Physiol. (Paris) Suppl.* **1975**, *36* (C1), 349.
- [13] V. Vill in *Landolt-Bornstein, New Series*, Vol. IV/7a (Hrsg.: O. Madelung, J. Thiem), Springer, Heidelberg **1992**.
- [14] Percec und Kawasumi berichteten kürzlich über flüssigkristalline oligomere Makrocyclen, die stäbchenförmige, konformativ flexible Mesogene enthalten. Die Autoren konnten nachweisen, daß auf 1-(4'-Hydroxybiphenyl-4-yl)-2-(4-hydroxyphenyl)butan als mesogener Grundstruktur und flexiblen Bindegliedern basierende niedermolekulare Makrocyclen „exhibit a higher ability to generate liquid crystalline phases than do their low-molar-mass linear and both their linear and cyclic high-relative molecular mass homologues“. Bei diesen Makrocyclen ist die durch Cyclisierung bewirkte Mesophasenstabilisierung, vermutlich wegen der sterischen Hinderung durch den verzweigten mesogenen Molekülteil, wesentlich geringer als bei unseren Systemen. Siehe V. Percec, M. Kawasumi, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 572; *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 725; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1319.

## Synthese und Struktur der ersten $[2_2]\text{Metallocenophane}^{**}$

Klaus Hafner\*, Carsten Mink und Hans Jörg Lindner  
Professor Virgil Boekelheide zum 75. Geburtstag gewidmet

Gewinkelte Metallocene mit nichtplanarer Anordnung der beiden Ringliganden bewährten sich als Komponenten effizienter Katalysatoren für die stereoselektive Polymerisation von Alkenen<sup>[1]</sup>. Dabei erwiesen sich vor allem starre Metallocen-Derivate der vierten Nebengruppe mit kurzer Brücke und einem dadurch bedingten relativ großen „Öffnungswinkel“ des Ligandensystems als besonders geeignet<sup>[2]</sup>. Während zahlreiche Metallocenophane mit einer sowie mehreren Brücken unterschiedlicher Länge dargestellt wurden, blieben überraschenderweise  $[2](1,1')[2](2,2)$ -Metallocenophane **2** bislang unbekannt<sup>[3]</sup>, obwohl auch diesen aufgrund einer weitgehenden konformativen Starrheit des Ligandensystems und eines großen Diederwinkels zwischen den Ringebenen als potentiellen Bausteinen für homogene Katalysatoren Interesse zukommt.



Bei Untersuchungen des Dicyclopenta[*a,e*]cyclooctens, einem cyclisch delokalisierten  $14\pi$ -Elektronensystem<sup>[4]</sup>, erschlossen wir einen einfachen Zugang zum Tricyclo[9.3.0.0<sup>4,8</sup>]tetradeca-4,7,11,14-tetraen **1**<sup>[5]</sup>, das sich als Edukt für Metallocenophane

[\*] Prof. Dr. K. Hafner, Dr. C. Mink, Prof. Dr. H. J. Lindner  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt  
Telefax: Int. + 6151/163574

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Degussa AG, Frankfurt/Main, gefördert.