

## Neue planar-chirale Moleküle – Synthese, Enantiomerentrennung, Circular dichroismus, Racemisierungsschwelle und Röntgenstrukturanalyse in der Dithia[2.2]metacyclophan-Reihe

Fritz Vögtle <sup>\*a</sup>, Kurt Meurer <sup>a</sup>, Albrecht Mannschreck <sup>b</sup>, Georgine Stühler <sup>b</sup>,  
Heinrich Puff <sup>c</sup>, Albrecht Roloff <sup>c</sup> und Rolf Sievers <sup>c</sup>

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn <sup>a</sup>,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1,

Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg <sup>b</sup>,  
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn <sup>c</sup>,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 22. November 1982

Darstellung und Eigenschaften der planar-chiralen [2.2]Phane **1a–d** und des Sulfons **2c** werden beschrieben. Die Enantiomeren des Esters **1c** werden chromatographisch an Triacetylcellulose getrennt. Ihr Circular dichroismus und ihre Racemisierungsschwelle werden ermittelt. Die Röntgenstrukturanalyse von **1c** ergibt erstmals präzise Daten über die räumlichen Verhältnisse in 1,10-Dithia[2.2]metacyclophanen. Vergleiche mit dem entsprechenden Kohlenwasserstoffgerüst **3** lassen Schlußfolgerungen hinsichtlich der Topomerisierungsschwelle in substituierten [2.2]Phanen in Abhängigkeit vom Abstand der intraannularen Substituenten zu.

### New Planar-chiral Molecules –

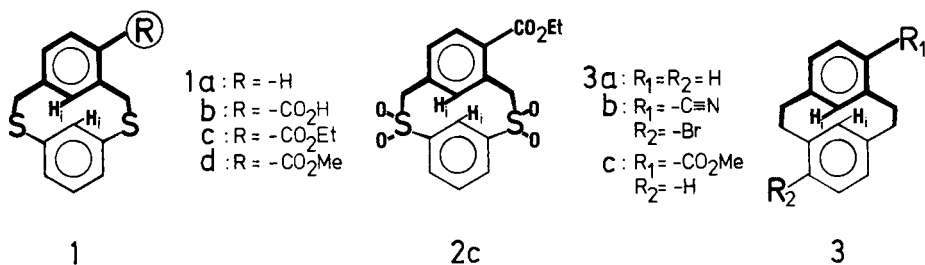
### Synthesis, Enantiomer Separation, Circular Dichroism, Racemization Barrier, and X-Ray Analysis in the Dithia[2.2]phane System

Preparation and properties of the planar-chiral [2.2]phanes **1a–d** and of the sulfone **2c** are described. The enantiomers of the ester **1c** have been separated on triacetylcellulose. The circular dichroism and the racemization barrier for the enantiomers have been determined. The X-ray analysis of **1c** for the first time gives precise data on the spacial relationships in 1,10-dithia[2.2]metacyclophanes. Comparisons with the corresponding hydrocarbon skeleton **3** lead to conclusions as to the topomerization barrier in substituted [2.2]phanes dependent on the distance of the intraannular substituents.

Vor 14 Jahren haben wir die ersten Dithiametacyclophane dargestellt<sup>1)</sup>, nachdem frühere Versuche, das 1,10-Dithia[2.2]metacyclophan-Ringgerüst **1a** zu erhalten, zu entsprechenden 20-gliedrigen Tetrathia[2.2.2.2]metacyclophanen geführt hatten<sup>2)</sup>. Die intraannular<sup>3)</sup> in 8,16-Position unsubstituierten Ringe **1** erwiesen sich als konfigurationsstabil, was auch für das Kohlenwasserstoffgerüst **3** gezeigt worden war<sup>4)</sup>. Für letzteres war eine Ringtopomerisierungsschwelle von  $\Delta G_{423}^{\ddagger} = 131.8$  kJ/mol gefunden

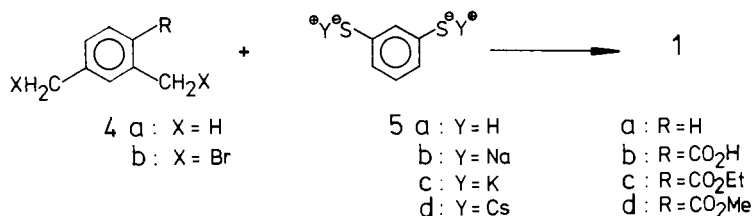
worden<sup>4)</sup>. Dagegen ist für 1,10-Dithia[2.2]metabenzophane bis heute keine Umklappschwelle gemessen worden; lediglich für einige 10-gliedrige *Pyridinophane*, die sich als wesentlich flexibler erwiesen, wurden kernresonanzspektroskopisch Ringinversions-Barrieren von weniger als 96 kJ/mol ermittelt<sup>5)</sup>.

Da die Palette der beschriebenen *planar*-chiralen Verbindungen noch klein ist und die Planarchiralität beispielsweise bisher weder für Enantiomerentrennungen noch bei optischen Induktionen eingesetzt und in dieser Beziehung mit der *Zentrochiralität* verglichen wurde, erscheint eine Untersuchung der räumlichen Verhältnisse, des Circular-dichroismus und der Ringtopomerisierungs-Barriere neuer planar-chiraler Moleküle wichtig. Wir haben daher einige Vertreter der synthetisch gut zugänglichen Verbindungsgruppe **1** mit verschiedener Substitution dargestellt (**1a–d**) und die statische und dynamische Stereochemie untersucht.



## 1. Synthesen

Die 1,10-Dithiaphane **1** wurden aus den entsprechenden Bis(brommethyl)-Verbindungen **4b** und 1,3-Benzoldithiolaten<sup>6)</sup> (**5b–d**) unter Verdünnungsprinzip-Bedingungen in 34–60proz. Ausbeute dargestellt (s. Exp. Teil). Die Wirksamkeit des Verdünnungsprinzips<sup>7)</sup> erwies sich deutlich dadurch, daß die Ausbeuten an Monomeren **1** bei nicht simultanem Zutropfen in nicht verdünnter Lösung zugunsten von oligomeren Produkten stark abnehmen. Der „Cäsiumeffekt“<sup>8)</sup> erwies sich dagegen nach dem bisher geübten Verfahren – molare Mengen Cäsiumcarbonat in DMF – hier nicht als signifikant wirksam. Jedoch brachte der Einsatz von *Cäsiumhydroxid* in Ethanol/Benzol in Verbindung mit dem Verdünnungsprinzip Ausbeuteverbesserungen. In geringerem Maße erwies sich auch KOH als wirksam, wie wir früher schon beobachteten<sup>8)</sup>. Das Disulfon **2c** wird durch übliche H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation aus **1c** erhalten.



## 2. Enantiomerentrennung

Die Enantiomeren des Esters **1c** ließen sich durch Flüssigkeits-Chromatographie an Triacetylcellulose trennen. Das so gewonnene (+)-**1c** weist eine Enantiomerenreinheit von ca. 68% auf, woraus man  $[\alpha]_{365}^{25} = 808$  (Ethanol) bzw.  $[\alpha]_{589}^{20} = 140$  (Mesitylen) für die reinen Enantiomeren erhält. Der letztere Wert ist wesentlich höher als der des ent-

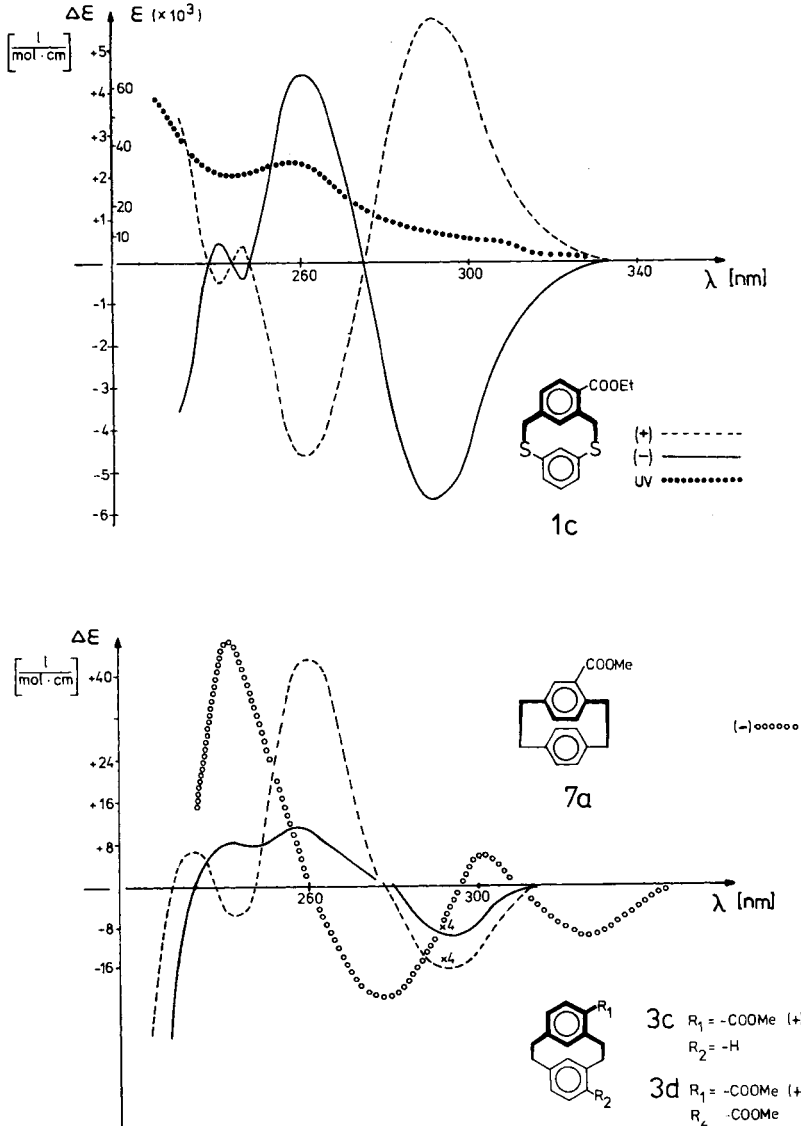


Abb. 1. UV-Absorptionen von **1c** und Vergleich der Circular-Dichroismen von (+)-**1c**/(-)-**1c** (Ethanol, 436 nm; zur Enantiomerenreinheit vgl. Exp. Teil) mit denen von [2.2]Meta-<sup>10)</sup> und [2.2]Paracyclophanen<sup>11)</sup>



sprechenden Carbocyclus **3c**, für dessen reine Enantiomeren nur  $[\alpha]_{589}^{20} = 6$  ( $\text{CHCl}_3$ ) gefunden wurde<sup>9)</sup>.

Die Circular dichrogramme der beiden Enantiomeren von **1c** sind in Abb. 1 wiedergegeben; zum Vergleich sind die Circular dichrogramme der entsprechenden [2.2]Meta- und [2.2]Paracyclophane mit abgebildet.

### 3. Racemisierung und Interkonversion von **1c**

Die Enantiomeren (+)-**1c** und (-)-**1c** wurden getrennt der Racemisierung bzw. Interkonversion unterworfen, wobei sich Temperaturen von 333 und 363 K als geeignet erwiesen. Die Racemisierungen wurden in Mesitylen als Lösungsmittel und die Polarimetrie bei Wellenlängen von 365 und 436 nm durchgeführt (s. Exp. Teil). Die freie Aktivierungsenthalpie der Interkonversion (Racemisierung) ergab sich zu  $\Delta G_{\text{int},333}^{\ddagger} = 107.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\Delta G_{\text{rac},333}^{\ddagger} = 105.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) (s. Tab. 1). Die Interkonversionschwelle des 1,10-Dithia[2.2]metacyclophan-Gerüsts **1c** ist demnach erwartungsgemäß niedriger als die des carbocyclischen Analogons **3c** ( $\Delta G_{\text{int},392}^{\ddagger} = 130.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{\text{rac},392}^{\ddagger} = 128.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>4)</sup>. Dies ist großteils der längeren C–S-Bindung (um 1.80 Å) verglichen mit der C–C-Bindung (1.54 Å) zuzuschreiben. Auch ist der Bindungswinkel des Schwefels mit ca. 99° kleiner als der Tetraederwinkel (ca. 109.5°) im carbocyclischen [2.2]Metacyclophan. Ein leichteres Passieren der intraanularen H(8)- und H(16)-Atome im Ringtyp **1** gegenüber **3** ist die vorhersehbare Folge. Der Mechanismus der thermischen Interkonversion verläuft bei **1–3**, **6** über sukzessive Konformationsänderungen der Bindungswinkel<sup>4)</sup>, bei **7a** jedoch über ein offenkettiges Diradikal<sup>14)</sup>.

### 4. Röntgenstrukturanalyse von ( $\pm$ )-**1c**

Aus der Röntgenstrukturuntersuchung von **1c** ergibt sich für dieses [2.2]Phan eine stufenförmige Konformation, die der des [2.2]Metacyclophan-Kohlenwasserstoffes **3c** ähnlich, jedoch aufgrund der vier großen C–S-Bindungsabstände und der kleineren

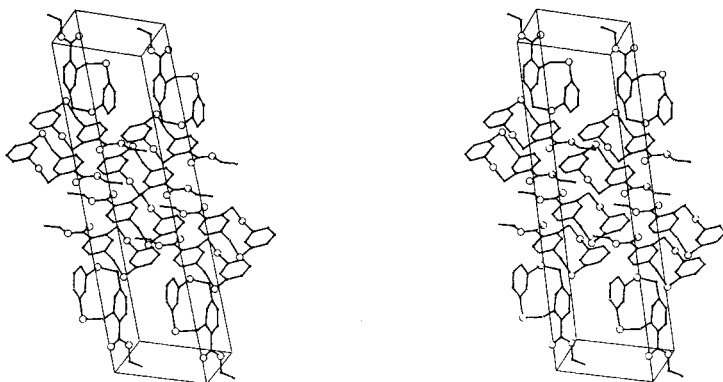


Abb. 2. Kristallpackung von **1c** (Stereobild)

Bindungswinkel am zweiwertigen Schwefel modifiziert ist. Aus Abb. 2 ist auch ersichtlich, daß das Racemat vorliegt.

Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die C–S-Bindungslängen in **1c** ergeben sich zu 1.846(11) bis 1.848(10) Å (CH<sub>2</sub>–S) bzw. 1.784(09) bis 1.774(09) Å (*m*-Phenylen–S). Von besonderem Interesse ist der Abstand der intraanularen C8–C16-Kohlenstoffatome (transanularer Abstand), der in **1c** 2.699, in **3c** 2.633 Å beträgt, sowie der Abstand der entsprechenden Wasserstoffatome, der in **1c** 2.53 Å mißt. Die beiden intraanularen Wasserstoffatome H8, H16 weisen kurze Abstände zu den C-Atomen der gegenüberliegenden *meta*-Phenylenringe auf, die die Hochfeldverschiebung ihrer Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verständlich machen (Abb. 3).

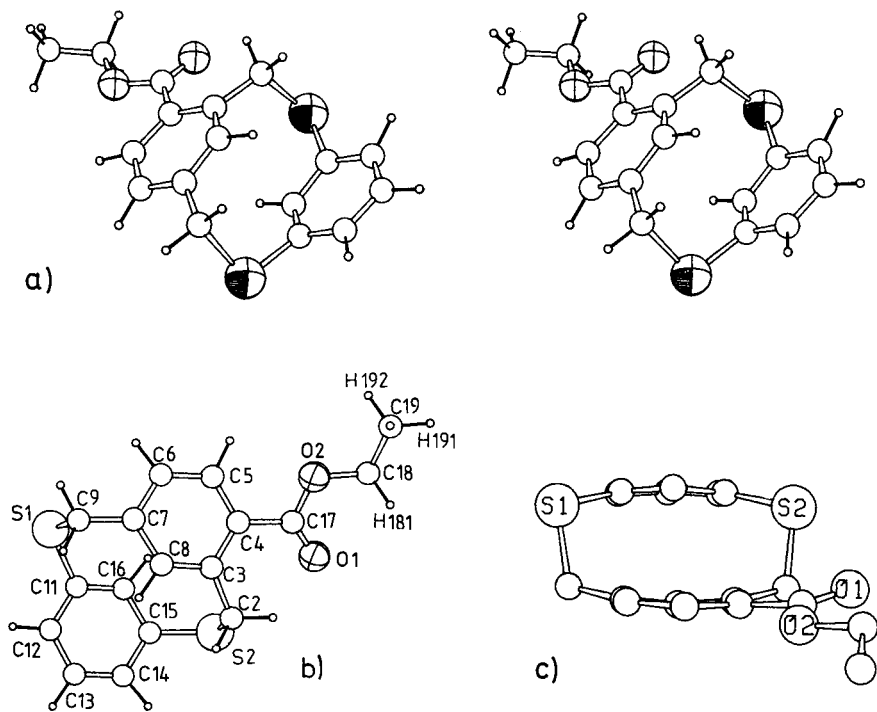


Abb. 3. Molekülgeometrie von **1c**. a) Seitenansicht (Stereobild). b) Blickrichtung senkrecht zur Benzolring-Ebene. c) Blick entlang der intraanularen C–H-Bindungen

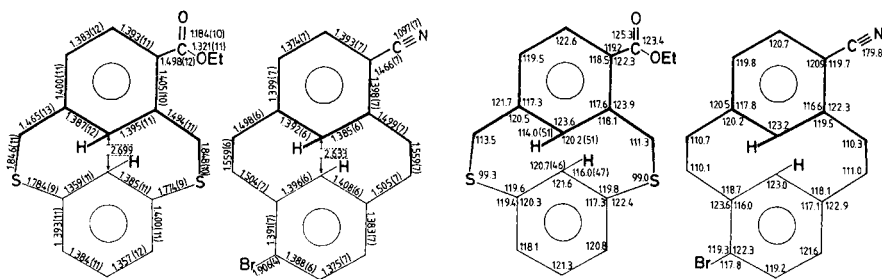
Interessant erscheint, daß trotz unterschiedlicher C–S- und C–C-Abstände der aliphatischen Brückenatome in **1c** und **3c** der Abstand C8–C16 (Abb. 3) nur um 0.06 Å differiert (Abb. 4). Betrachtet man einen der beiden Phenylenringe in **1c** als in einer Ebene liegend, so ist der andere Phenylenring um knapp 2° mit der C8-Spitze dem ersten Phenylenring zugeneigt (Abb. 3).

Tab. 2. Bindungslängen und -winkel von **1c**

Bindungslängen [Å]				Bindungswinkel [°]			
C <sub>9</sub> -S <sub>1</sub>	1.846 (11)	C <sub>12</sub> -C <sub>11</sub>	1.393 (11)	C <sub>11</sub> -S <sub>1</sub> -C <sub>9</sub>	99.3 (4)	C <sub>16</sub> -C <sub>15</sub> -S <sub>2</sub>	119.8 (6)
C <sub>11</sub> -S <sub>1</sub>	1.784 (9)	C <sub>16</sub> -C <sub>11</sub>	1.359 (11)	C <sub>15</sub> -S <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	99.0 (4)	C <sub>16</sub> -C <sub>15</sub> -C <sub>14</sub>	117.3 (8)
C <sub>2</sub> -S <sub>2</sub>	1.848 (10)	C <sub>13</sub> -C <sub>12</sub>	1.384 (11)	C <sub>18</sub> -O <sub>2</sub> -C <sub>17</sub>	114.5 (8)	C <sub>15</sub> -C <sub>16</sub> -C <sub>11</sub>	121.6 (8)
C <sub>15</sub> -S <sub>2</sub>	1.774 (9)	C <sub>14</sub> -C <sub>13</sub>	1.357 (12)	C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub> -S <sub>1</sub>	113.5 (7)	C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub>	120.5 (8)
C <sub>17</sub> -O <sub>1</sub>	1.184 (10)	C <sub>15</sub> -C <sub>14</sub>	1.400 (11)	C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -S <sub>2</sub>	111.3 (7)	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub>	121.7 (8)
C <sub>17</sub> -O <sub>2</sub>	1.321 (11)	C <sub>16</sub> -C <sub>15</sub>	1.385 (11)	O <sub>2</sub> -C <sub>17</sub> -O <sub>1</sub>	123.4 (9)	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	117.3 (8)
C <sub>18</sub> -O <sub>2</sub>	1.452 (12)	C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	1.400 (11)	C <sub>4</sub> -C <sub>17</sub> -O <sub>1</sub>	125.3 (9)	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	119.5 (9)
C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub>	1.465 (13)	C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub>	1.387 (12)	C <sub>4</sub> -C <sub>17</sub> -O <sub>2</sub>	111.3 (8)	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	122.6 (8)
C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	1.494 (11)	C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.383 (12)	C <sub>19</sub> -C <sub>18</sub> -O <sub>2</sub>	111.4 (11)	C <sub>5</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>17</sub>	119.2 (8)
C <sub>4</sub> -C <sub>17</sub>	1.498 (12)	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.393 (11)	C <sub>12</sub> -C <sub>11</sub> -S <sub>1</sub>	119.4 (6)	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>17</sub>	122.3 (7)
C <sub>19</sub> -C <sub>18</sub>	1.402 (14)	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.405 (10)	C <sub>16</sub> -C <sub>11</sub> -S <sub>1</sub>	119.6 (6)	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	118.5 (8)
		C <sub>8</sub> -C <sub>3</sub>	1.395 (11)	C <sub>16</sub> -C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub>	120.3 (8)	C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	123.9 (8)
				C <sub>13</sub> -C <sub>12</sub> -C <sub>11</sub>	118.1 (9)	C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	118.1 (8)
				C <sub>14</sub> -C <sub>13</sub> -C <sub>12</sub>	121.3 (9)	C <sub>8</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	117.6 (7)
				C <sub>15</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>13</sub>	120.8 (9)	C <sub>3</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>7</sub>	123.6 (8)
				C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> -S <sub>2</sub>	122.4 (7)		

Tab. 3. Atomkoordinaten von **1c**

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
S1	0.7818 (3)	0.2503 (5)	0.2668 (1)	C9	0.9248 (11)	0.4443 (20)	0.2938 (3)
S2	0.5866 (3)	0.0188 (5)	0.4052 (1)	C11	0.6310 (8)	0.2682 (17)	0.2990 (2)
O1	0.9090 (8)	-0.1863 (13)	0.4549 (2)	C12	0.5226 (9)	0.4711 (19)	0.2946 (3)
O2	1.1368 (7)	-0.2679 (14)	0.4344 (2)	C13	0.4212 (10)	0.5081 (20)	0.3232 (3)
C2	0.7436 (10)	0.2442 (22)	0.4196 (3)	C14	0.4336 (10)	0.3668 (18)	0.3559 (3)
C3	0.8727 (8)	0.2175 (16)	0.3936 (2)	C15	0.5440 (9)	0.1658 (16)	0.3608 (2)
C4	0.9868 (9)	0.0213 (17)	0.3978 (2)	C16	0.6347 (9)	0.1107 (16)	0.3305 (2)
C5	1.0866 (9)	-0.0142 (19)	0.3685 (3)	C17	1.0029 (12)	-0.1527 (19)	0.4322 (3)
C6	1.0730 (9)	0.1254 (17)	0.3349 (3)	C18	1.1625 (13)	-0.4337 (26)	0.4677 (4)
C7	0.9610 (9)	0.3241 (16)	0.3305 (2)	C19	1.3152 (15)	-0.4930 (33)	0.4729 (4)
C8	0.8718 (10)	0.3770 (17)	0.3612 (3)				

Abb. 4. Bindungslängen von **1c** und **3c**<sup>13</sup>) sowie Bindungswinkel

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

**2,4-Bis(brommethyl)benzoesäure-ethylester (4b, R = CO<sub>2</sub>Et):** Zu 10.0 g (55.0 mmol) 2,4-Dimethylbenzoesäure-ethylester in 150 ml absol. CCl<sub>4</sub> gibt man portionsweise 19.6 g (110.0 mmol) nicht umkristallisiertes, getrocknetes *N*-Bromsuccinimid (Schmp. 176 °C). Als Radikalstarter wird eine Spatelspitze Azobis(isobutyronitril) zugesetzt. Das Gemisch wird unter schwachem Rückflußsieden exakt 1.5 h mit einer 300-W-Glühbirne bestrahlt. Nach beendeter Reaktion (Succinimid setzt sich am oberen Flüssigkeitsrand ab) wird das Succinimid abfiltriert und das Filtrat auf 50 ml eingengt. Man wäscht mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser und trocknet über MgSO<sub>4</sub>. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. werden die sich über Nacht bei 0 °C abscheidenden, bräunlich gefärbten Kristalle aus Methanol/Dichlormethan (4:1) umkristallisiert. Die farblosen Kristalle (Ausb. 11.0 g, 60%) sind oxidations- und lichtempfindlich und schmelzen bei 83–84 °C. Ansatzgrößen über 80 mmol führen zum Absinken der Ausbeuten auf 5–10%. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>/TMS<sub>int.</sub>): δ = 1.40 (t, 3H), 4.34 (q, 2H), 4.40 (s, 2H), 4.90 (s, 2H), 7.30 (m, 2H), 7.90 (d, 1H).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (333.9) Ber. 333.9204 Gef. 333.9239 (MS)

**1,10-Dithia[2.2]metacyclophan-4-carbonsäure-ethylester (1c):** In einer 2C-VP-Apparatur<sup>16</sup> werden zu 3 l siedendem Ethanol aus zwei Präzisionstropftrichtern gleichzeitig innerhalb von 9 h die Lösungen A und B getropft. Lösung A: Man löst 2.60 g (18.2 mmol) 1,3-Benzoldithiol<sup>6)</sup> in 200 ml Ethanol. Dazu gibt man eine Lösung von 1.44 g (36.0 mmol) Natriumhydroxid in 5–10 ml Wasser und ergänzt mit Ethanol auf ein Gesamtvolumen von 250 ml. – Lösung B: 5.93 g (17.8 mmol) **4b** werden in 250 ml Benzol gelöst. – Beide Lösungen werden fortwährend unter Argon gehalten. Nach beendetem simultanen Zutropfen beider Lösungen sowie 24 h Nachrühren wird das Lösungsmittelgemisch abdestilliert. Zurück bleiben ein gelbbraunes zähes Öl und ein farbloser Niederschlag (NaBr). Man nimmt den Rückstand in Chloroform auf, filtriert ab und entfernt das Chloroform i. Vak. Der Rückstand wird zweimal mit heißem Methylcyclohexan extrahiert; im Tiefkühlschrank kristallisieren farblose Nadeln aus. Der Restrückstand wird an einer Kieselsäule (SiO<sub>2</sub> 60, 0.063–0.1 mm, Merck) mit Toluol/Petrolether 50–70 °C (1:4) als Eluent chromatographiert. R<sub>F</sub> = 0.53 [DC-Alufolien SiO<sub>2</sub> 60, F<sub>254+366</sub>, Chloroform/Petrolether 50–70 °C (1:4)]. Nach Umkristallisieren des Produktes aus Ethanol erhält man insgesamt 1.91 g (34%) farblose, mäßig kristallisierende, feinnadelige Kristalle mit Schmp. 126–127 °C. – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 254 nm. – IR (KBr): 2990, 2940 (ν<sub>as,s</sub>, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1720 (ν<sub>C=O</sub>), 1565, 1600 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=C, Aryl-H</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS<sub>int.</sub>): δ = 1.45 (t, 3H), 3.04 (d, AB, 1H), 3.34 (d, A'B', 1H), 4.43 (d, 1H<sub>i</sub>), 4.44 (q, 2H), 5.27 (d, AB, 1H), 5.51 (t, 1H<sub>i</sub>), 7.37 (dd, 1H), 7.48 (t, 1H), 7.68 (tt, 1H), 7.74 (tt, 1H), 8.17 (d, 1H). Setzt man in Lösung A anstelle von Natriumhydroxid Cäsiumhydroxid (5.04 g, 36.0 mmol) zur Herstellung des Dithiolats bei ansonsten gleicher Reaktionsführung ein, so erhöht sich die Ausb. auf 3.39 g (60%). Weitere Daten siehe Tab. 4.

**1,10-Dithia[2.2]metacyclophan-4-carbonsäure (1b):** 200.0 mg (0.53 mmol) **1d** werden mit 6.5 ml methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung 5 h zum Sieden erhitzt. Man läßt über Nacht stehen, gibt 10 ml Wasser hinzu, kocht kurz auf und filtriert heiß ab. Mit konz. Salzsäure wird pH 1 eingestellt. Der entstandene farblose Niederschlag wird nach Abfiltrieren 10 h über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet: Ausb. 150 mg (75%) farbloses Pulver mit Schmp. 267–269 °C. Weitere Daten siehe Tab. 4.

**1,10-Dithia[2.2]metacyclophan-4-carbonsäure-methylester (1d):** 51.8 mg (0.18 mmol) **1b** werden in 7 ml absol. Methanol unter Zusatz von 0.2 ml konz. Schwefelsäure 5 h zum Sieden erhitzt. Überschüssiges Methanol wird abdestilliert und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Nach Umkristallisieren des entstandenen Produktes aus Methylcyclohexan erhält man 28.7 mg



(55%) **1d** mit Schmp. 140–141 °C. –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$ ):  $\delta$  = 2.85 (d, AB, 1H), 3.18 (d, A'B', 1H), 3.82 (d, A'B', 1H), 3.85 (s, 3H), 4.31 (t, 1H<sub>i</sub>), 5.15 (d, AB, 1H), 5.39 (t, 1H<sub>i</sub>), 7.05–7.65 (m, 5H), 8.08 (d, 1H). Weitere Daten siehe Tab. 4.

*1,10-Dithia[2.2]metacyclophan-4-carbonsäure-ethylester-1,1,10,10-tetraoxid (2c)*: 94.8 mg (0.30 mmol) **1c** werden in einer möglichst geringen Menge Benzol (ca. 0.5 ml) unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird mit der 1.5fachen Menge Eisessig verdünnt und filtriert. Das Filtrat versetzt man bei einer Badtemp. von 60 °C mit 35proz. Wasserstoffperoxid im Überschuß, läßt noch eine weitere h ohne Rühren bei 60 °C stehen und kühlt anschließend langsam auf Raumtemp. ab. Die Lösung wird vorsichtig eingengt. Das umkristallisierte Sulfon wird bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet. Ausb. 79 mg (83%). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{DMSO}/\text{TMS}_{\text{int}}$ ):  $\delta$  = 1.32 (t, 3H), 4.30 (A'B', 2H), 4.34 (d, 1H<sub>i</sub>), 4.82 (AB, 2H), 5.75 (t, 1H<sub>i</sub>), 7.64–8.28 (m, 5H). – Festkörper-NMR ( $^{13}\text{C-CP-MAS}$ -Spektrum, 300 MHz)<sup>17</sup>):  $\delta$  = 15 (s, CH<sub>3</sub>), 60.65 (3s, CH<sub>2</sub>), 130–140 (aromat. C), 165 ppm (s, C=O). Weitere Daten siehe Tab. 4.

Tab. 4. Daten der dargestellten 1,10-Dithia[2.2]metacyclophane **1b–d** und **2c**

Nr.	Schmp. [°C] (Solvens)	Summenformel (Molmasse)	M <sup>+</sup> (MS)	Analyse	
				C	H
<b>1b</b>	267–269	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (288.4)	Ber. 288.0278	Ber. 60.58	4.40
			Gef. 288.0279	Gef. 60.96	4.34
<b>1c</b>	126–127 (Ethanol)	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (316.4)	Ber. 316.0592	Ber. 64.53	5.10
			Gef. 316.0594	Gef. 64.50	5.09
<b>1d</b>	140–141 (Methanol)	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (302.4)	Ber. 302.042	Ber. 63.54	4.56
			Gef. 302.042	Gef. 63.37	4.56
<b>2c</b>	>300	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (380.4)	Ber. 381.0467	Ber. 53.54	4.20
			Gef. 381.0477	Gef. 53.64	4.10

Tab. 5. Zum Circular dichroismus der erhaltenen Proben von (–)- und (+)-**1c** (436 nm)

	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\Delta\epsilon$ [l · cm <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> ]	$\Theta$ [l · cm <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> ]
(–)- <b>1c</b> Ethanol 293 K	292	–5.73	–18.91 · 10 <sup>3</sup>
	260	+4.38	+14.45 · 10 <sup>3</sup>
	245	–0.67	–2.21 · 10 <sup>3</sup>
	240	+0.67	+2.21 · 10 <sup>3</sup>
	231	–4.38	–14.45 · 10 <sup>3</sup>
(–)- <b>1c</b> Acetonitril 293 K	290	–7.58	–25.01 · 10 <sup>3</sup>
	261	+6.19	+20.43 · 10 <sup>3</sup>
	244	–1.85	–6.11 · 10 <sup>3</sup>
	240	+0.24	+0.79 · 10 <sup>3</sup>
	230	–4.07	–13.43 · 10 <sup>3</sup>
(+)– <b>1c</b> Ethanol 293 K	292	+4.98	+16.73 · 10 <sup>3</sup>
	260	–3.93	–12.97 · 10 <sup>3</sup>
	245	+0.59	+1.95 · 10 <sup>3</sup>
	240	–0.59	–1.95 · 10 <sup>3</sup>
	231	+3.67	+12.11 · 10 <sup>3</sup>

(+)- und (–)-1,10-Dithia[2.2]metacyclophan-4-carbonsäure-ethylester (**1c**): Zur Flüssigkeits-Chromatographie dienten 90 g mikrokristalline gequollene Triacetylcellulose<sup>18</sup>), Teilchengrößen 0.02 bis 0.03 mm, sowie die früher beschriebene<sup>19,20</sup>) weitere Ausrüstung. Dreimalige semipräparative Trennung von je ca. 10 mg (±)-**1c** in Ethanol/Wasser (96:4) bei 2.4 bar und 4.2 ml/min ergab: ca. 10 mg (+)-**1c**, Retentionsvolumen 270 ml,  $[\alpha]_{365}^{25} = +550$  (Ethanol), Schmp. 125 °C; ca.

8 mg (-)-**1c**, Retentionsvolumen 235 ml,  $[\alpha]_{365}^{25} = -652$  (Ethanol), Schmp. 125 °C. Die Messung<sup>20)</sup> der Enantiomerenreinheit ergab  $P = 68\%$  für (+)-**1c**, d. h.  $[\alpha]_{365}^{25} = 808$  für die reinen Enantiomeren, und  $P = 81\%$  für (-)-**1c**. CD: Tab. 5.

**Racemisierungskinetik:** Jeweils 2-ml-Proben der Lösungen von 2.16 mg (-)-**1c** bzw. 2.08 mg (+)-**1c** in 10 ml Mesitylen wurden in ein thermostatisiertes Ölbad von 60, 70, 80 und 90 °C getaucht und eine bestimmte Zeitspanne auf dieser Temp. gehalten. Der Racemisierungsvorgang wurde durch Abschrecken mit einer Eis/Kochsalz-Mischung eingefroren. Die Bestimmung der Drehwerte erfolgte bei Raumtemp. sowie bei den Wellenlängen  $\lambda_1 = 365$  und  $\lambda_2 = 436$  nm. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6. Racemisierungskinetik von (-)- und (+)-**1c**

	$T$ [K] ( $\pm 0.5$ )	$k_{\text{int}}$ [ $s^{-1}$ ]	$t_{1/2}$ [min]	$\Delta G_{\text{int}}^*$ [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	$\Delta H^*$ [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	$\Delta S_{\text{int}}^*$ [ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	$E_A$ [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
(-)- <b>1c</b>	333	$1.10 (\pm 0.03) \times 10^{-4}$	53.0	107.2	104.5	-8.8	107.3
	343	$4.93 (\pm 0.06) \times 10^{-4}$	10.0	106.6	104.4	-6.9	
	353	$1.22 (\pm 0.03) \times 10^{-3}$	4.7	107.7	104.3	-9.7	
	363	$2.51 (\pm 0.01) \times 10^{-3}$	2.4	107.7	104.2	-9.8	
(+)- <b>1c</b>	333	$1.08 (\pm 0.02) \times 10^{-4}$	53.5	107.4	104.2	-9.6	107.0
	343	$4.87 (\pm 0.08) \times 10^{-4}$	9.8	106.7	104.5	-7.5	
	353	$1.25 (\pm 0.01) \times 10^{-4}$	4.6	107.5	104.0	-9.8	
	363	$2.52 (\pm 0.02) \times 10^{-4}$	2.3	107.6	104.0	-9.9	

**Röntgenstrukturanalyse von ( $\pm$ )-**1c**<sup>21)</sup>:** Ein aus Ethanol/Wasser (2:1) kristallisiertes Präparat von **1c** bestand aus farblosen, stark verwachsenen Nadeln, die bei geringer mechanischer Belastung in Fasern zerfielen. Nur sehr kleine Exemplare waren für Einkristalluntersuchungen geeignet. **1c** kristallisiert monoklin ( $P2_1/c$ ) mit  $a = 8.907(2)$  Å,  $b = 4.873(2)$  Å,  $c = 35.577(9)$  Å,  $\beta = 90.91(2)^\circ$ ,  $V = 1544$  Å<sup>3</sup>. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle. Die Richtung des Nadelwachstums ist  $b$ .

Auf einem Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius CAD4, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator) wurden bei 293 K an einer Kristallnadel (Länge 0.8 mm, Durchmesser 0.04 mm) 3407 Reflexe im Bereich  $2^\circ < \Theta < 25^\circ$  vermessen ( $\omega$ - $\Theta$ -Scan mit variabler Geschwindigkeit, Meßzeit bei schwachen Reflexen maximal 180 s). Nach dem Zusammenfassen äquivalenter Reflexe und nach Lorentz- und Polarisationskorrektur verblieben 1085 Strukturfaktoren mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ . Die Lageparameter aller Atome außer Wasserstoff wurden mit direkten Methoden (Multan 78) ermittelt. Die H-Atome an den aromatischen C-Atomen und den Methylenbrücken C2 und C9 (Abb. 3) konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert werden; die restlichen wurden idealisiert berechnet.

Die Least-Squares-Verfeinerung [SHELX-76, 145 Parameter,  $C_{18}$ - $H_{181}$ - $H_{182}$  und  $C_{19}$ - $H_{191}$ - $H_{192}$ - $H_{193}$  (Abb. 3) als starre Gruppen] führte zu  $R = 0.068$  und  $R_w = 0.066$  [ $R_w = (\sum \|F_o\| - |F_c|)^2 / (\Delta |F_o|)^2$  mit  $w = 7.3/(\sigma(F_o))^2$ ].

<sup>1)</sup> F. Vögtle, Tetrahedron Lett. **1968**, 3623.

<sup>2)</sup> F. Reindel und L. Schubert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 369 (1924).

<sup>3)</sup> F. Vögtle und H. Förster, Angew. Chem. **89**, 443 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 429 (1977).

<sup>4)</sup> C. Glotzmann, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, Monatsh. Chem. **105**, 907 (1974).

<sup>5)</sup> F. Vögtle und A. H. Effler, Chem. Ber. **102**, 3071 (1969).

<sup>6)</sup> F. Vögtle, R. G. Lichtenthaler und M. Zuber, Chem. Ber. **106**, 719 (1973).

- <sup>7)</sup> L. Rossa und F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **113**, 1 (1983).
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> J. Buter und R. M. Kellogg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 466. – <sup>8b)</sup> B. Klieser und F. Vögtle, *Synthesis* **1982**, 294; *Angew. Chem.* **94**, 632 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 618 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1392.
- <sup>9)</sup> B. Kainradl, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, *Liebigs Ann. Chem.* **766**, 16 (1972).
- <sup>10)</sup> H. Keller, C. Krieger, E. Langer, H. Lehner und G. Derflinger, *Tetrahedron* **34**, 871 (1978).
- <sup>11)</sup> H. Falk, P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, *Tetrahedron* **26**, 511 (1970).
- <sup>12)</sup> H. J. Reich und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3517 (1969).
- <sup>13)</sup> H. Lehner, H. Paulus und K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **112**, 511 (1981).
- <sup>14)</sup> D. J. Cram, W. J. Wechter und R. W. Kierstead, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3126 (1958).
- <sup>15)</sup> D. J. Cram und N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6289 (1955).
- <sup>16)</sup> F. Vögtle, *Chem.-Ztg.* **96**, 396 (1972).
- <sup>17)</sup> Wir danken Herrn Dr. H. Förster, Bruker Physik AG, Karlsruhe, für die Aufnahme des Spektrums.
- <sup>18)</sup> G. Hesse und R. Hagel, *Chromatographia* **9**, 62 (1976); *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 996.
- <sup>19)</sup> H. Häkli, M. Mintas und A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **112**, 2028 (1979).
- <sup>20)</sup> A. Mannschreck, A. Eiglsperger und G. Stühler, *Chem. Ber.* **115**, 1568 (1982).
- <sup>21)</sup> Die vollständigen Daten der Röntgenstrukturanalyse sind unter Nr. 50316 beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, anzufordern.

[352/82]