

- [2] a) B. Werner, B. Neumüller, *Organometallics* **1996**, *15*, 4258–4263; b) M. A. Banks, O. T. B. Junior, L. A. Buttrey, M. R. Churchill, J. C. Fetting, *Organometallics* **1991**, *10*, 1901–1906.
- [3] a) U. App, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1731–1734; b) D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Joens, M. A. Mardones, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, C1–C2.
- [4] a) A. A. Guzelian, J. E. B. Katari, A. V. Kadavanich, U. Banin, K. Hamad, E. Juban, A. P. Alivisatos, R. H. Wolters, C. C. Arnold, J. R. Heath, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7212–7219; b) O. I. Micic, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. R. Sprague, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4966–4969; c) O. I. Micic, J. R. Sprague, C. J. Curtis, K. M. Jones, J. L. Machol, A. J. Nozik, H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, N. Peyghambarian, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7754–7759.
- [5] T. J. Trentler, S. C. Goel, K. M. Hickman, A. M. Viano, M. Y. Chiang, A. M. Beatty, P. C. Gibbons, W. E. Buhor, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2172–2181.
- [6] a) A. P. Alivisatos, *MRS Bull.* **1998**, *23*(2), 18–23; b) A. J. Nozik, O. I. Micic, *MRS Bull.* **1998**, *23*(2), 24–30.
- [7] Kristallstrukturdaten von **1**·2.5 Toluol: Kristallabmessungen $0.04 \times 0.03 \times 0.01 \text{ mm}^3$, $a = 1509.7(5)$, $b = 1518.5(4)$, $c = 2623.0(5) \text{ pm}$, $\alpha = 92.98(3)$, $\beta = 94.21(3)$, $\gamma = 91.37(3)^\circ$, $V = 5986(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$; triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.596 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.067 \text{ mm}^{-1}$, STOE-IPDS-Diffraktometer, Siemens-Drehanode, Graphitmonochromator, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 190 \text{ K}$, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$; 19264 gemessene Reflexe, 13093 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.0605$), 9568 unabhängige Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, Strukturlösung mit Direkten Methoden, verfeinert gegen F^2 , 749 verfeinerte Parameter (In, P, Cl anisotrop verfeinert; die Kohlenstoffatome der Phenylgruppen wurden anisotrop verfeinert; die Kohlenstoffatome der Ethylgruppen sowie der Lösungsmittelmoleküle wurden isotrop mit Splitlagen verfeinert; die H-Atomlagen wurden nur an den Phenylgruppen bestimmt), $R1 = 0.0832$, $wR2 = 0.2153$, Restelektronendichte 3.004 e \AA^{-3} . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-118782“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] Entspricht dem Mittelwert der Abstände P(10)-Mittelpunkt des von P(1), P(2) und P(3) gebildeten Dreiecks, In(1)-In(7) und P(5)-P(9).
- [9] P. J. Brothors, K. Hübner, U. Hübner, B. C. Noll, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2528–2530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2355–2357.
- [10] S. M. Godfrey, K. J. Kelly, P. Kramkowski, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Chem. Commun.* **1997**, 1001–1002.
- [11] N. Wiberg, T. Blank, H. Nöth, W. Ponikvar, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 887–890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 839–841.
- [12] W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, C1–C5.
- [13] a) R. Ahlrichs, D. Fenske, H. Oesen, U. Schneider, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 312–314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 323–325; b) J. Queisser, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 58–66; c) J. Queisser, H. Oesen, D. Fenske, B. Lehari, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1821–1831.
- [14] A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 927–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 926–928.
- [15] J. Salta, Q. Chen, Y.-D. Chang, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 781–783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 757–759.
- [16] Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE auf UNIX-Workstations und Parallelrechnern durchgeführt. a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354. Dabei wurden DFT-Methoden mit der RI-Näherung unter Verwendung des BP-86-Funktionals eingesetzt. c) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290; d) A. D. Becke, *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 3098–3100; e) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; f) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824. Für alle Atome bis auf das zentrale Halogenatom wurde eine Split-Valence-plus-Polarisation(SV(P))-Basis verwendet, für das zentrale Halogenatom eine Triple-Zeta-Valence-plus-Polarisation(TZVP)-Basis. g) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; h) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [17] Zur Bestätigung dieser Symmetrie wurden anschließend die Rechnungen in C_1 -Symmetrie wiederholt und dabei das zentrale Chloratom in Richtung verschiedener In-Atome ausgelenkt; der Cluster relaxierte stets zur C_3 -symmetrischen Struktur.
- [18] Weitere starke Banden wurden für 414, 379, 351 und 337 nm errechnet. Der langwelligste Triplett-Übergang (bei Indiumverbindungen sollte durch Spin-Bahn-Wechselwirkung eine erhebliche Singulett-Triplett-Mischung vorliegen) liegt bei 475 nm und verstärkt die langwellige Schulter des Singulett-Signals.
- [19] Die Berechnung des Circular dichroismus (a) R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454–464; b) F. Furche, Diplomarbeit, Karlsruhe, **1998**) ergab erwähnenswert große Werte für die Rotationsstärken. Für die Bande bei 379 nm wurde eine Rotationsstärke von $343 \times 10^{-40} \text{ erg m}^3$ (CGS) berechnet. (R)-3-Methylcyclopenten weist z.B. eine maximale Rotationsstärke von ca. $26 \times 10^{-40} \text{ erg m}^3$ (CGS) bei 185 nm auf (M. Levi, D. Cohen, V. Schurig, H. Basch, A. Gedanken, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6972–6975). Die Helicene sind bekannt für ihren starken Circular dichroismus. So wurde für Dodecahelicene eine Rotationsstärke von $337 \times 10^{-40} \text{ erg m}^3$ (CGS) bei 386 nm errechnet (R. Ahlrichs, F. Furche, *Chem. Phys. Lett.*, eingereicht).
- [20] J. Hahn, T. Nataniel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *543*, 7–21.
- [21] H. D. Kaesz, F. G. A. Stone, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 635–639.

Asymmetrische Synthese sterisch überfrachteter Alkene durch Übertragung axialer Chiralität von einer Einfach- auf eine Doppelbindung**

Edzard M. Geertsema, Auke Meetsma und Ben L. Feringa*

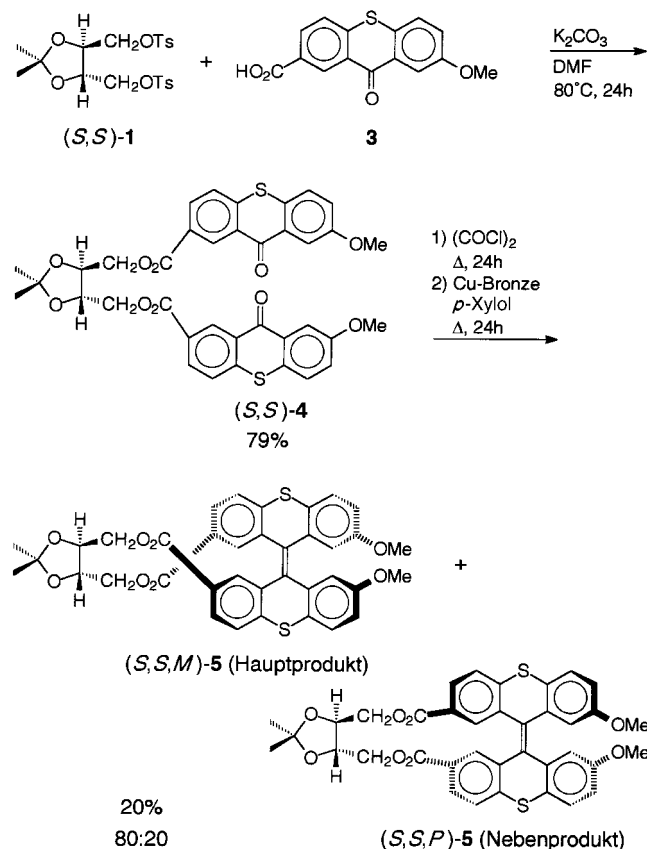
Sterisch überfrachtete Alkene haben wegen ihrer einzigartigen photochromen und thermochromen Eigenschaften beträchtliches Interesse erlangt. Zusätzlich fasziniert die schöne Architektur ihrer Strukturen ebenso wie ihr Anwendungspotential.^[1] Obwohl sie kein stereogenes Zentrum haben, können sie als stabile, optisch aktive Stereoisomere vorliegen, da sie Substituenten tragen, die eine ausreichend starke sterische Hinderung zwischen der oberen und der unteren Hälfte des Alkens bewirken und eine helicale Verdrillung des gesamten Moleküls erzwingen. Unsymmetrische *cis*- und *trans*-Isomere sterisch überfrachteter Alkene fungieren als chiroptische molekulare Schalter, die beispielsweise für die reversible Datenspeicherung^[2] geeignet sind. Weitere Anwendungen sind die Photomodulation von flüssigkristallinen Materialien^[3] und die Verwendung in dünnen

[*] Prof. Dr. B. L. Feringa, Dr. E. M. Geertsema, Dr. A. Meetsma
Department of Organic and Molecular Inorganic Chemistry
University of Groningen
Nijenborgh 4, NL-9747 AG Groningen (Niederlande)
Fax: (+31) 50-363-4296
E-mail: Feringa@chem.rug.nl

[**] Diese Arbeit wurde von der Dutch Foundation for Scientific Research (NWO) gefördert.

Polymerfilmen.^[4] Ein praktikabler Syntheseweg zu enantiomerenreinen sterisch überfrachteten Alkenen ist noch immer ein herausforderndes Ziel.^[5] Es wurde eine Methode zur Synthese optisch aktiver Biaryle entwickelt, bei der die Kontrolle über die Chiralität einer axialen Einfachbindung durch Kupplung zweier Areneinheiten an eine chirale Brücke erreicht wird.^[6] Wir stellen nun die auf einem ähnlichen Prinzip basierende Synthese stabiler Enantiomere eines sterisch überfrachteten Alkens vor, das axiale Chiralität an einer Doppelbindung aufweist, wobei wir von (–)-2,3-*O*-Isopropyliden-*L*-threitol-1,4-ditosylat (*S,S*)-**1**, (+)-(*R*)-1,1'-Binaphthol (*R*)-**2** und (–)-(*S*)-1,1'-Binaphthol (*S*)-**2** als chiralen Auxiliaren ausgehen. In unserem erfolgreichsten Versuch wurden zuerst zwei Hälften des gewünschten Alkens an die chirale Binaphthyl-Brücke gekuppelt. Eine diastereoselektive intramolekulare Kupplungsreaktion lieferte dann die entsprechenden sterisch überfrachteten Alkene. Da keine Racemisierung nach der Entfernung der chiralen Brücke festgestellt wurde, impliziert diese Sequenz die Verwirklichung des faszinierenden Konzepts, die axiale Chiralität einer Einfachbindung auf eine Doppelbindung stabil zu übertragen. Darüber hinaus berichten wir erstmalig über die Bestimmung der absoluten Konfiguration enantiomerenreiner Bisthioxanthylidene durch Röntgenstrukturanalyse.

Anfänglich konzentrierten wir uns auf das chirale Templat **1**, das von Weinsäure abgeleitet ist (Schema 1). Ein früherer



Schema 1. Syntheseweg zu den optisch aktiven sterisch überfrachteten Alkenen **5** ausgehend von (*S,S*)-**1** als chiralem Templat. *S,S* bezeichnet die Konfiguration der Threiteinheit, während *M* und *P* die Helicität an der Diesterseite des sterisch überfrachteten Alkenteils des Moleküls bezeichnen (linkshändige bzw. rechtshändige Helix). Ts = Toluol-4-sulfonyl.

Versuch von Yip et al. zur Herstellung optisch aktiver Bifluorenylidene^[7] über diesen Weg führte zum völligen Verlust der optischen Aktivität als Folge einer niedrigen Racemisierungsbarriere des Produkts.

Die vororientierte Verbindung (*S,S*)-**4** wurde aus 7-Methoxy-9-oxo-9*H*-thioxanthen-2-carbonsäure **3**^[8] und (*S,S*)-**1** hergestellt. Eine intramolekulare, durch Kupfer vermittelte *gem*-Dichlorid-Kupplung^[9] lieferte die sterisch überfrachteten Alkene (*S,S,M*)-**5** (Hauptprodukt) und (*S,S,P*)-**5** (Nebenprodukt) in 20% Ausbeute.^[10] Diese relativ geringe Ausbeute ist eine Folge der verstärkten Bildung von Oligomeren während der Kupplungsreaktion, was leider auch durch eine Reaktionsführung bei hoher Verdünnung nicht unterdrückt werden konnte. Das neu entstandene Alken ist aufgrund seiner gefalteten Struktur chiral, was die Bildung von zwei Diastereomeren erklärt. Ein Diastereomerenüberschuss von 60% wurde ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt. Umkristallisieren aus Aceton lieferte Kristalle von reinem (*S,S,P*)-**5**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 1). Die

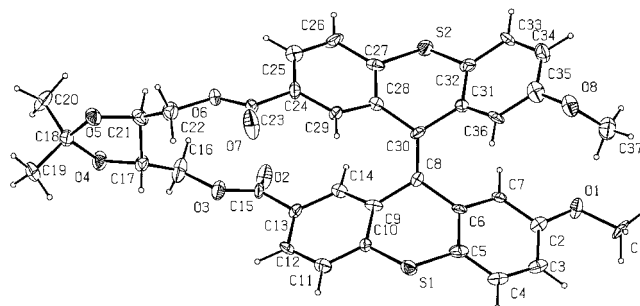
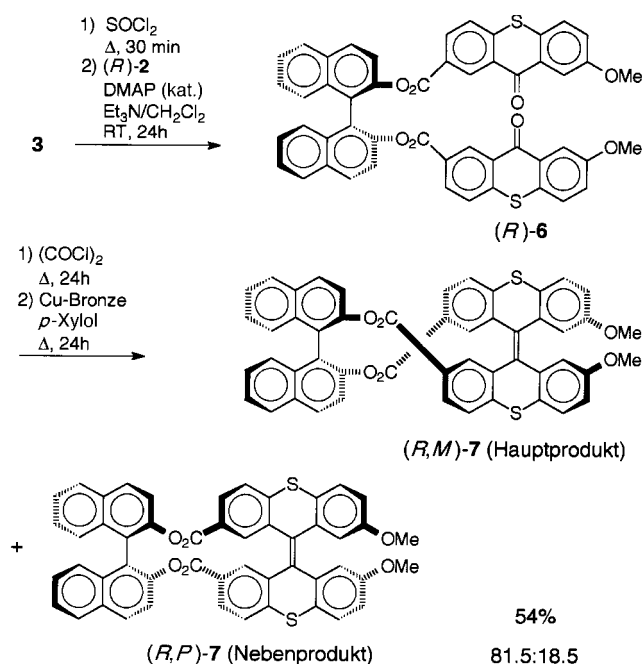


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von (*S,S,P*)-**5** (Nebenprodukt) im Kristall.

einzigartige, gefaltete Struktur des sterisch überfrachteten Alkenteils von (*S,S,P*)-**5** ist klar erkennbar, und für die Diastereinheit wurde basierend auf der (*2S,3S*)-Konfiguration der *L*-Threiteinheit eine (*P*)-Konfiguration ermittelt. Die helicale Struktur von (*S,S,P*)-**5** kommt in den Torsionswinkeln von 50.6° (C8–C30–C28–C29) und –3.9° (C9–C8–C30–C28) zahlenmäßig zum Ausdruck. Das Hauptisomer (*S,S,M*)-**5** konnte trotz mehrerer Versuche nicht diastereomerenrein erhalten werden.

Um einen synthetisch verwendbaren asymmetrischen Weg zu entwickeln, verwendeten wir (*R*)-**2** und (*S*)-**2** als chirale Template (Schema 2 zeigt die Reaktionsfolge ausgehend von (*R*)-**2**, das gleiche Verfahren wurde auch mit (*S*)-**2** durchgeführt). Der Diester (*R*)-**6** wurde aus dem Thioxanthon **3** und (*R*)-**2** in zwei Stufen in nahezu quantitativer Ausbeute hergestellt. Dabei stieg die Ausbeute der anschließenden intramolekularen *gem*-Dichlorid-Kupplungsreaktion mit Cu-Bronze beträchtlich an, und es wurden die Diastereomere (*R,M*)-**7** (Hauptprodukt) und (*R,P*)-**7** (Nebenprodukt) in 54% Ausbeute im Verhältnis von 81.5:18.5 erhalten (¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt). Offensichtlich erzwingt die starrere, chirale Binaphthyl-diesterbrücke des von (*R*)-**6** abgeleiteten Tetrachlorids eine günstigere Konformation bezüglich der beiden Thioxantheinheiten und unterdrückt die durch intermolekulare Kupplung verursachte Bildung von



Schema 2. Syntheseweg zu den optisch aktiven sterisch überfrachteten Alkenen **7** ausgehend von (*R*)-**2** als chiraletem Templat. *R* und *S* bezeichnen die Konfiguration der Binaphthyleinheit, während *M* und *P* die Helicität an der Diesterseite des überfrachteten Alkenteils des Moleküls bezeichnen (linkshändige bzw. rechtshändige Helix). DMAP = 4-(Dimethylamino)pyridin.

Oligomeren. Die Diastereomere (*R,M*)-**7** und (*R,P*)-**7** wurden säulenchromatographisch sauber getrennt.

Es sollte betont werden, daß im gleichen Molekül sowohl eine gefaltete als auch eine verdrehte helical geformte Struktureinheit vorliegt. Wie in Schema 2 gezeigt ist, unterscheiden sich die beiden Diastereomere deutlich in ihrer Struktur. Obwohl in beiden Isomeren der Binaphthylteil verdreht und das Thioxanthyliden gefaltet ist, wurde die Bildung des „kreuzgekuppelten“ Produkts (*R,M*)-**7** stark gegenüber der des „linear gekuppelten“ Produkts (*R,P*)-**7** bevorzugt. Abbildung 2 zeigt ein optimiertes Kalottenmo-

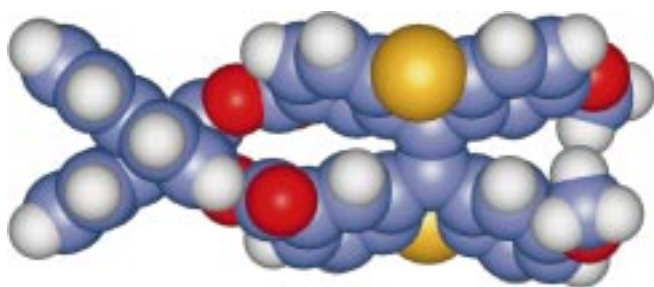
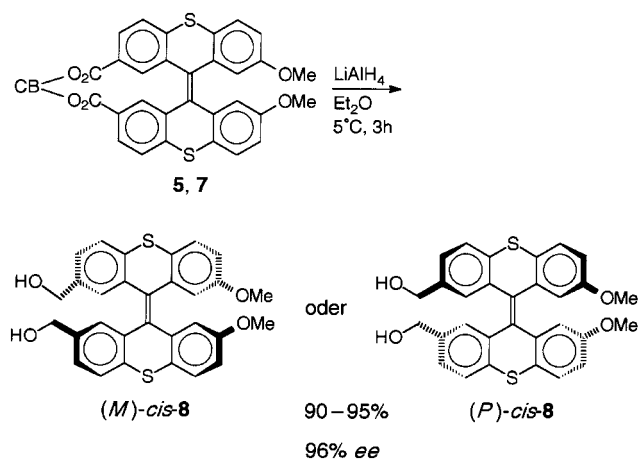


Abbildung 2. Kalottenmodell von (*R,M*)-**7** (Hauptprodukt), optimiert mit einem CHARMM-23-Kraftfeld, wie es in Quanta97/CHARMM implementiert ist. Die Blickrichtung verläuft entlang der Binaphthyl-Einfachbindung und der Alken-Doppelbindung.

dell^[11] von (*R,M*)-**7**, das eine doppelhelicale Struktur enthält, die an die helicalen Strukturen erinnert, die Nozaki et al. für ihre doppelhelicalen Oligoester bestimmten.^[12] Die Konfigurationen der Diastereomere (*R,M*)-**7** und (*R,P*)-**7** (und der aus (*S*)-**2** erhaltenen Diastereomere (*S,P*)-**7** (Hauptprodukt) und

(*S,M*)-**7** (Nebenprodukt)) wurden nach dem Entfernen der chiralen Brücken aller erhaltener Diastereomere ((*S,S,P*)-**5** (Hauptprodukt), (*R,M*)-**7**, (*R,P*)-**7**, (*S,P*)-**7** und (*S,M*)-**7**) eindeutig ermittelt. Die sterisch überfrachteten Alkene wurden durch Reduktion mit LiAlH_4 von ihrer chiralen Brücke abgespalten, wobei die enantiomeren Thioxanthylidene (*P*)-*cis*-**8** und (*M*)-*cis*-**8** mit *ee*-Werten von $96 \pm 1\%$ (mit HPLC an chiraler Phase bestimmt) erhalten wurden (Schema 3). Ge-



Schema 3. Abspaltung der chiralen Brücke (CB) der sterisch überfrachteten Alkene **5** und **7**. *M* und *P* bezeichnen die Helicität an der Hydroxymethylseite von **8** (linkshändige bzw. rechtshändige Helix).

mäß der Kristallstrukturanalyse von (*S,S,P*)-**5** hat der sterisch überfrachtete Alkenteil die *P*-Konfiguration, was nach Entfernen der 1-Threiteinheit zu (*P*)-*cis*-**8** führt. Die analytischen Daten von aus (*S,S,P*)-**5** erhaltenem (*P*)-*cis*-**8** (optische Drehung, Circular dichroismus (CD)-Daten und Retentionszeiten bei HPLC an chiraler Phase) wurden mit denen der Enantiomere von *cis*-**8** korreliert, die bei der reduktiven Spaltung der vier Diastereomere (*R,M*)-**7**, (*R,P*)-**7**, (*S,P*)-**7** und (*S,M*)-**7** erhalten wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Stereochemische Korrelation und Werte der optischen Drehung von **5**, **7** und **8**.

Edukt	$[\alpha]_D^{20[a]}$	Produkt	$[\alpha]_D^{20[a]}$
(<i>S,S,P</i>)- 5 (Hauptprodukt)	+ 203 ^[b]	(<i>P</i>)- <i>cis</i> - 8	– 92
(<i>R,M</i>)- 7 (Hauptprodukt)	– 101	(<i>M</i>)- <i>cis</i> - 8	+ 91
(<i>R,P</i>)- 7 (Nebenprodukt)	+ 120	(<i>P</i>)- <i>cis</i> - 8	– 93
(<i>S,P</i>)- 7 (Hauptprodukt)	+ 100	(<i>P</i>)- <i>cis</i> - 8	– 92
(<i>S,M</i>)- 7 (Nebenprodukt)	– 120	(<i>M</i>)- <i>cis</i> - 8	+ 91

[a] *c* = 1.00, CHCl_3 . [b] *c* = 0.50, CHCl_3 .

Für *cis*-**8** wurde polarimetrisch eine Racemisierungsbarriere $\Delta^\ddagger G^\circ$ von $26.7 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ermittelt, was in Einklang damit ist, daß die Enantiomere von *cis*-**8** bei Raumtemperatur stabil sind. Ein bis auf das Vorzeichen identisches Paar von CD-Spektren wurde für die Enantiomere (*P*)-*cis*-**8** und (*M*)-*cis*-**8** erhalten. Für (*M*)-*cis*-**8** wurden bei Wellenlängen oberhalb 220 nm sieben Maxima beobachtet (*n*-Hexan/2-Propanol 80:20): λ_{max} ($\Delta\epsilon$) = 230 (– 3.5), 238 (+ 17.3), 252 (– 6.2), 269 (+ 25.3), 291 (– 38.6), 313 (+ 18.4), 342 nm (+ 10.7). Die CD-

Absorptionen sowie die $\Delta\epsilon$ -Werte stimmen gut mit denen überein, die für die verwandten optisch reinen überfrachteten Alkene gemessen wurden, welche zuvor durch präparative HPLC an chiraler Phase erhalten wurden.^[5]

Wir haben eine asymmetrische Synthesemethode für stabile, optisch aktive überfrachtete Alkene entwickelt, die die Übertragung der axialen Chiralität einer Einfachbindung auf eine Doppelbindung beinhaltet. Die Bestimmung der absoluten Konfiguration des Hauptstereoisomers enthüllte eine ansprechende doppelhelicale Struktur.

Experimentelles

(*R,M*)-**7** und (*R,P*)-**7** (das gleiche Verfahren wurde für (*S,P*)-**7** und (*S,M*)-**7** durchgeführt): Der Diester (*R*)-**6** (0.73 mmol) wurde über Nacht in Oxalylchlorid (20 mL) in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Oxalylchlorid wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in frisch destilliertem *p*-Xylol (100 mL) gelöst, dann wurde aktivierte Cu-Bronze (15.90 mmol) zugegeben. Diese Mischung wurde über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wurde die Mischung filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Die säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (Kieselgel, CH_2Cl_2 /*n*-Hexan 3:1) lieferte (*R,M*)-**7** (44% Ausbeute) und (*R,P*)-**7** (10% Ausbeute) als gelbe Feststoffe. (*R,M*)-**7**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 8.02 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 9.15 Hz, 2H; CH), 7.96 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.42 Hz, 2H; CH), 7.49–7.29 (m, 12H; CH), 7.18 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.42 Hz, 2H; CH), 7.07 (m, 2H; CH), 6.77 (m, 2H; CH), 6.42 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 2.56 Hz, 2H; CH), 3.43 (s, 6H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 164.11, 158.00, 146.93, 142.18, 135.60, 134.91, 133.25, 131.30, 131.05, 129.12, 128.22, 127.97, 126.93, 126.88, 126.84, 126.62, 125.92, 125.74, 125.51, 123.41, 122.17, 115.09, 113.55, 54.99; HR-MS: ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{S}_2$: 790.1484; gef.: 790.1494. (*R,P*)-**7**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 8.01 (m, 4H; CH), 7.59–7.42 (m, 12H; CH), 7.30 (m, 2H; CH), 7.13 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8.42 Hz, 2H; CH), 6.83 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 2.56, 8.42 Hz, 2H; CH), 6.42 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 2.56 Hz, 2H; CH), 3.43 (s, 6H; CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 165.10, 158.24, 146.76, 141.50, 136.38, 134.00, 133.34, 132.82, 131.54, 131.04, 129.51, 127.87, 127.65, 127.45, 127.33, 127.01, 126.83, 126.43, 125.51, 125.23, 123.09, 122.31, 115.55, 114.36, 55.02; HR-MS: ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{S}_2$: 790.1484; gef.: 790.1494.

Die Verbindungen (*S,S,M*)-**5** und (*S,S,P*)-**5** wurden analog hergestellt. Eine Standardreduktion mit LiAlH_4 lieferte (*M*)-*cis*-**8** bzw. (*P*)-*cis*-**8**. Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert.

Der *ee*-Wert von *cis*-**8** wurde durch HPLC an chiraler Phase (Daicel, Chiralcel-OD-Säule, Flußgeschwindigkeit 1.0 mL min⁻¹, *n*-Hexan/*i*PrOH 99:1): t_{ret} = 98.1 min für (*M*)-*cis*-**8**, t_{ret} = 125.1 min für (*P*)-*cis*-**8**.

Die Racemisierungsbarriere (Δ^*G^\ominus) von *cis*-**8** wurde polarimetrisch bestimmt (1,2-Dibromethan, k = 7.22×10^{-5} bei 70.0 °C).

Kristallstrukturanalyse von (*R,M*)-**7**: Kristallabmessungen 0.15 × 0.25 × 0.52 mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, a = 9.598(1), b = 14.288(6), c = 12.383(3) Å, β = 110.77(1)°, V = 1587.8(8) Å³, Z = 2, ρ_{ber} = 1.395 g cm⁻³, T = 130 K, $F(000)$ = 696. Enraf-Nonius-CAD-4F²-Diffraktometer, $\lambda(\text{MoK}\alpha)$ = 0.71073 Å, μ = 2.2 cm⁻¹. Die letzte Verfeinerung gegen F^2 wurde mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfahren durchgeführt und konvergierte bei $wR(F^2)$ = 0.2108 für 2909 Reflexe mit $F_o^2 \geq 0$ und $R(F)$ = 0.0701 für 2460 Reflexe mit $F_o > 4.0\sigma(F_o)$ und 438 Parametern. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-115682“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge BC21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Eingegangen am 30. April 1999 [Z13353]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2738–2741

Stichwörter: Alkene • Asymmetrische Synthesen • Biaryle • Chiralität • Helicale Strukturen

- [1] a) J. Sandström in *Topics in Stereochemistry*, Vol. 14 (Hrsg.: N. L. Allinger, E. L. Eliel, S. H. Wilen), Wiley, New York, **1983**; b) J. H. Day, *Chem. Rev.* **1963**, 63, 65; c) W. T. Grubb, G. B. Kistiakowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 419; d) „Photochromism, Molecules und Systems“ in *Studies in Organic Chemistry* 40 (Hrsg.: H. Dürr, H. Bouas Laurent), Elsevier, Amsterdam, **1990**; e) A. Schönberg, U. Sodtke, K. Praefcke, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3253; f) A. Schönberg, U. Sodtke, K. Praefcke, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 1453; g) R. Korenstein, K. A. Muszkat, E. Fisher, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 36, 509; h) R. Korenstein, K. A. Muszkat, E. Fisher, *Mol. Photochem.* **1972**, 3, 379; i) R. Korenstein, K. A. Muszkat, E. Fisher, *J. Photochem.* **1976**, 5, 447; j) R. Korenstein, K. A. Muszkat, E. Fisher, *Helv. Chim. Acta* **1970**, 53, 2102; k) Y. Tapuhi, O. Kalisky, I. Agranat, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1949; l) I. Agranat, Y. Tapuhi, J. Y. Lallemand, *Nouv. J. Chim.* **1979**, 3, 59; m) I. Agranat, Y. Tapuhi, *Nouv. J. Chim.* **1977**, 1, 361; n) I. Agranat, Y. Tapuhi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5604; o) I. Agranat, Y. Tapuhi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 665; p) G. Kortüm, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1974**, 78, 391.
- [2] Übersichtsarbeiten zu molekularen Schaltern: a) B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8267; b) B. L. Feringa, N. P. M. Huck, A. M. Schoevaars, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 681; c) W. F. Jager, J. C. de Jong, B. de Lange, N. P. M. Huck, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 348.
- [3] a) B. L. Feringa, N. P. M. Huck, H. A. van Doren, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9929; b) N. P. M. Huck, W. F. Jager, B. de Lange, B. L. Feringa, *Science* **1996**, 273, 1686.
- [4] M. L. C. M. Oosterling, A. M. Schoevaars, H. J. Haitjema, B. L. Feringa, *Isr. J. Chem.* **1996**, 36, 341.
- [5] W. F. Jager, B. de Lange, A. M. Schoevaars, F. van Bolhuis, B. L. Feringa, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, 4, 1481.
- [6] a) S. Miyano, H. Fukushima, S. Handa, H. Ito, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 3249, zit. Lit.; b) B. H. Lipshutz, Z. Liu, F. Kayser, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 5567; c) M. Tanaka, H. Mitsunashi, M. Maruno, T. Wakamatsu, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3733; d) V. H. Rawal, A. S. Florjancic, S. P. Singh, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8985; e) K. S. Feldman, A. Sambandam, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 8171; f) T. Sugimura, H. Yamada, S. Inoue, A. Tai, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 649.
- [7] a) Y. C. Yip, X. Wang, D. K. P. Ng, T. C. W. Mak, P. Chiang, T. Luh, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1881; b) X. Wang, T. Luh, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 263.
- [8] Die Verbindung **3** wurde aus 4-Methoxybenzothiol und 4-Bromisophtalsäure in einem zweistufigen Verfahren hergestellt.
- [9] a) A. Schönberg, S. Nickel, *Chem. Ber.* **1934**, 67, 1795; b) A. Schönberg, W. Asker, *J. Chem. Soc.* **1942**, 272; c) A. Schönberg, A. Mustafa, M. E. El-Din Sobhy, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3377; d) A. Mustafa, M. E. El-Din Sobhy, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 5124; e) A. Mustafa, W. Asker, M. E. El-Din Sobhy, *J. Org. Chem.* **1960**, 25, 1519.
- [10] Die Chiralität dieser Art von helixförmigen, verzerrten Alkenen wird gemäß der Helicitätsregel beschrieben, nach der *P* (plus) für eine rechtshändige und *M* (minus) für eine linkshändige Helix steht, siehe z. B.: R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 385.
- [11] Das Kalottenmodell von (*R,M*)-**7** wurde mit Quanta97/CHARMm konstruiert, einem Produkt von Molecular Simulations Inc., San Diego, USA (Internet: <http://www.msi.com>). Wir danken Dr. Franck Schoonbeek für seine Unterstützung.
- [12] K. Nozaki, T. Terakawa, H. Takaya, T. Hiyama, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 138; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 131.