

# Intra- und extraannular funktionalisierte helical-chirale [2.2]Metacyclophane: Synthese, Circular dichroismus und Struktur – Chiroptik-Beziehungen

Fritz Vögtle\*, Peter Knops und Andreas Ostrowicki

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 15. Februar 1990

**Key Words:** Circular dichroism / [2.2]Metacyclophanes / Helical molecules / Absolute configuration / Structure – chiroptic relationships

## Intra- und Extraannularly Functionalized Chiral [2.2]Metacyclophanes: Synthesis, Circular Dichroism, and Structure – Chiroptic Relationships

A simple one-step cyclization reaction for the synthesis of the title compounds **1–5** is presented; separation (enrichment) of enantiomers is achieved by HPLC mainly on (+)-PTrMA. The kinetics of interconversion (racemization) of the new dihetera[2.2]metacyclophanes are determined: No racemization of the internally substituted phanes is found on heating until decomposition, whereas the extraannularly substituted compounds exhibit barriers of interconversion of about 130 kJ/mol, similar to that of the unfunctionalized skeleton **1a**. For

the pyridinophane **2** the barrier (110 kJ/mol) is lower corresponding to the decreased spatial requirement of the nitrogen lone pair compared to a C–H bond. The circular dichroism curves of the intraannularly functionalized phanes are compared with those of the extraannularly functionalized reference compounds: A bathochromic shift of the Cotton effect at short wavelengths is found, which is increasing with the bulkiness of the internal functional group.

Bereits die grundlegenden Arbeiten von Schlögl und Lehner<sup>1)</sup> an *planarchiralen* mono- und disubstituierten carbacyclischen [2.2]Metacyclophanen zeigten die Vorteile dieser Verbindungsklasse bei Circular dichroismus-Studien auf: eine durch die starre stufenförmige Geometrie des Moleküls bedingte hohe Enantiomerenstabilität, die eine Korrelation von Messungen in Lösung mit Daten aus Röntgen-Kristallstrukturanalysen erlaubt, eine beschränkte Anzahl von Chromophoren mit nur geringen Wechselwirkungen durch den Raum hinweg und die Möglichkeit, den inhärent symmetrischen, aber chiral gestörten Benzolchromophor isoliert von anderen Chromophoren zu untersuchen.

Unsere eigenen Arbeiten an *helical verdrillten* [2.2]Metacyclophanen haben zum Ziel, den Einfluß der Heteroatome in den Brücken und den Einfluß der Deformation der Benzolkerne auf den Circular dichroismus dieser Substanzklasse aufzuzeigen<sup>2)</sup>. In diesem Zusammenhang und auch im Hinblick auf eine potentielle Anwendung helical-chiraler [2.2]Metacyclophane als chirale Auxiliare war es von Interesse, eine funktionelle Gruppe in den gespannten Zehring dieser Cyclophane – also in das Zentrum der Helix – einzuführen und die dadurch veränderten Eigenschaften zu untersuchen.

Grundlage der vorliegenden Arbeit ist die von uns wesentlich verbesserte Synthese des *N*-(*p*-Tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophanes (**1a**), das 1984 mit nur 9%<sup>2a)</sup>, mittlerweile aber unter Ausnutzung von Verdünnungsprinzip<sup>3)</sup>, Caesiumeffekt<sup>4)</sup> und Verwendung von Acetonitril als dipolar-aprotischem Lösungsmittel in einer Stufe mit nunmehr 77% Ausbeute zugänglich ist<sup>5)</sup>. Damit war es erstmals möglich, folgenden Fragestellungen nachzugehen:

a) Inwieweit gelingt es, dem bereits gespannten Grundgerüst **1a** durch Einführung eines Substituenten im Zehring-Innern eine zusätzliche Spannung aufzuzwingen?

b) Welche Auswirkungen haben der intraannulare Substituent und in besonderem Maße die durch ihn verursachten Deformationen der Aromatenringe auf das CD-Spektrum?

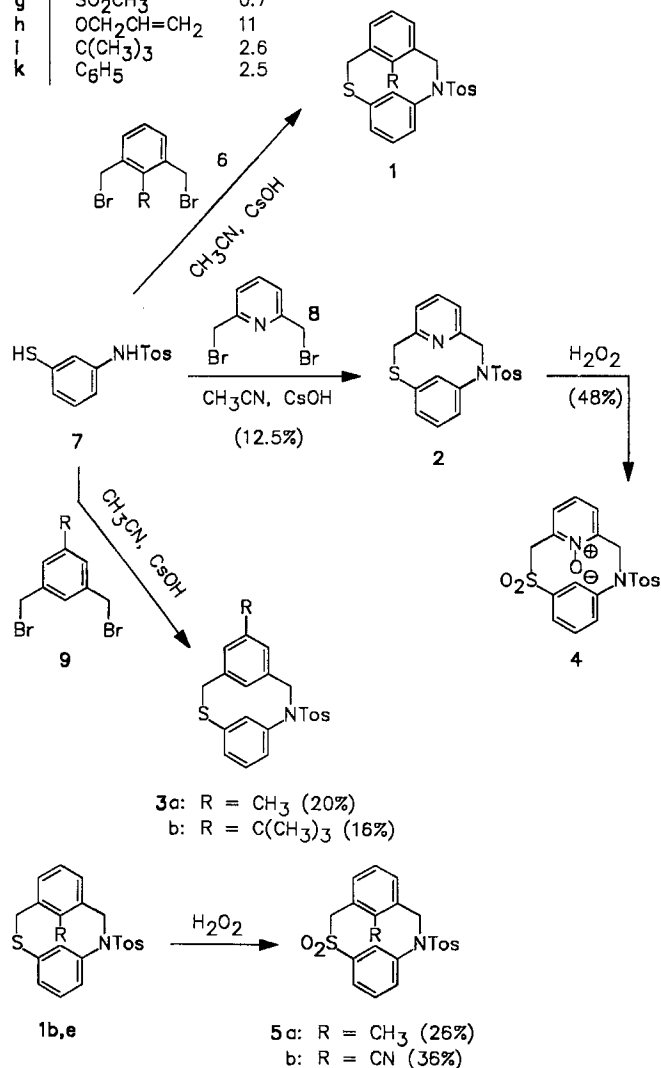
c) Welchen Einfluß hat die Oxidation des Brücken-Schwefelatoms in **1** auf das CD-Spektrum?

### 1. Synthesen

Die Darstellung der neuen Verbindungen **1b–k**, **2** und **3** gelingt in einer einstufigen Cyclisierungsreaktion aus 3-Mercapto-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)anilin (**7**)<sup>2a)</sup> und den entsprechenden, in 1-Stellung funktionalisierten 2,6-Bis(brommethyl)-aromaten **6** in Acetonitril unter Verwendung von Caesiumhydroxid als Base in zum Teil bemerkenswert hohen Ausbeuten. Das Pyridinophan **2** und die extraannular substituierten Phane **3a, b** lassen sich analog durch Umsetzung von **7** mit **8** bzw. **9** erhalten; die Oxidation von **1b, e** und **2** mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Eisessig führt zu den Sulfonen **5a, b** und dem *N*-Oxid **4**.

Das Pyridinophan **2** läßt sich trotz verminderter Raumbeanspruchung des Stickstoffatoms<sup>6)</sup> gegenüber **1a** (R = H) nur in wesentlich verringerter Ausbeute darstellen, während das den sperrigen *tert*-Butylsubstituenten tragende [2.2]Metacyclophan **1i** immerhin noch mit 2.6% Ausb. zugänglich ist. Hier wird deutlich, daß neben dem sterischen Anspruch die Cyclisierungsausbeute auch wesentlich von elektronischen Effekten beeinflusst ist. Dies zeigt sich auch bei den extraannular substituierten Cyclophanen **3a** (R = CH<sub>3</sub>) und

1	R	Ausb. [%]
a	H	77
b	CH <sub>3</sub>	27
c	OCH <sub>3</sub>	21
d	SCH <sub>3</sub>	22
e	CN	4.7
f	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5.5
g	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.7
h	OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	11
i	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.6
k	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2.5

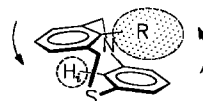


**3b** (R = *tert*-Butyl): Die gegenüber **1a** beträchtlich geringere Ausbeute deutet ebenfalls auf eine starke Beteiligung elektronischer Effekte hin.

## 2. Statische und dynamische Kernresonanzmessungen

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1–5** zeigen die für [2.2]Metacyclophane charakteristischen Hochfeldverschiebungen der Signale der intraannularen Protonen H<sub>i</sub>, die belegen, daß diese Moleküle in der typischen stufenförmigen *anti*-Konformation vorliegen. Daß die intraannular Phenylsubstituierte Verbindung **1k** ebenfalls die *anti*-Konformation einnimmt – hier würde auch die *syn*-Form die typische H<sub>i</sub>-Absorption zeigen –, ergibt sich aus der signifikanten Hochfeldverschiebung der Signale der *o,o'*-Protonen des Phenylsubstituenten (δ = 5.33 und 6.46; vgl. Abb. 2). Die H<sub>i</sub>-Signale erfahren dabei mit steigendem Raumbedarf der

intraannularen Substituenten eine zunehmende Verschiebung zu hohem Feld, was auf ein durch den inneren Substituenten erzwungenes tieferes „Eintauchen“ der H<sub>i</sub>-Wasserstoffatome in den Anisotropiebereich des gegenüberliegenden Benzolrings zurückzuführen ist (vgl. Tab. 1). Außerdem zeigen diese Cyclophane die für Dihetera[2.2]metacyclophane typische Aufspaltung der Signale der Brückenmethylenprotonen in zwei AB- bzw. AX-Systeme; lediglich bei **5b** zeigt das Protonen-NMR-Spektrum ein AB-System und ein Singulett für die CH<sub>2</sub>-Gruppen in den Brücken.

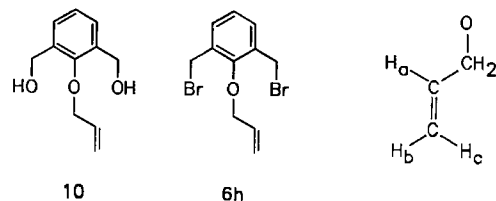


Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen der Signale der intraannularen Protonen H<sub>i</sub> (in CDCl<sub>3</sub>, δ-Werte)

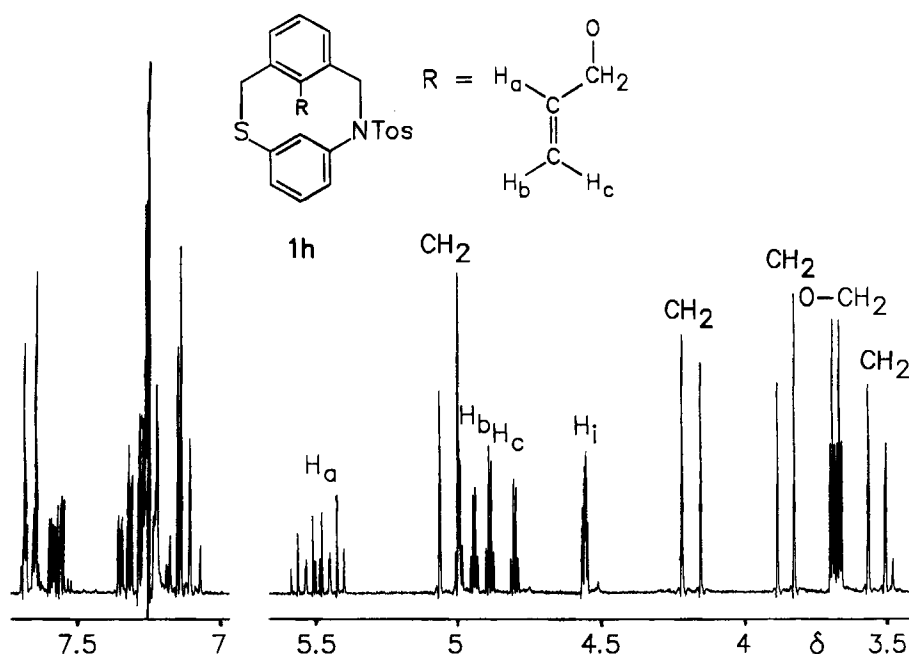
Nr.	H <sub>i</sub>	Nr.	H <sub>i</sub>
<b>1a</b>	4.57, 4.76 <sup>a)</sup>	<b>1i</b>	3.78 <sup>a)</sup>
<b>1b</b>	4.16 <sup>a)</sup>	<b>1k</b>	3.93 <sup>c)</sup>
<b>1c</b>	4.54 <sup>b)</sup>	<b>2</b>	4.94 <sup>b)</sup>
<b>1d</b>	4.23 <sup>b)</sup>	<b>3a</b>	4.39, 4.61 <sup>a)</sup>
<b>1e</b>	4.45 <sup>a)</sup>	<b>3b</b>	4.47, 4.54 <sup>b)</sup>
<b>1f</b>	4.18 <sup>b)</sup>	<b>4</b>	5.82 <sup>b)</sup>
<b>1g</b>	4.41 <sup>b)</sup>	<b>5a</b>	4.36 <sup>b)</sup>
<b>1h</b>	4.56 <sup>b)</sup>	<b>5b</b>	4.77 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> 90 MHz. – <sup>b)</sup> 200 MHz. – <sup>c)</sup> 400 MHz.

Ebenso wie die Signale der H<sub>i</sub>-Wasserstoffatome erfahren auch die des intraannularen Substituenten – soweit vorhanden – eine Hochfeldverschiebung. Während diese Verschiebung bei **1c** (R = OCH<sub>3</sub>), **d** (R = SCH<sub>3</sub>), **f** (R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) und **g** (R = SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) dadurch relativ gering ausfällt, daß sich die Methylgruppen durch die gewinkelte Struktur des Substituenten R von dem gegenüberliegenden Benzolring „wegdrehen“ können, ist diese Möglichkeit bei **1b** (R = CH<sub>3</sub>) nicht mehr gegeben. Die Signale der Protonen der Methylgruppe weisen deshalb eine starke Hochfeldverschiebung auf und erscheinen bei δ = 0.64. Auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum macht sich dieser Effekt deutlich bemerkbar: Die Protonen der intraannularen Methylgruppe erscheinen hier bei δ = 13.30. Für die Verbindung **1i** (R = *tert*-Butyl) sollte man eigentlich eine noch größere Hochfeldverschiebung der Signale der intraannularen Protonen erwarten; durch Rotation der *tert*-Butylgruppe ergibt sich allerdings eine gemittelte Verschiebung von δ = 0.78, also eine verglichen mit der entsprechend extraannular substituierten Verbindung **3b** (R = *tert*-Butyl, δ = 1.27) verhältnismäßig geringe Hochfeldverschiebung.



Eine „abgestufte“ Hochfeldverschiebung der Protonensignale des intraannularen Substituenten zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1h** (R = OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, Abb. 1): Die OCH<sub>2</sub>-Gruppe absorbiert bei δ = 3.68, was gegenüber den offenkettigen Vorstufen **10** und **11**

Abb. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektrum von **1h** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

eine Verschiebung um etwa  $-0.8$  ppm bedeutet (Tab. 2). Die Signale der Protonen  $\text{H}_a$  und  $\text{H}_c$  der Doppelbindung werden um  $0.6$  ppm hochfeldverschoben, während diese Verschiebung bei  $\text{H}_b$  lediglich  $0.3$  ppm beträgt.

Studien an Stuart-Briegleb-Kalottenmodellen ließen für die intraannular *tert*-Butyl-substituierte Verbindung **1i** vermuten, daß es

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen der Signale der Allylgruppe in **1h**, **6h** und **10** ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ )

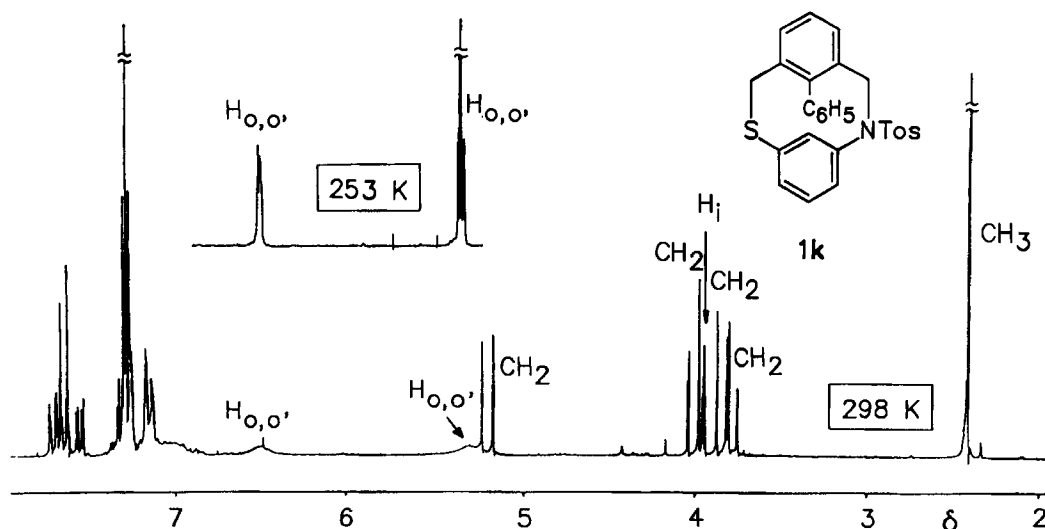
Nr.	$\text{CH}_2$	$\text{H}_a$	$\text{H}_b$	$\text{H}_c$
<b>1h</b> <sup>a)</sup>	3.68	5.49	4.97	4.84
<b>6h</b> <sup>b)</sup>	4.61	6.17	5.31	5.47
<b>10</b> <sup>b)</sup>	4.43	6.10	5.27	5.42

a) 200 MHz. — b) 90 MHz.

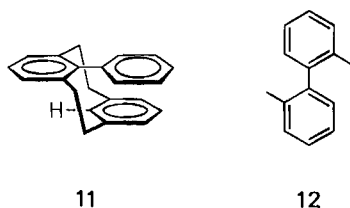
möglich sein könnte, die Rotation der *tert*-Butylgruppe einzufrieren und so die Rotationsbarriere zu bestimmen.  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bei 203 K zeigten zwar eine gewisse Verbreiterung des *tert*-Butyl-Signals, ließen aber noch keine Aufspaltung erkennen. Die Rotationsbarriere dürfte demnach geringer als  $50$  kJ/mol sein.

Eine interessante Moleküldynamik weist das 8-Phenyl-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan (**1k**) auf: Im Kernresonanzspektrum erkennt man bei Raumtemperatur zwei sehr stark verbreiterte Signale bei  $\delta = 5.33$  und  $6.46$  (Abb. 2), die den beiden *o,o'*-Protonen des intraannularen Phenylrings zugeordnet werden können. Die starke Verbreiterung dieser beiden Signale deutet auf eine behinderte Rotation des intraannularen Phenylsubstituenten hin; ein Tieftemperaturspektrum zeigt durch entsprechend scharfe Signale für diese beiden Protonen ein Einfrieren der Rotation an.

Durch Hochtemperaturmessungen konnte die Koaleszenztemperatur von **1k** zu  $320$  K bestimmt werden. Unter Einbeziehung des Verschiebungsunterschiedes  $\Delta\nu$  der *o,o'*-Protonen bei tiefen

Abb. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1k** (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Temperaturen läßt sich die Geschwindigkeitskonstante am Koaleszenzpunkt näherungsweise zu  $k_c \approx 222 \text{ s}^{-1}$  bestimmen<sup>7</sup>; damit erhält man unter Benutzung der Eyring-Gleichung die Rotationsbarriere zu 64 kJ/mol. Dieser Wert liegt zwischen den für **11** (43.5 kJ/mol)<sup>8</sup> und 2,2'-Dimethylbiphenyl (**12**)<sup>9</sup> erhaltenen (78.5 kJ/mol).



### 3. Enantiomerentrennungen

Die Enantiomerentrennungen der Phane **1–5** erfolgten mittels HPLC an chiralen stationären Phasen, bei **1c, d, f, g, k** unter Zuhilfenahme eines Durchflußpolarimeters. Bis auf 8-Cyan-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan-1,1-dioxid (**5b**) konnten alle neuen Cyclophane **1–5** an (+)-Poly(triphenylmethylmethacrylat) [(+)-PTrMA]<sup>10</sup> getrennt bzw. enantiomer angereichert werden. **5b** zeigte auch an Cellulosetris(3,5-dimethylphenyl)carbammat<sup>11</sup> und mikrokristalliner Triacetylcellulose (TAC)<sup>12</sup> keine Enantiomerentrennung; dagegen konnte eine analytische Trennung an  $\beta$ -Cyclodextrin<sup>13</sup> erzielt werden, die allerdings zu einer präparativen Enantiomerentrennung nicht ausreichte. Trennversuche von **1e**, **2** und **4** an mikrokristalliner Triacetylcellulose mit Ethanol als Eluent ergaben geringe Enantiomerenanreicherungen; in keinem Fall konnte allerdings eine Aufspaltung des Signals des UV-Detektors beobachtet werden. Dies bestätigt zum einen den vielfach beschriebenen<sup>2a, b, 12</sup> Befund, daß TAC in der Lage ist, die meisten Racemate chiral zu erkennen, zeigt aber beim Vergleich mit den Trennungen an (+)-PTrMA, daß diese stationäre chirale Phase TAC in den meisten Fällen weit überlegen ist.

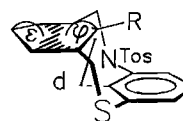
### 4. Interkonversions-Barrieren

Diese Experimente wurden an den intraannular substituierten Cyclophanen **1b, c, h–k**, am Pyridiniophan **2**, am *N*-Oxid **4**, an den extraannular substituierten Cyclophanen **3a** und **3b** sowie am Sulfon **5a** durchgeführt. Die Bestimmung der Interkonversions-Barrieren erfolgte nach der Drehwert-Methode; die Untersuchung der Proben auf eventuelle Zersetzungsprodukte erfolgte mittels DC bzw. HPLC. Für die intraannular substituierten Cyclophane wurde erwartungsgemäß keine Racemisierung gefunden, bei höheren Temperaturen ( $\geq 150^\circ\text{C}$ ) wurde allmähliche Zersetzung beobachtet. Verglichen mit der unsubstituierten Stammverbindung **1a**<sup>2a</sup> findet man für das Pyridinophan **2** mit 110.3 kJ/mol ( $T = 346 \text{ K}$ ) wegen des geringeren Raumbedarfs des freien Elektronenpaares am Stickstoff<sup>6</sup> eine erheblich niedrigere Energiebarriere für den Interkonversionsvorgang als bei **1a** [ $\Delta G^\ddagger = 130.5 \text{ kJ/mol}$  ( $T = 396.5 \text{ K}$ )]. Bei  $120^\circ\text{C}$  wurde für **2** innerhalb weniger Minuten vollständige Racemisierung beobachtet. Das *N*-Oxid **4** zeigte bis  $120^\circ\text{C}$  keinerlei Drehwertabnahme, bei höheren Temperaturen erfolgte eine – verglichen mit den untersuchten Cyclophanen

**1** – raschere Zersetzung, was u.U. auf eine Abgabe des Sauerstoffatoms an das Lösungsmittel zurückzuführen ist. Für **3a** wurde die Barriere für den Interkonversionsvorgang zu 129.6 kJ/mol gefunden, für **3b** zu 131.2 kJ/mol ( $T = 393 \text{ K}$ ). Die Barriere für die gegenseitige Umwandlung der Enantiomere ineinander stimmt also bei extraannularer Substitution innerhalb der Fehlergrenzen mit der der unsubstituierten Stammverbindung **1a** überein. Auswirkungen des Substituenten auf den Umwandlungsvorgang, wie sie etwa bei [n]Metacyclophanen, bei denen die Barriere für den Inversionsvorgang mit zunehmendem +I-Effekt und zunehmender Größe des extraannularen Substituenten ansteigt, gefunden wurden, lassen sich hier nicht erkennen<sup>14</sup>.

### 5. Struktur – Chiroptik-Beziehungen

Das Einführen eines Substituenten in das Zehnringinnere eines helical-chiralen [2.2]Metacyclophangerüsts führt zu einer deutlichen Erhöhung der Spannung im Molekül, was sich – wie Röntgenkristallstrukturuntersuchungen an **1c, d, f** ergaben<sup>15</sup> – in einer beträchtlichen Aufweitung des intraannularen C–C-Abstandes  $d$  und gleichzeitig in einer mit zunehmender Größe des Substituenten steigenden wannenförmigen Deformation der Benzolringe des Phangerüsts äußert (Tab. 3). Von den Helicitätswinkeln  $\alpha$ – $\delta$ , welche die helicale Deformation des Phangerüsts wiedergeben (zur Definition vgl. Lit.<sup>2a</sup>), steigen besonders der Winkel  $\alpha$ , der die „Ausweichbewegung“ der gegenüberliegenden Aromaten beschreibt, und der Twistwinkel  $\delta$  stark mit zunehmendem Raumbedarf des intraannularen Substituenten an; die übrigen Winkel zeigen nur geringe Änderungen.



Tab. 3. Röntgen-Kristallstrukturdaten von **1a, c, d, f**<sup>15</sup>

	<b>1a</b> (H)	<b>1c</b> (OCH <sub>3</sub> )	<b>1d</b> (SCH <sub>3</sub> )	<b>1f</b> (CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
$d$ [ppm]	257	268	268	272
$\epsilon$ [°]	–	4.7	4.5	6.3
$\psi$ [°]	–	10.0	12.5	12.0
$\alpha$ [°]	2.4	5.5	10.2	15.7
$\beta$ [°]	4.9	4.0	3.6	4.9
$\gamma$ [°]	6.9	6.8	3.6	3.6
$\delta$ [°]	5.42	5.8	17.7	15.1

Die CD-Spektren der intraannular substituierten Phane **1b–k** (Abb. 3–7, Tab. 4) zeigen wie das des unsubstituierten Cyclophans **1a** einen intensiven kurzwelligen Cotton-Effekt, der im Vergleich zu **1a** geringfügig bathochrom verschoben ist, wobei die Verschiebung mit zunehmender effektiver Raumbeanspruchung des Substituenten ansteigt (OCH<sub>3</sub> < CH<sub>3</sub>  $\approx$  OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> < CN < SCH<sub>3</sub>  $\approx$  CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>  $\approx$  SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> < Bu < Ph). Zusätzlich weisen die CD-Spektren von **1b–k** einen oder mehrere längerwellige Cotton-Effekte auf, die bei **1a** nicht vorhanden sind. Das

Auftreten dieser längerwelligen Cotton-Effekte dürfte auf die durch den intraannularen Substituenten bewirkte Symmetrierniedrigung zurückzuführen sein, die dazu führt, daß das Übergangsdipolmoment für diese verbotenen Übergänge größer wird.

Tab. 4. CD-Daten der Cyclophane **1c, e, f, h** (in Dioxan)

Nr. R	$\Delta\epsilon$ ( $\lambda$ ) [nm]
(+)- <b>1c</b> OCH <sub>3</sub>	+72.4 (225), +80.4 (227), +47.4 (235), +20.1 (240), +6.3 (245), +2.0 (250), 0 (255), -2.5 (260), -4.2 (265), -6.0 (270), -6.5 (276), -5.8 (280), -5.1 (285), -4.0 (291), -3.5 (295), -1.2 (300), -0.4 (305), 0 (310)
(+)- <b>1e</b> CN	+9.9 (225), +10.1 (229), +6.0 (235), +4.7 (240), +3.7 (245), +2.9 (250), 0 (257), -1.0 (260), -1.9 (266), -1.8 (270), -1.3 (275), -0.9 (280), -0.9 (288), -1.0 (293), -1.0 (298), -1.0 (300), -1.0 (305), -0.9 (310), -0.4 (315), 0 (320)
(+)- <b>1f</b> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	+16.9 (225), +23.5 (232), +16.6 (240), +12.7 (245), +7.5 (250), 0 (257), -2.1 (260), -3.9 (265), -4.4 (270), -4.1 (275), -3.5 (280), -3.2 (285), -3.2 (300), -2.8 (305), -2.3 (310), -1.6 (315), -1.0 (320), -0.4 (325), 0 (325)
(+)- <b>1h</b> OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	+92.4 (225), +102.1 (228), +65.0 (235), +22.2 (240), +5.7 (245), +1.9 (250), 0 (254), -2.8 (260), -4.6 (265), -5.7 (270), -6.0 (275), -5.0 (285), -3.9 (293), -1.2, (300), -0.3 (305), 0 (310)

Eine Besonderheit zeigt das CD-Spektrum der Verbindung **1k** (R = Phenyl) (Abb. 3): Bei Abkühlung auf  $-30^\circ\text{C}$  tritt nahezu eine Intensitätsverdopplung des Cotton-Effekts bei 265 nm auf, die durch ein Einfrieren der Phenylrotation und dadurch zunehmende Konjugationseffekte am Biphenylsystem in **1k** verursacht sein dürfte.

Besonders deutlich wird der Einfluß des intraannularen Substituenten beim Vergleich mit den CD-Spektren der extraannular substituierten Phane **3a** (R = CH<sub>3</sub>) und **3b** (R = Bu) (Abb. 4, 5): Die beiden methylsubstituierten Verbindungen unterscheiden sich zum einen durch die Lage des Maximums des kurzwelligen Übergangs (<225 nm für **3a**, 228 nm für **1b**), zum anderen durch die Intensität des längerwelligen Cotton-Effekts, die bei intraannularer Substitution erheblich erhöht wird. Noch augenfälliger ist der Unterschied zwischen den CD-Spektren der intra- bzw. extraannular substituierten Phane **1i** und **3b**: Hier verschiebt sich das kurzwellige Extremum von 226 nm (**3b**) nach 233 nm (**1i**), wobei gleichzeitig eine starke Intensitätsabnahme dieses Cotton-Effekts zu verzeichnen ist. Der langwellige Cotton-Effekt zeigt auch hier bei intraannularer Substitution eine erhebliche Intensitätszunahme.

Der Vergleich der CD-Spektren des Sulfids **1d** (R = SCH<sub>3</sub>) mit demjenigen des Sulfons **1g** (R = SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) (Abb. 6) ergibt nur einen

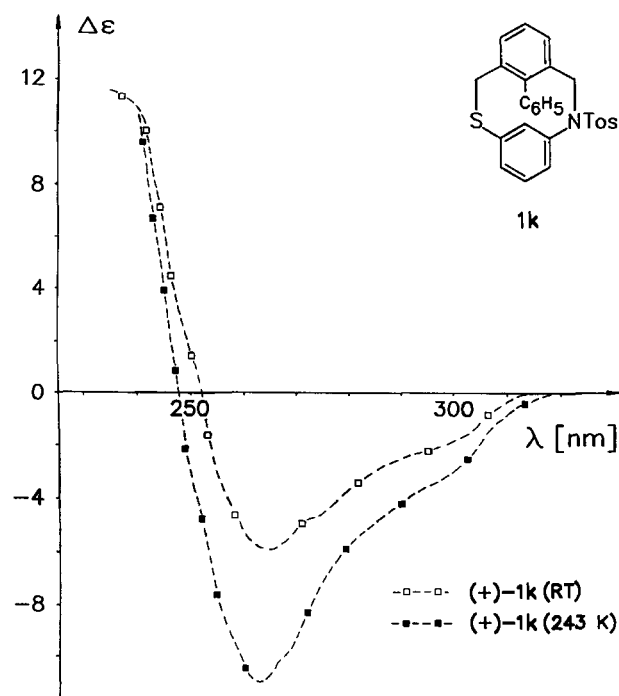


Abb. 3. CD-Spektren von (+)-**1k** (in Methanol;  $\Delta\epsilon$  in  $\text{cm}^2/\text{mol}$ ; RT = Raumtemp.)

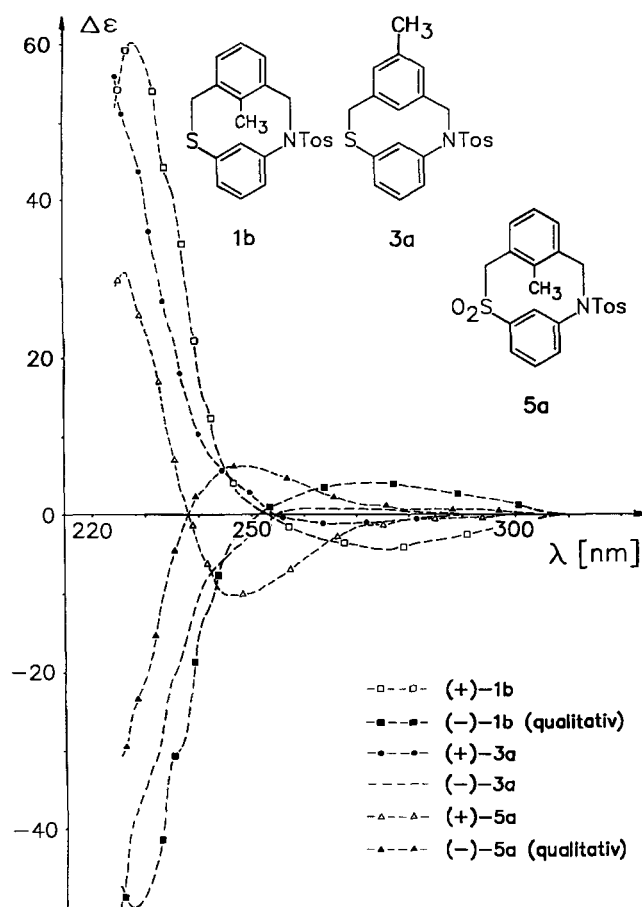


Abb. 4. CD-Spektren der methylsubstituierten Phane **1b**, **3a** und **5a** (in Dioxan;  $\Delta\epsilon$  in  $\text{cm}^2/\text{mol}$ )

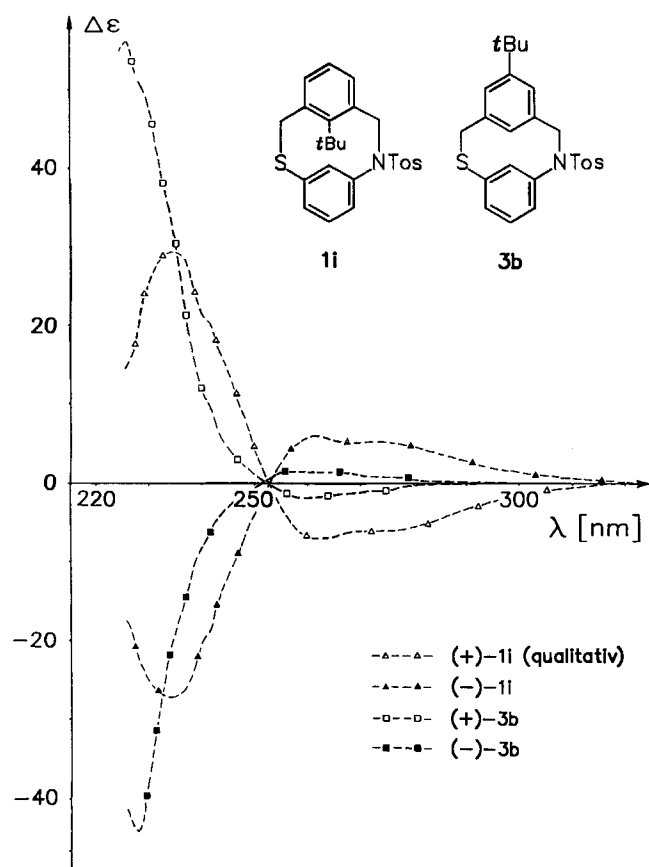


Abb. 5. CD-Spektren der *tert*-butylsubstituierten Phane **1i** und **3b** (in Dioxan;  $\Delta\epsilon$  in  $\text{cm}^2/\text{mol}$ )

geringen Einfluß der veränderten Oxidationsstufe des Schwefelatoms auf das Spektrum: Die Lage der Extrema bleibt nahezu unverändert, beim Übergang vom Sulfid **1d** zum Sulfon **1g** beobachtet man lediglich eine Verringerung der Intensität des langwelligeren Cotton-Effekts und eine geringe Verschiebung des Nulldurchgangs der Kurven zu kleineren Wellenlängen hin. Aufschlußreicher ist der Vergleich der beiden intraannular methylsubstituierten Phane **1b** und **5a** (Abb. 4), die sich bezüglich ihrer CD-Spektren drastisch unterscheiden: Während das Spektrum von (+)-**1b** ein Maximum bei 228 nm ( $\Delta\epsilon = 60.6$ ) und ein Minimum bei 276 nm ( $\Delta\epsilon = -4.7$ ) sowie einen Nulldurchgang bei 253 nm aufweist, zeigt (+)-**5a** ein kurzwelliges Maximum bei 226 nm ( $\Delta\epsilon = 31.0$ ), ein stark ausgeprägtes Minimum bei 247 nm ( $\Delta\epsilon = -10.3$ ) sowie ein weiteres Minimum bei 266 nm ( $\Delta\epsilon = -3.1$ ) mit Nulldurchgang bei 238 nm. Die wesentliche Veränderung im Spektrum besteht demnach in dem zusätzlichen Cotton-Effekt bei 247 nm, der allerdings nicht auf die veränderte Oxidationsstufe des Schwefelatoms zurückzuführen sein dürfte, sondern auf die durch die Sulfongruppe beeinflusste Geometrie der Helix (veränderte Bindungslängen C–S). Wäre die Sulfongruppe als Chromophor entscheidend, so sollte auch das CD-Spektrum von **1g** ( $R = \text{SO}_2\text{CH}_3$ ) einen Cotton-Effekt bei dieser Wellenlänge aufweisen.

Beim Vergleich der CD-Spektren des Pyridinophans **2** und des *N*-Oxids **4** (Abb. 7) fällt zunächst der starke Cotton-Effekt bei 289 bzw. 293 nm auf, der bei **2** auf den  $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Pyridinchromophors, bei **4** dagegen auf die N–O-Gruppierung zurückzuführen ist. Der bei **4** gegenüber **2** im Wellenlängenbereich um 250 nm veränderte Kur-

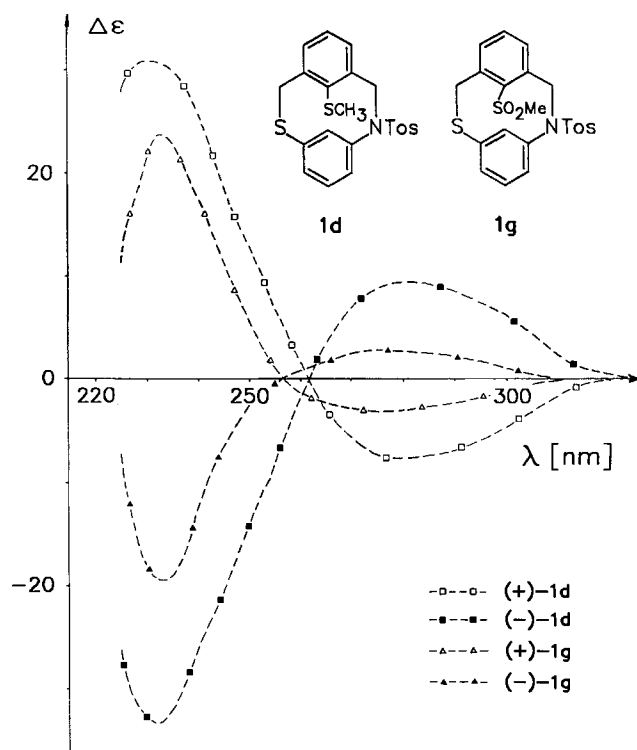


Abb. 6. CD-Spektren von **1d** und **1g** (in Dioxan;  $\Delta\epsilon$  in  $\text{cm}^2/\text{mol}$ )

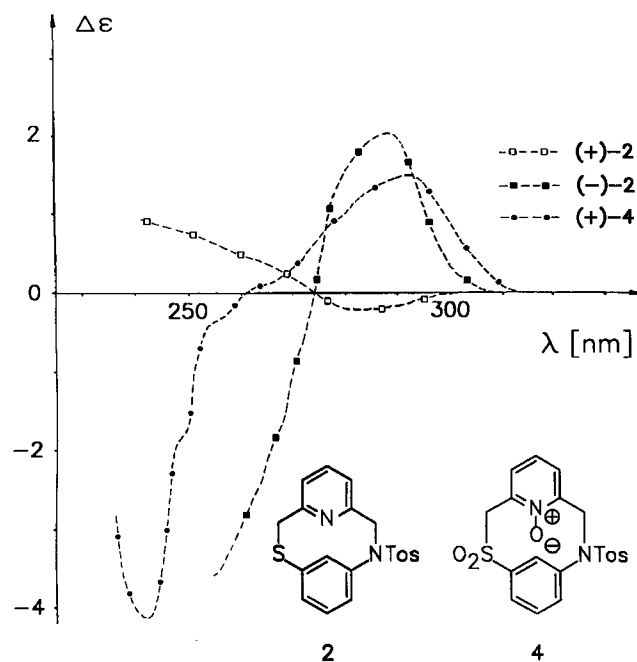


Abb. 7. CD-Spektren des Pyridinophans **2** und des *N*-Oxids **4** (in Dioxan;  $\Delta\epsilon$  in  $\text{cm}^2/\text{mol}$ )

venverlauf ist wie bei **5a** vermutlich auf den Einfluß der  $\text{SO}_2$ -Gruppierung zurückzuführen, der zu einer teilweisen Kompensation des Extremums bei 255 nm führt.

Da die absolute Konfiguration des methylthiosubstituierten Phans **1d** durch anomale Röntgenbeugung zu *P* für das (+)<sub>365</sub>-Enantiomer ermittelt werden konnte<sup>15b</sup>), ist es nunmehr möglich, durch Vergleich der CD-Spektren den (+)-Enantiomeren von **1**, **3** und **5** aufgrund der gemeinsa-

men Cotton-Effekte bei ca. 230 nm ebenfalls die *P*-Helicität zuzuordnen. Diese Zuordnung steht für die unsubstituierte Stammverbindung **1a** im Widerspruch zu einer früher<sup>2a)</sup> von uns postulierten *M*-Helicität von (+)-**1a**, die aufgrund von CD-Vergleichen mit Cyclophanen bekannter absoluter Konfiguration getroffen wurde. Da **1a** und **1d** ein identisches Grundgerüst aufweisen, erscheint die heutige Zuordnung fundierter.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des SFB 334. Unser Dank gilt ferner den Herren Prof. K.-H. Büchel (Bayer AG) und Prof. Y. Okamoto (Osaka, Japan), die (+)-PTrMA und Cellulose-tris(3,5-dimethylphenyl)carbamate zur Verfügung stellten, Frau Dr. J. Peter-Katalinić und Herrn Dr. G. Eckhardt für FAB-Massenspektren, Herrn C. Schmidt und Frau I. Casser für <sup>1</sup>H-NMR-Messungen sowie Herrn E. Gessi für die Aufnahme der CD-Spektren.

## Experimenteller Teil

**Geräte:** <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WH 90 (90 MHz), WH-200 (200 MHz) und WH-400 (400 MHz). – <sup>13</sup>C-NMR: WH-200 (50.32 MHz). – Schmp.: Kofler-Mikroskop-Heiztisch. – IR: Unicam SP-1100. – UV: Varian Cary 17. – CD: CNRS-Roussel-Jouan-Dichrograph III. – MS: MS-30 und MS-50 A.E.I., FAB-MS: VG Analytical ZAB HF. – Polarimeter: 241 LC (Perkin-Elmer); die Bestimmung der Drehwerte erfolgte bei 22°C. – Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien, Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck). – Säulenchromatographie: Flash-Kieselgel (32–63 µm). – HPLC: analytisch: Pumpe Model M-6000 A, Detektor Model 440 (Fa. Waters); präparativ: Pumpe Model 510, Detektor Lambda-Max Model 481 (Fa. Waters) sowie HPLC-Pumpe M 305, Holochrome-Detektor (Fa. Gilson). – HPLC-Säulen: Lichrosorb RP-18 (250 × 10 mm, 5 µm), (+)-PTrMA (aufgezogen auf Kieselgel 15–20 µm, 250 × 4.6 und 250 × 9.6 mm), Cyclobond (β-Cyclodextrin auf Kieselgel, 250 × 10 mm), Triacetylcellulose (mikrokristallin, 250 × 10 mm, 10 µm).

**[2,6-Bis(hydroxymethyl)phenyl]allylether (10):** Zu 8.20 g (53.2 mmol) 2,6-Bis(hydroxymethyl)phenol<sup>16)</sup> in 50 ml absol. Ethanol gibt man unter Schutzgas 6.44 g (53.2 mmol) frisch destilliertes Allylbromid und 3.00 g KOH-Pulver. Man erhitzt 1.5 h unter Rückfluß, filtriert ausgefallenes KBr ab und engt i. Vak. zur Trockne ein. Die weitere Reinigung erfolgt durch Chromatographie an Kieselgel (40–63 µm) mit Dichlormethan/Methanol (10:1) als Eluent. *R<sub>f</sub>* 0.36 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol 10:1). Ausb. 5.3 g (51%), Schmp. 70–72°C (CHCl<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 194.0968 [M<sup>+</sup>] (7), ber. 194.0943. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>int</sub>): δ = 2.0 (s, 2H, OH), 4.43 (dt, <sup>3</sup>*J* = 5.4, <sup>4</sup>*J*<sub>cis</sub> = <sup>4</sup>*J*<sub>trans</sub> = 1.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 4.7 (s, 4H, CH<sub>2</sub>OH), 5.27 (ddt, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 10.2, <sup>4</sup>*J* = 1.4, <sup>2</sup>*J* = 1 Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 5.42 (ddt, <sup>3</sup>*J*<sub>trans</sub> = 17.2, <sup>4</sup>*J* = 1.4, <sup>2</sup>*J* = 1.0 Hz, 1H, H<sub>c</sub>), 6.10 (ddt, <sup>3</sup>*J*<sub>trans</sub> = 17.2, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 10.2, <sup>3</sup>*J*<sub>9,10</sub> = 5.4 Hz, 1H, H<sub>a</sub>), 7.0–7.4 (m, 3H, Ar-H). – IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]:  $\tilde{\nu}$  = 3450 (OH), 1210 (Ar–O–R), 1080 (CH<sub>2</sub>OH), 795 (1,2,3-Trisubstitution).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (194.2) Ber. C 68.02 H 7.27 Gef. C 67.86 H 7.41

**[2,6-Bis(bromomethyl)phenyl]allylether (6h):** 3.14 g (16.2 mmol) **10** in 120 ml trockenem Toluol werden bei Raumtemp. langsam mit einer Lösung von 1.76 ml (4.93 g, 18.2 mmol) Phosphor(III)-bromid in 20 ml Toluol versetzt. Man rührt 24 h bei Raumtemp., gibt 12 ml Wasser hinzu und rührt weitere 30 min. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird in Chloroform aufgenommen, zweimal mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Man engt zur Trockne ein, kristallisiert aus CCl<sub>4</sub> um und reinigt durch Sublimation. *R<sub>f</sub>* 0.81 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), Ausb. 3.30 g (63%), Schmp. 45–50°C. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 239/

241 [M – Br] (3), 198/200 [M – Br, – CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>] (12), 159 [M – Br, – HBr] (10), 119 [198/200 – Br] (100), 91 [M – 2 Br, – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O] (37), 41 [CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub><sup>+</sup>] (30). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS<sub>int</sub>): δ = 4.52 (s, 4H, CH<sub>2</sub>Br), 4.61 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>9,10</sub> = 5.4, <sup>4</sup>*J*<sub>cis</sub> = <sup>4</sup>*J*<sub>trans</sub> = 1.4 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH), 5.31 (ddt, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 10.1, <sup>2</sup>*J* = 1.8, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz, 1H, H<sub>b</sub>), 5.47 (ddt, <sup>3</sup>*J*<sub>trans</sub> = 17.4, <sup>2</sup>*J* = 1.8, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz, 1H, H<sub>c</sub>), 6.17 (ddt, <sup>3</sup>*J*<sub>trans</sub> = 17.4, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 10.1, <sup>3</sup>*J*<sub>9,10</sub> = 5.4 Hz, 1H, H<sub>a</sub>), 7.0–7.44 (m, 3H, Ar-H). – IR (KBr) [cm<sup>-1</sup>]:  $\tilde{\nu}$  = 1240 (Ar–O–R), 995 (C–Br), 770 (1,2,3-Trisubstitution).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O (320.0) Ber. C 41.28 H 3.78 Gef. C 41.46 H 3.82

**Allgemeines Verfahren zur Darstellung der [2.2]Metacyclophane 1b–h, k, 2, 3:** In einer 2C-VP-Apparatur<sup>17)</sup> werden unter Schutzgas zu 2.5 l siedendem Acetonitril (bei **3**: 800 ml) simultan Lösungen des Dibromids **6, 8** bzw. **9** in 250 ml Acetonitril sowie 3-Mercapto-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)anilin (**7**) und der doppelten molaren Menge Caesiumhydroxid in 250 ml Ethanol/Wasser (49:1) getropft. Nach beendeter Zugabe wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach Einengen über Kieselgel chromatographiert.

**8-Methyl-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan (1b):** Aus 1.37 g (5.00 mmol) **6b**<sup>18)</sup> und 1.40 g (5.00 mmol) **7**; Zugabedauer 10 h. Farblose Kristalle, Ausb. 530 mg (27%), *R<sub>f</sub>* 0.43 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), Schmp. 152–154°C (Methanol). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 395.1026 [M<sup>+</sup>] (2), ber. 395.1014. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 0.64 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3H, Tosyl-CH<sub>3</sub>), 3.72 (d, 1H, <sup>2</sup>*J* = 12.3 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.96 (d, 1H, <sup>2</sup>*J* = 12.3 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.13 (t, 1H, H<sub>b</sub>), 4.23 (d, 1H, <sup>2</sup>*J* = 13.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.11 (d, 1H, <sup>2</sup>*J* = 13.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.00–7.66 (m, 10H, Ar-H). – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 210 nm (4.509), 265 (3.563), 276 (3.35), 289 (3.165), 326 (2.438). – Enantiomerentrennung [(+)-PTrMA, 250 × 4.6 mm, *n*-Hexan/2-Propanol (9:1), 0.7 ml/min, 25 bar]: (+)-**1b**: 14.7 min (ee 68%); (–)-**1b**: 16.8 min (ee 77%); (+)-**1b**: [α]<sub>D</sub> = +166, [α]<sub>578</sub> = +175, [α]<sub>546</sub> = +202, [α]<sub>436</sub> = +370, [α]<sub>365</sub> = +628 (c = 0.48, Dioxan); (–)-**1b**: [α]<sub>D</sub> = –97, [α]<sub>578</sub> = –97, [α]<sub>546</sub> = –110, [α]<sub>436</sub> = –205, [α]<sub>365</sub> = –351 (c = 0.052, Dioxan).

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (395.5) Ber. C 66.81 H 5.35 N 3.54

Gef. C 66.61 H 5.09 N 3.34

**8-Methoxy-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan (1c):** Aus 1.47 g (5.00 mmol) **6c**<sup>19)</sup> und 1.40 g (5.00 mmol) **7**; Zugabedauer 10 h. Farblose Kristalle, Ausb. 423 mg (21%), *R<sub>f</sub>* 0.35 [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol (20:1)], Schmp. 156°C (Ethanol/CHCl<sub>3</sub> 3:1). – MS (70 eV): *m/z* (%) = 411.0963 [M<sup>+</sup>] (0.03), ber. 411.0963. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.41 (s, 3H, Tosyl-CH<sub>3</sub>), 3.05 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.55 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 11.8 Hz), 3.87 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 11.8 Hz), 4.20 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 12.8 Hz), 4.54 (m, 1H, H<sub>b</sub>), 5.04 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>*J* = 12.8 Hz), 7.05–7.70 (m, 10H, Ar-H). – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 195 nm (4.768), 226 (4.571), 235 (4.454), 276 (3.595), 290 (3.517), 325 (3.382). – Enantiomerentrennung [(+)-PTrMA, 250 × 9.6 mm, *n*-Hexan/2-Propanol (4:1), 1.5 ml/min, 76 bar]: (+)-**1c**: 13.5 min; (–)-**1c**: 16.5 min; der Enantiomerenüberschuß konnte nicht bestimmt werden; (+)-**1c**: [α]<sub>578</sub> = +219, [α]<sub>546</sub> = +253, [α]<sub>436</sub> = +472, [α]<sub>365</sub> = +822, [α]<sub>302</sub> = +1024 (c = 0.044, *n*-Butanol); (–)-**1c**: [α]<sub>578</sub> = –86, [α]<sub>546</sub> = –100, [α]<sub>436</sub> = –183, [α]<sub>365</sub> = –321, [α]<sub>302</sub> = –345 (c = 0.029, *n*-Butanol).

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (411.1) Ber. C 64.20 H 5.14 N 3.40

Gef. C 64.18 H 5.09 N 3.51

**8-(Methylthio)-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan (1d):** Aus 1.55 g (5.00 mmol) **6d**<sup>20)</sup> und 1.40 g (5.00 mmol) **7**; Zugabedauer 10 h. Ausb. 474 mg (22%), *R<sub>f</sub>* 0.32 [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol

(20:1)], Schmp. 161–162°C (Methanol). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 427.0742 [ $M^{\oplus}$ ] (0.02), ber. 427.0735. –  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.73 (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), 2.43 (s, 3H,  $\text{Tosyl-CH}_3$ ), 3.71 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J$  = 11.5 Hz), 4.23 (m, 1H,  $\text{H}_i$ ), 4.58 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J$  = 11.5 Hz), 4.79 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J$  = 13.0 Hz), 5.23 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J$  = 13.0 Hz), 7.23–7.68 (m, 10H, Ar-H). – UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 207 nm (4.606), 231 (4.325), 278 (3.584), 287 (3.459). – Enantiomerentrennung [(+)-PTrMA (250  $\times$  9.6 mm, *n*-Hexan/2-Propanol (4:1), 1.5 ml/min, 76 bar): (+)-**1d**: 22.5 min; (–)-**1d**: 16.0 min; (+)-**1d**: [ $\alpha$ ]<sub>578</sub> = +90, [ $\alpha$ ]<sub>546</sub> = +103, [ $\alpha$ ]<sub>436</sub> = +174, [ $\alpha$ ]<sub>365</sub> = +213, [ $\alpha$ ]<sub>302</sub> = –27 ( $c$  = 0.047, *n*-Butanol); (–)-**1d**: [ $\alpha$ ]<sub>578</sub> = –71, [ $\alpha$ ]<sub>546</sub> = –82, [ $\alpha$ ]<sub>436</sub> = –150, [ $\alpha$ ]<sub>365</sub> = –245, [ $\alpha$ ]<sub>302</sub> = +124 ( $c$  = 0.071, *n*-Butanol); der Enantiomerenüberschuß konnte nicht bestimmt werden.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{S}_3$  (427.6) Ber. C 60.13 H 4.58 N 3.05<sup>21</sup>  
Gef. C 60.20 H 4.80 N 3.03

8-Cyan-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan (**1e**): Aus 1.44 g (5.00 mmol) **6e**<sup>22</sup> und 1.40 g (5.00 mmol) **7**; Zugabedauer 14 h. Ausb. 95 mg (4.7%),  $R_f$  0.23 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), Schmp. 205–206°C (Methanol). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 406.0781 [ $M^{\oplus}$ ] (26), ber. 406.0810. –  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 2.43 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.93 (d,  $^2J$  = 12.2 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.05 (d,  $^2J$  = 12.2 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.28 (d,  $^2J$  = 13.5 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.38 (t, 1H,  $\text{H}_i$ ), 5.41 (d,  $^2J$  = 13.5 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 7.2–7.75 (m, 10H, Ar-H). – UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 220 nm (4.420), 232 (4.293), 300 (3.239). – Enantiomerentrennung [(+)-PTrMA, 250  $\times$  4.6 mm, *n*-Hexan/2-Propanol (19:1), 0.5 ml/min, 16 bar]: (+)-**1e**: 23.2 min (ee 41%); (–)-**1e**: 21.5 min (ee 50%); (+)-**1e**: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +23, [ $\alpha$ ]<sub>578</sub> = +24, [ $\alpha$ ]<sub>546</sub> = +25, [ $\alpha$ ]<sub>436</sub> = +31, [ $\alpha$ ]<sub>365</sub> = +20 ( $c$  = 0.087, Dioxan); (–)-**1e**: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = –24, [ $\alpha$ ]<sub>578</sub> = –26, [ $\alpha$ ]<sub>546</sub> = –27, [ $\alpha$ ]<sub>436</sub> = –39, [ $\alpha$ ]<sub>365</sub> = –21 ( $c$  = 0.14, Dioxan).

8-(Methoxycarbonyl)-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan (**1f**): Aus 1.61 g (5.00 mmol) **6f**<sup>20</sup> und 1.40 g (5.00 mmol) **7**; Zugabedauer 10 h. Ausb. 120 mg (5.5%),  $R_f$  0.16 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$  (20:1)), Schmp. 154–155°C (Methanol). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 439.0883 [ $M^{\oplus}$ ] (0.24), ber. 439.0912. –  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.44 (s, 3H,  $\text{Tosyl-CH}_3$ ), 3.38 (s, 3H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.76 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J$  = 12 Hz), 4.18 (t, 1H,  $\text{H}_i$ ,  $J_m$  = 1.6 Hz), 4.58 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J$  = 12 Hz), 4.63 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J$  = 13.5 Hz), 5.31 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J$  = 13.5 Hz), 7.12–7.69 (m, 10H, Ar-H). – UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 207 nm (4.607), 233 (4.495), 270 (3.645), 306 (3.190). – Enantiomerentrennung [(+)-PTrMA, 250  $\times$  9.6 mm, *n*-Hexan/2-Propanol (4:1), 1.5 ml/min, 76 bar]: (+)-**1f**: 18.0 min; (–)-**1f**: 23.5 min; (+)-**1f**: [ $\alpha$ ]<sub>578</sub> = +61, [ $\alpha$ ]<sub>546</sub> = +68, [ $\alpha$ ]<sub>436</sub> = +112, [ $\alpha$ ]<sub>365</sub> = +109, [ $\alpha$ ]<sub>302</sub> = –76 ( $c$  = 0.04, *n*-Butanol); (–)-**1f**: [ $\alpha$ ]<sub>578</sub> = –138, [ $\alpha$ ]<sub>546</sub> = –146, [ $\alpha$ ]<sub>436</sub> = –192, [ $\alpha$ ]<sub>365</sub> = –179, [ $\alpha$ ]<sub>302</sub> = +92 ( $c$  = 0.024, *n*-Butanol); der Enantiomerenüberschuß konnte nicht bestimmt werden.

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}_2$  (439.5) Ber. C 62.85 H 4.82 N 3.19  
Gef. C 62.81 H 4.92 N 3.15

8-(Methylsulfonyl)-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan (**1g**): Aus 1.71 g (5.00 mmol) **6g**<sup>20</sup> und 1.40 g (5.00 mmol) **7**; Zugabedauer 10 h. Die Reinigung von **1g** erfolgte nach grober Vortrennung im Verlauf der Enantiomerentrennung. Ausb. 16.9 mg (0.7%), Schmp. [(+)-**1g**] 117–120°C (Methanol). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 380.0803 [ $M - \text{SO}_2\text{CH}_3$ ] (9.4), ber. 380.0779. – FAB<sup>+</sup>-MS: 460 [ $M\text{H}^{\oplus}$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.43 (s, 3H,  $\text{Tosyl-CH}_3$ ), 3.39 (s, 3H,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ ), 3.77 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J$  = 12.5 Hz), 4.41 (m, 1H,  $\text{H}_i$ ), 4.37 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J$  = 12.5 Hz), 4.56 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J$  = 13.0 Hz), 5.27 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J$  = 13.0 Hz), 7.23–7.61 (m, 10H, Ar-H). – UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 197 nm (4.736), 233 (4.473), 276 (3.559), 325 (3.148). – Enantiomerentrennung [(+)-PTrMA,

250  $\times$  9.6 mm, *n*-Hexan/2-Propanol (4:1), 1.5 ml/min, 76 bar]: (+)-**1g**: 10.0 min; (+)-**1g**: [ $\alpha$ ]<sub>578</sub> = +85, [ $\alpha$ ]<sub>546</sub> = +94, [ $\alpha$ ]<sub>436</sub> = +107, [ $\alpha$ ]<sub>365</sub> = +115, [ $\alpha$ ]<sub>302</sub> = +147 ( $c$  = 0.024, *n*-Butanol); (–)-**1g**: [ $\alpha$ ]<sub>578</sub> = –37, [ $\alpha$ ]<sub>546</sub> = –43, [ $\alpha$ ]<sub>436</sub> = –49, [ $\alpha$ ]<sub>365</sub> = –108, [ $\alpha$ ]<sub>302</sub> = –125 (*n*-Butanol); der Enantiomerenüberschuß konnte nicht bestimmt werden.

8-(2-Propenyloxy)-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan (**1h**): Aus 1.60 g (5.00 mmol) **6h** und 1.40 g (5.00 mmol) **7**; Zugabedauer 10 h. Ausb. 250 mg (11.4%),  $R_f$  0.40 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), Schmp. 120–122°C (Methanol). – MS (40 eV):  $m/z$  (%) = 437.1113 [ $M^{\oplus}$ ] (3), ber. 437.1119. –  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.53 (d,  $^2J$  = 11.6 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 3.68 (dt,  $^3J_{1,18} = 5$ ,  $^4J_{17,19a} = ^4J_{17,19b} = 1.7$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.85 (d,  $^2J$  = 11.6 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.19 (d,  $^2J$  = 12.8 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.56 (t, 1H,  $\text{H}_i$ ), 4.84 (ddt,  $^3J_{\text{trans}} = 17.1$ ,  $^2J_{\text{gem}} = 1.8$ ,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, =  $\text{CH}_2$ ), 4.97 (ddt,  $^3J_{\text{cis}} = 10.6$ ,  $^2J_{\text{gem}} = 1.8$ ,  $^4J = 1.7$  Hz, 1H, =  $\text{CH}_2$ ), 5.03 (d,  $^2J$  = 12.8 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 5.49 (ddt,  $^3J_{\text{trans}} = 17.1$ ,  $^3J_{\text{cis}} = 10.6$ ,  $^3J = 5.0$  Hz, 1H,  $\text{H}_a$ ), 7.05–7.70 (m, 10H, Ar-H). – UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 220 nm (4.546), 240 (4.323), 280 (3.382). – Enantiomerentrennung [(+)-PTrMA, 250  $\times$  4.6 mm, *n*-Hexan/2-Propanol (100:1), 0.9 ml/min, 26 bar]: (+)-**1h**: 7.2 min (ee  $\geq$  99%); (–)-**1h**: 9.4 min (ee 72%); (+)-**1h**: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +125, [ $\alpha$ ]<sub>578</sub> = +127, [ $\alpha$ ]<sub>546</sub> = +147, [ $\alpha$ ]<sub>436</sub> = +275, [ $\alpha$ ]<sub>365</sub> = +473 ( $c$  = 0.099, Dioxan); (–)-**1h**: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = –84, [ $\alpha$ ]<sub>578</sub> = –89, [ $\alpha$ ]<sub>546</sub> = –103, [ $\alpha$ ]<sub>436</sub> = –190, [ $\alpha$ ]<sub>365</sub> = –317 ( $c$  = 0.088, Dioxan).

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}_2$  (437.6) Ber. C 65.88 H 5.30 N 3.20  
Gef. C 65.64 H 5.32 N 3.33

8-*tert*-Butyl-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan (**1i**): 1.53 g (4.78 mmol) **6i**<sup>23</sup> und 1.32 g (4.78 mmol) **7** in 500 ml Acetonitril werden unter Schutzgas in einer 1C-VP-Apparatur innerhalb 80 h zu einer siedenden Lösung von 3.60 g (11.0 mmol)  $\text{CS}_2\text{CO}_3$  in 2 l Acetonitril getropft. Anschließend wird 5 h unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Man filtriert und engt erneut ein. Das verbleibende schwarze Öl wird durch Chromatographie an Kieselgel (40–63  $\mu\text{m}$ ) mit Dichlormethan als Eluent gereinigt. Farblose Kristalle, Ausb. 54 mg (2.6%),  $R_f$  0.29 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), Schmp. 166°C (Methanol). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 380 [ $M - \text{C}_4\text{H}_9$ ] (2). – FAB<sup>+</sup>-MS: 437 [ $M^{\oplus}$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 0.78 (s, 9H, *tert*-Butyl), 2.48 (s, 3H,  $\text{Tosyl-CH}_3$ ), 3.79 (ddd,  $^4J_{1,16} = 2.1$ ,  $^4J_{12,16} = 1.8$ ,  $^5J_{3,16} = 0.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_i$ ), 3.99 (d,  $^2J$  = 13 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 4.29 (d,  $^2J$  = 13 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 4.46 (d,  $^2J$  = 13.6 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 5.36 (d,  $^2J$  = 13.6 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7.063 (dd,  $^3J_{5,6} = 7.3$ ,  $^3J_{4,5} = 7$  Hz, 1H, 5-H), 7.10 (dd,  $^3J_{5,6} = 7.3$ ,  $^4J_{4,6} = 2$  Hz, 1H, 6-H), 7.18 (ddd,  $^3J_{13,14} = 8$ ,  $^4J_{14,16} = 2.1$ ,  $^4J_{12,14} = 1.3$  Hz, 1H, 14-H), 7.226 (ddd,  $^3J_{13,14} = 8$ ,  $^3J_{12,13} = 7.4$ ,  $^5J_{13,16} = 0.4$  Hz, 1H, 13-H), 7.347 (m, 2H,  $\text{Tosyl-Rest}$ ), 7.43 (dddd,  $^3J_{4,5} = 7$ ,  $^4J_{4,6} = 2$ ,  $^4J = 0.9$  und 0.1 Hz: Kopplungen mit  $\text{CH}_2\text{S}$ , 1H, 4-H), 7.508 (ddd,  $^3J_{12,13} = 7.4$ ,  $^4J_{12,16} = 1.8$ ,  $^4J_{12,14} = 1.3$  Hz, 1H, 12-H), 7.68 (m, 2H,  $\text{Tosyl-Rest}$ ). – UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 220 nm (4.378), 237 (4.216), 258 (3.906), 280 (3.401). – Enantiomerentrennung [(+)-PTrMA, 250  $\times$  4.6 mm, *n*-Hexan/2-Propanol (100:1), 1.0 ml/min, 29 bar]: (+)-**1i**: 8.6 min (ee  $\geq$  99%); (–)-**1i**: 10.0 min (ee 72%); (+)-**1i**: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +120, [ $\alpha$ ]<sub>578</sub> = +128, [ $\alpha$ ]<sub>546</sub> = +147, [ $\alpha$ ]<sub>436</sub> = +247, [ $\alpha$ ]<sub>365</sub> = +343 ( $c$  = 0.113, Dioxan); (–)-**1i**: [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = –64, [ $\alpha$ ]<sub>578</sub> = –69, [ $\alpha$ ]<sub>546</sub> = –82, [ $\alpha$ ]<sub>436</sub> = –141, [ $\alpha$ ]<sub>365</sub> = –200 ( $c$  = 0.102, Dioxan).

8-Phenyl-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan (**1k**): Aus 1.70 g (5.00 mmol) **6k**<sup>20</sup> und 1.40 g (5.00 mmol) **7**; Zugabedauer 10 h. Ausb. 58 mg (2.5%),  $R_f$  0.40 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$  (20:1)), Schmp. 194.5–195°C (Methanol). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 457.1162 [ $M^{\oplus}$ ] (8.3), ber. 457.1170. –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 2.425 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.76 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ,  $^2J$  = 11.6 Hz), 3.823 (d, 1H,



CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 13.6 Hz), 3.933 (t, 1H, H<sub>i</sub>, J<sub>m</sub> = 1.6 Hz), 3.986 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 11.6 Hz), 5.186 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 13.6 Hz), 5.33 (sehr br, 1H, ArH), 6.46 (sehr br, 1H, ArH), 6.95 (sehr br, 1H, ArH), 7.10–7.68 (m, 12H, ArH). – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 198 nm (4.729), 235 (4.226), 265 (4.006), 295 (3.375). – Enantiomerentrennung: (+)-PTrMA [250 × 9.6 mm; n-Hexan/2-Propanol (4:1), 1.5 ml/min; 83 bar]; (+)-**3a**: 12.0 min; (–)-**3a**: 10.0 min; (+)-**1k**: [α]<sub>578</sub> = –54, [α]<sub>546</sub> = –48, [α]<sub>436</sub> = +11, [α]<sub>365</sub> = +290, [α]<sub>302</sub> = +1650 (c = 0.036, n-Butanol); (–)-**1k**: [α]<sub>578</sub> = +15, [α]<sub>546</sub> = +11, [α]<sub>436</sub> = –84, [α]<sub>365</sub> = –331, [α]<sub>302</sub> = –1740 (c = 0.027, n-Butanol); der Enantiomerenüberschub konnte nicht bestimmt werden.

#### Temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Messungen an **1k**

T = 298 K (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.444 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.801 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14 Hz), 3.813 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 11 Hz), 3.887 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 11 Hz), 3.902 (t, 1H, H<sub>i</sub>, J<sub>m</sub> = 1.5 Hz), 5.182 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14 Hz), 5.32 (br, 1H, ArH), 6.48 (br, 1H, ArH), 6.98 (br, 1H, ArH), 7.05–7.68 (m, 12H, ArH). – T = 273 K (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 3.801 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14 Hz), 3.813 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 11 Hz), 3.864 (t, 1H, H<sub>i</sub>, J<sub>m</sub> = 1.5 Hz), 3.990 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 11 Hz), 5.145 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14 Hz), 5.30 (br, 1H, ArH), 6.477 (br, 1H, ArH), 6.951 (br, 1H, ArH), 7.08–7.71 (m, 12H, ArH). – T = 253 K (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 3.769 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14 Hz), 3.800 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 11 Hz), 3.826 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 3.894 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 11 Hz), 5.119 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14 Hz), 5.301 (m, 1H, ArH), 6.477 (m, 1H, ArH), 6.951 (m, 1H, ArH), 7.045–7.70 (m, 12H, ArH). – T = 298 K (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.378 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.711 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 11 Hz), 3.778 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14 Hz), 3.911 (s, 1H, H<sub>i</sub>), 3.987 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 11 Hz), 5.200 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14 Hz), 5.33 (sehr br, 1H, ArH), 6.41 (sehr br, 1H, ArH), 7.04–7.71 (m, 13H, ArH). – T = 320 K (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.378 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.689 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 11 Hz), 3.801 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14 Hz), 3.933 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 11 Hz), 5.244 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14 Hz), 5.889 (sehr br, 2H, ArH), 6.91–7.76 (m, 13H, ArH). – T = 338 K (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.378 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.722 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 11 Hz), 3.789 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14 Hz), 4.001 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 11 Hz), 5.200 (d, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J = 14 Hz), 5.889 (br, 2H, ArH), 6.91–7.76 (m, 13H, ArH).

N-(p-Tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2](1,3)benzeno[2](2,6)pyridinophan (**2**): Aus 1.33 g (5.00 mmol) **8**<sup>24</sup>) und 1.40 g (5.00 mmol) **7**; Zugabedauer 24 h. Ausb. 240 mg (12.5%), R<sub>f</sub> 0.35 [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton (40:1)], Schmp. 188–189 °C (Methanol). – MS (70 eV): m/z (%) = 384.1000 [M + 2 H] (1.9), ber. 384.0966. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 2.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.33 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 12 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.80 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 12.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.88 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 12 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.88 (t, 1H, H<sub>i</sub>), 5.32 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 12.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.10–7.73 (m, 10H, ArH). – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 206 nm (4.537), 233 (4.270), 275 (3.633). – Enantiomerentrennung [(+)-PTrMA (250 × 4.6 mm; Methanol; 0.3 ml/min; 38 bar)]: (+)-**2**: 19.7 min (ee 40%); (–)-**2**: 18.0 min (ee ≥ 99%); (+)-**2**: [α]<sub>D</sub> = +9, [α]<sub>578</sub> = +9, [α]<sub>546</sub> = +10, [α]<sub>436</sub> = +19, [α]<sub>365</sub> = +35 (c = 0.176, Dioxan); (–)-**2**: [α]<sub>D</sub> = –39, [α]<sub>578</sub> = –49, [α]<sub>546</sub> = –53, [α]<sub>436</sub> = –109, [α]<sub>365</sub> = –198 (c = 0.049, Dioxan).

5-Methyl-N-(p-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan (**3a**): Aus 0.56 g (2.00 mmol) **11a**<sup>25</sup>) und 0.56 g (2.00 mmol) **7**; Zugabedauer 7 h. Ausb. 160 mg (20.2%), R<sub>f</sub> 0.30 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), Schmp. 201–203 °C (Methanol). – MS (70 eV): m/z (%) = 395.0996 [M<sup>+</sup>] (18.9), ber. 395.1014. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.25, 2.37 (2 s, 2 × 3H, Tosyl-CH<sub>3</sub>; 5-CH<sub>3</sub>), 3.22 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 12 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.69 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 13.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.80 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 12 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.39 (s, br, 1H, H<sub>i</sub>), 4.61 (t, 1H, H<sub>i</sub>), 5.21 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 13.2 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.88–7.75 (m, 9H, ArH). – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) =

220 nm (4.416), 237 (4.248), 293 (3.592). – Enantiomerentrennung [(+)-PTrMA (250 × 4.6 mm); n-Hexan/2-Propanol (100:1), 0.9 ml/min; 31 bar]; (+)-**3a**: 9.8 min (ee ≥ 99%); (–)-**3a**: 10.9 min (ee ≥ 99%); (+)-**3a**: [α]<sub>D</sub> = +88, [α]<sub>578</sub> = +98, [α]<sub>546</sub> = +108, [α]<sub>436</sub> = +251, [α]<sub>365</sub> = +467 (c = 0.04, Dioxan); (–)-**3a**: [α]<sub>D</sub> = –103, [α]<sub>578</sub> = –105, [α]<sub>546</sub> = –124, [α]<sub>436</sub> = –239, [α]<sub>365</sub> = –447 (c = 0.42, Dioxan).

5-tert-Butyl-N-(p-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan (**3b**): Aus 0.96 g (3.00 mmol) **11b**<sup>26</sup>) und 0.84 g (3.00 mmol) **7**; Zugabedauer 17 h. Ausb. 213 mg (16%), R<sub>f</sub> 0.46 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), Schmp. 152 °C (Methanol). – MS (70 eV): m/z (%) = 437.1473 [M<sup>+</sup>] (6.3), ber. 437.1483. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27 (s, 9H, tert-Butyl), 2.38 (s, 3H, Tosyl-CH<sub>3</sub>), 3.32 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 11.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.81 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 13.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.89 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 11.8 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.47 (t, 1H, H<sub>i</sub>), 4.54 (t, 1H, H<sub>i</sub>), 5.29 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 13.1 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.15–7.70 (m, 9H, ArH). – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 220 nm (4.379), 243 (4.103), 275 (3.385), 292 (3.260). – Enantiomerentrennung [(+)-PTrMA, 250 × 4.6 mm; n-Hexan/2-Propanol (99:1), 0.6 ml/min; 26 bar]: (+)-**3b**: 10.4 min (ee ≥ 99%); (–)-**3b**: 11.6 min (ee 82%); (+)-**3b**: [α]<sub>D</sub> = +216, [α]<sub>578</sub> = +226, [α]<sub>546</sub> = +264, [α]<sub>436</sub> = +507, [α]<sub>365</sub> = +930 (c = 0.085, Dioxan); (–)-**3b**: [α]<sub>D</sub> = –123, [α]<sub>578</sub> = –136, [α]<sub>546</sub> = –155, [α]<sub>436</sub> = –298, [α]<sub>365</sub> = –561 (c = 0.74, Dioxan).

N-(p-Tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2](1,3)benzeno[2](2,6)pyridinophan-1,1,8-trioxid (**4**): Eine Lösung von 178 mg (0.47 mmol) **2** in 12 ml Eisessig wird auf 80 °C erwärmt. Man tropft 1.2 ml 35proz. Wasserstoffperoxid zu und hält 4 h bei 80 °C. Beim Abkühlen fällt das Produkt als feinkristalliner farbloser Feststoff aus. Ausb. 99 mg (48%), R<sub>f</sub> 0.26 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 30:1), Schmp. 260 °C (aus Methanol; Zers.). – MS (70 eV): m/z (%) = 430.0678 [M<sup>+</sup>] (0.2), ber. 430.0657. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.94 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 12.9 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.80 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 13.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.98 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 12.9 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.02 (d, 1H, <sup>2</sup>J = 13.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 5.82 (t, 1H, H<sub>i</sub>), 7.25–7.91 (m, 10H, ArH). – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 220 nm (4.125), 267 (3.572), 290 (3.739), 335 (2.900). – Enantiomerentrennung [(+)-PTrMA, 250 × 4.6 mm; Methanol; 0.5 ml/min; 27 bar]: Nur das (+)-Enantiomer konnte in ausreichender Menge angereichert werden; (–)-**4**: 11.0 min; (+)-**4**: 11.8 min; (+)-**4**: [α]<sub>D</sub> = +2, [α]<sub>578</sub> = +5, [α]<sub>546</sub> = +5, [α]<sub>436</sub> = +16, [α]<sub>365</sub> = +78 (c = 0.056, Dioxan).

8-Methyl-N-(p-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan-1,1-dioxid (**5a**): Eine Lösung von 74 mg (0.19 mmol) **1b** in 9 ml Eisessig wird auf 80 °C erwärmt, mit 0.7 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%) versetzt und 4 h bei dieser Temp. gehalten. Man versetzt mit Wasser, läßt abkühlen und saugt das ausfallende Produkt ab. Ausb. 21 mg (26%), R<sub>f</sub> 0.75 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 10:1), Schmp. 215–217 °C (Methanol). – MS (70 eV): m/z (%) = 427.0982 [M<sup>+</sup>] (9.6), ber. 427.0912. – <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.44 (s, 3H, Tosyl-CH<sub>3</sub>), 4.142 (d, <sup>2</sup>J = 13.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.227 (d, <sup>2</sup>J = 13.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.231 (d, <sup>2</sup>J = 13.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.331 (t, <sup>3</sup>J = 1.85 Hz, 1H, H<sub>i</sub>), 5.149 (d, <sup>2</sup>J = 13.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 7.15–7.92 (m, 10H, ArH). – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 208 nm (4.482), 232 (4.153), 286 (3.260), 326 (2.762). – Enantiomerentrennung [(+)-PTrMA, 250 × 4.6 mm; Methanol; 1 ml/min; 55 bar]: (+)-**5a**: 4.4 min (ee ≥ 99%); (–)-**5a**: 5.4 min (ee ≥ 99%); (+)-**5a**: [α]<sub>D</sub> = +48, [α]<sub>578</sub> = +50, [α]<sub>546</sub> = +53, [α]<sub>436</sub> = +98, [α]<sub>365</sub> = +143 (c = 0.04, Dioxan); (–)-**5a**: [α]<sub>D</sub> = –51, [α]<sub>578</sub> = –53, [α]<sub>546</sub> = –63, [α]<sub>436</sub> = –104, [α]<sub>365</sub> = –152 (c = 0.041, Dioxan).

8-Cyan-N-(p-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan-1,1-dioxid (**5b**): Eine Lösung von 106 mg (0.26 mmol) **1e** in 10 ml Benzol wird mit 50 ml Eisessig und 0.7 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35%) versetzt und

4 h unter Rückfluß gehalten. Die zunächst farblose Lösung verfärbt sich hierbei hellgelb. Man läßt abkühlen und fällt das Produkt mit Hexan und Wasser aus. Ausb. 41 mg (36%),  $R_f$  0.08 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), Schmp. 261 °C (Methanol). — MS (40 eV):  $m/z$  (%) = 438.0707 [ $\text{M}^+$ ] (50), ber. 438.0708. —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.46 (s, 1H,  $\text{CH}_3$ ), 4.24 (d,  $^2J$  = 15.7 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.38 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.77 (t, 1H, H), 5.51 (d,  $^2J$  = 15.7 Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 7.25–8.0 (m, 10H, ArH). — Enantiomertrennung [ $\beta$ -Cyclodextrin, 250  $\times$  10 mm; Methanol; 0.7 ml/min; 39 bar]: Die erreichbare Antrennung ließ sich nicht für eine präparative Trennung nutzen.

#### CAS-Registry-Nummern

(±)-1b: 126694-39-1 / (+)-1b: 126694-54-0 / (-)-1b: 126694-55-1 /  
 (+)-1c: 126694-40-4 / (+)-1c: 126694-56-2 / (-)-1c: 126694-57-3 /  
 (+)-1d: 126694-41-5 / (+)-1d: 126694-58-4 / (-)-1d: 126694-59-5 /  
 (+)-1e: 126694-42-6 / (+)-1e: 126694-60-8 / (-)-1e: 126694-61-9 /  
 (+)-1f: 126694-43-7 / (+)-1f: 126694-62-0 / (-)-1f: 126694-63-1 /  
 (+)-1g: 126694-44-8 / (+)-1g: 126694-64-2 / (-)-1g: 126694-65-3 /  
 (+)-1h: 126694-45-9 / (+)-1h: 126694-66-4 / (-)-1h: 126694-67-5 /  
 (+)-1i: 126694-46-0 / (+)-1i: 126694-68-6 / (-)-1i: 126694-69-7 /  
 (+)-1k: 126694-47-1 / (+)-1k: 126694-70-0 / (-)-1k: 126694-71-1 /  
 (+)-2: 126694-48-2 / (+)-2: 126694-72-2 / (-)-2: 126694-73-3 /  
 (+)-3a: 126694-49-3 / (+)-3a: 126694-74-4 / (-)-3a: 126694-75-5 /  
 (+)-3b: 126694-50-6 / (+)-3b: 126694-81-3 / (-)-3b: 126694-82-4 /  
 (+)-4: 126694-51-7 / (+)-4: 126694-77-7 / (-)-4: 126694-76-6 /  
 (+)-5a: 126694-52-8 / (+)-5a: 126694-78-8 / (-)-5a: 126694-79-9 /  
 (+)-5b: 126694-53-9 / 6: 41563-68-2 / 6c: 30787-74-7 / 6d: 60147-  
 10-6 / 6e: 33875-63-7 / 6f: 56263-51-5 / 6g: 126694-83-5 / 6h:  
 126694-80-2 / 6i: 90625-77-7 / 6k: 60147-11-7 / 7: 90970-23-3 / 8:  
 7703-74-4 / 9a: 19294-04-3 / 9b: 64726-28-9 / 10: 59866-34-1 /  
 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ : 106-95-6 / 2,6-( $\text{HOCH}_2$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ : 2937-59-9

<sup>1)</sup> Ch. Krieger, H. Lehner, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **107** (1976) 195; H. Keller, Ch. Krieger, E. Langer, H. Lehner, G. Derflinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1296; H. Keller, H. Lehner, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 595; H. Keller, Ch. Krieger, E. Langer, H. Lehner, G. Derflinger, *Tetrahedron* **34** (1978) 871; D. Krois, E. Langer, H. Lehner, *ibid.* **36** (1980) 1345; H. Lehner, H. Paulus, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **112** (1981) 511; vgl. auch W. Tochtermann, U. Vagt, G. Snatzke, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1996.

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> K. Meurer, F. Vögtle, A. Mannschreck, G. Stühler, H. Puff, A. Roloff, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3484. — <sup>2b)</sup> F. Vögtle, K. J. Przybilla, A. Mannschreck, N. Pustet, P. Büllsbach, H. Reuter, H. Puff, *Chem. Ber.* **121** (1988) 823. — <sup>2c)</sup> F. Vögtle, J. Struck, H.

- Puff, P. Woller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1248. —  
<sup>2d)</sup> F. Vögtle, K. Mittelbach, J. Struck, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 65. — <sup>2e)</sup> K. J. Przybilla, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **122** (1988) 34.  
<sup>3)</sup> F. Vögtle, *Chem.-Ztg.* **96** (1972) 396; L. Rossa, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **113** (1983) 1.  
<sup>4)</sup> N. Sendhoff, W. Kießner, F. Vögtle, S. Franken, H. Puff, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2179; B. Klieser, L. Rossa, F. Vögtle, *Kontakte (Darmstadt)* **1** (1984) 3; J. Buter, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4481; K. Meurer, F. Luppertz, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4433.  
<sup>5)</sup> A. Ostrowicki, F. Vögtle, *Synthesis* **1988**, 1003.  
<sup>6)</sup> H. Förster, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **89** (1977) 443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 429.  
<sup>7)</sup> J. F. Marecek, C. J. Burrows, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5943.  
<sup>8)</sup> K. Böckmann, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1048.  
<sup>9)</sup> W. Theilacker, H. Böhm, *Angew. Chem.* **79** (1967) 232.  
<sup>10)</sup> Y. Okamoto, K. Hatada, *J. Liq. Chromatogr.* **9** (1986) 369; Y. Okamoto, S. Honda, I. Okamoto, H. Yuki, S. Murata, R. Noyori, H. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6971.  
<sup>11)</sup> Y. Okamoto, R. Aburatani, K. Hatano, K. Hatada, *J. Liq. Chromatogr.* **11** (1988) 2147; Y. Okamoto, K. Hatano, R. Aburatani, K. Hatada, *Chem. Lett.* **1989**, 715.  
<sup>12)</sup> G. Hesse, R. Hagel, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 996; A. Mannschreck, H. Koller, R. Wernicke, *Kontakte (Darmstadt)* **1985**, No. 1, 40.  
<sup>13)</sup> T. J. Ward, D. W. Armstrong, *J. Liq. Chromatogr.* **9** (1986) 407.  
<sup>14)</sup> H. Förster, F. Vögtle, *J. Chem. Res.* **1** (1977) 30.  
<sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> F. Vögtle, A. Ostrowicki, P. Knops, P. Fischer, H. Reuter, M. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1757. — <sup>15b)</sup> K. Rissanen, A. Ostrowicki, F. Vögtle, *Acta Chem. Scand.* **44** (1990) 268.  
<sup>16)</sup> J. H. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 6257.  
<sup>17)</sup> Hersteller Normag, Otto Fritz GmbH, 6238 Hofheim/Taunus.  
<sup>18)</sup> W. S. Lindsay, P. Stokes, L. G. Humber, V. Bockelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 943.  
<sup>19)</sup> F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5229.  
<sup>20)</sup> F. Vögtle, J. Grütze, R. Nätscher, W. Wieder, E. Weber, R. Grün, *Chem. Ber.* **108** (1975) 1694.  
<sup>21)</sup> Die Probe enthält ein Äquivalent Methanol.  
<sup>22)</sup> F. Vögtle, P. Neumann, M. Zuber, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2955.  
<sup>23)</sup> R. H. Mitchell, K. S. Weerawarna, G. W. Bushnell, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 907.  
<sup>24)</sup> <sup>24a)</sup> W. Baker, K. M. Buggle, J. F. W. McOmie, D. A. M. Watkins, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3594. — <sup>24b)</sup> E. Weber, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1803.  
<sup>25)</sup> *Beilsteins Handbuch der organischen Chemie*, IV. Ergänzungswerk, Bd. 5, S. 1027, System-Nr. 468.  
<sup>26)</sup> R. C. Fuson, B. Freedman, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 1161.