

Nitro- und Allyloxy-substituierte helicale [2.2]Metacyclophane: Synthese, Circular dichroismus und Röntgen-Kristallstrukturanalysen

Peter Knops^a, Paul-Michael Windscheif^a, Fritz Vögtle^{*a}, Albrecht Roloff^b, Martin Jansen^b, Martin Nieger^b, Edgar Niecke^b und Yoshio Okamoto^c

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

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Department of Chemistry, Faculty of Engineering Science^c,
Osaka University, Toyonaka, Osaka 560, Japan

Eingegangen am 13. Dezember 1990

Key Words: Charge transfer / Circular dichroism / Helical molecules / [2.2]Metacyclophanes / Structure-chiroptic relationships

Nitro- and Allyloxy-Substituted Helical [2.2]Metacyclophanes: Synthesis, Circular Dichroism and Crystal Structures

The preparations of the title compound **3a**, intraannularly nitro-functionalized, of the extraannularly substituted reference compound **3b**, and of the sulfone **4** are described. Enantiomeric resolution of these helical phanes was accomplished on (+)-PTrMA and cellulose tris(3,5-dimethylphenyl)carbamate by HPLC. Racemization of the enantiomers of **3b** is faster than

that of the previously reported extraannularly substituted phanes. The crystal structure of **3a** as well as that of the allyl ether **3d** show severe distortions of the benzene rings; the CD spectrum of **3a** is pointing at an intramolecular charge-transfer complex, an effect that cannot be evaluated from the CD spectrum of **3b**.

Helicale Dihetera[2.2]metacyclophane eignen sich als Modells-substanzen zur Untersuchung der Strukturabhängigkeit des Circular dichroismus¹. Mit der vor kurzem gelungenen Einführung intraannularer Funktionalitäten in das Phangerüst² besteht nunmehr die Möglichkeit, nicht nur die Auswirkungen unterschiedlicher Heteroatome in den Brücken der Cyclophane auf die CD-Spektren zu untersuchen: Auch der intraannulare Substituent hat, wie wir kürzlich zeigen konnten^{2c}, einen zwar nur kleinen, aber signifikanten Einfluß auf die chiroptischen Eigenschaften.

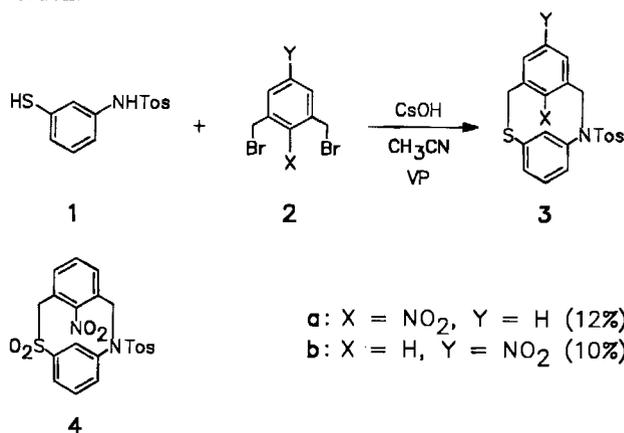
In dieser Arbeit berichten wir über Synthese und Eigenschaften Nitro-funktionalisierter Dihetera[2.2]metacyclophane, die im Hinblick auf Struktur/Chiroptik-Beziehungen und als Vorstufen für die Synthese helical-chiraler Auxiliare interessant sind.

1. Synthesen

Die helicalen Cyclophane **3** wurden in einer einstufigen Cyclisierungsreaktion nach dem von uns optimierten Verfahren³ unter Anwendung von Verdünnungsprinzip⁴ und Caesiumeffekt⁵ aus 3-Mercapto-*N*-(*p*-tolylsulfonyl)anilin (**1**)⁶ und den entsprechenden Bis(bromomethyl)-Verbindungen **2** mit 10–12% Ausbeute hergestellt. Bei **3a** erwies es sich wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung als notwendig, die Synthese unter Lichtausschluß durchzuführen. Das ebenfalls lichtempfindliche Sulfon **4** wurde durch übliche H₂O₂-Oxidation aus **3a** erhalten.

Auch bei diesen Cyclisierungen ist Acetonitril das beste Reaktionsmedium: Unter analogen Bedingungen konnte **3a**

in DMF (Raumtemperatur, Base Cs₂CO₃) nicht, in siedendem Propionitril (Base CsOH) nur in Spuren nachgewiesen werden.



2. Kernresonanzspektren

Neben der typischen Aufspaltung der Signale der Methylenprotonen in AB- bzw. AX-Systeme (vgl. Exp. Teil) zeigen die ¹H-NMR-Spektren der helicalen Phane **3** und **4** die charakteristischen Signale der inneren Protonen H_i (Tab. 1), ein klares Indiz für das Vorliegen der *anti*-Konformation. Der Raumbedarf der Nitrogruppe führt bei **3a** und **4** zu einem tieferen „Eintauchen“ der H_i-Atome in den Anisotropiebereich des gegenüberliegenden Benzolrings, woher die verglichen mit **3b** stärkere Hochfeldverschiebung dieser Signale rührt.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen der intraannularen Protonen H_i der Phane **3** und **4** (in CDCl_3)

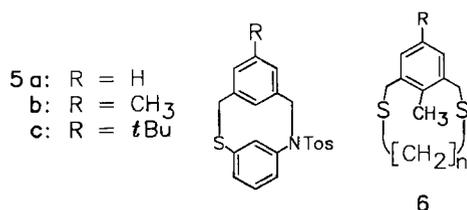
Nr.	δ	MHz
3a	4.45	200
3b	4.71, 4.77	90
4	4.60	90

3. Enantiomerentrennung und Racemisierungskinetik

Die Enantiomerentrennung der Phane **3a**, **b** und **4** erfolgt an (+)-PTrMA⁷⁾ (**3b**) und Cellulose-tris(3,5-dimethylphenyl)carbammat⁸⁾ (**3a**, **4**) als chiraler stationärer Phase (HPLC); **3a** und **4** konnten an (+)-PTrMA nicht getrennt werden.

Die Untersuchungen zur Racemisierungskinetik von **3b** erfolgten nach der Drehwertmethode. Im Anschluß an die Messungen wurden die Proben mittels HPLC auf eventuelle Zersetzungsprodukte hin untersucht.

Mit $\Delta G^\ddagger = 124.4 \text{ kJ/mol}$ ($T = 346 \text{ K}$) weist die Nitroverbindung **3b** eine gegenüber den +I-substituierten Verbindungen **5b**, **c**^{2c)} erheblich verringerte Racemisierungsbarriere auf (Tab. 2). Ähnliche Effekte wurden bereits früher von uns an den extraannular funktionalisierten Phanen **6** beobachtet, bei denen die Topomerisierungsschwelle durch +I-Substituenten erhöht, durch -I-Substituenten dagegen erniedrigt wird⁹⁾.

Tab. 2. Racemisierungsparameter von **3b** und **5b**, **c**

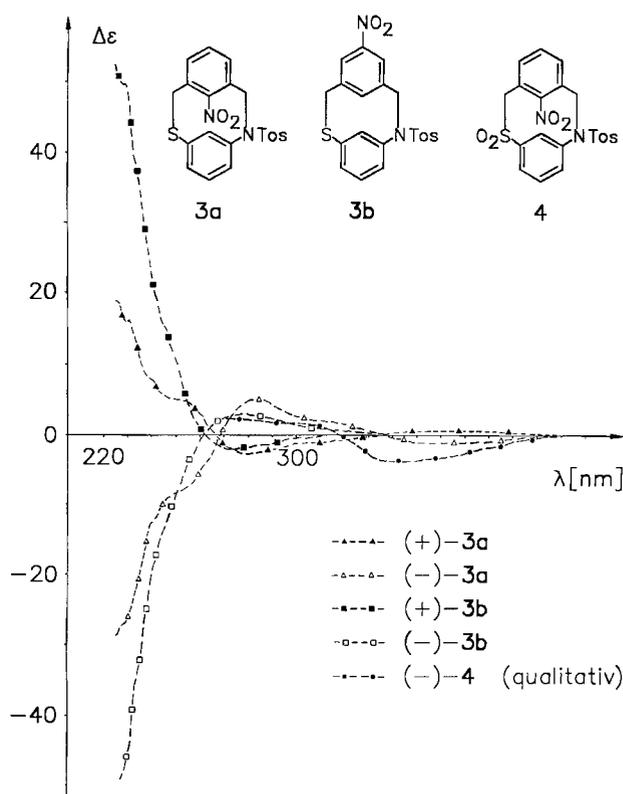
	ΔG^\ddagger [kJ/mol]	k_{inv} [s^{-1}]
3b	124.4	2.95×10^{-5}
5b	129.6	4.93×10^{-5}
5c	131.2	3.07×10^{-5}

Eine Untersuchung der Racemisierungskinetik der intraannular funktionalisierten Phane **3a** und **4** wurde wegen deren mangelnder Stabilität in der Lösung und nur geringer verfügbarer Mengen angereicherter Enantiomere nicht durchgeführt; vgl. hierzu Lit.^{2c)}.

4. CD-, UV- und Fluoreszenzmessungen

Die CD-Spektren der Phane **3a**, **b** (Abb. 1) haben einen intensiven kurzwelligen Cotton-Effekt sowie einen längerwelligen, weniger starken Übergang gemeinsam. Das Maximum des längerwelligen Übergangs verschiebt sich bei intraannularer Substitution etwas zu größeren Wellenlängen hin (238 nm für **3a**, 275 nm für **3b**). Zusätzlich weist das CD-Spektrum von **3a** einen weiteren Cotton-Effekt mit Maximum bei 355 nm auf, der im Spektrum von **3b** nicht auf-

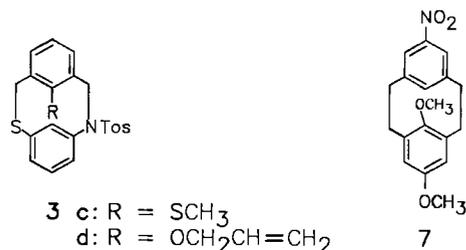
tritt, der aber auch im Spektrum des Sulfons **4** erkennbar ist.

Abb. 1. CD-Spektren der Phane **3** und **4** (in Dioxan, $\Delta\epsilon$ in cm^2/mol)

Da inzwischen die absolute Konfiguration des Methylthio-substituierten Phans **3c** durch anomale Röntgenbeugung zu *P* für das (+)₃₆₅-Enantiomer ermittelt werden konnte^{2b)}, ist es nunmehr möglich, durch Vergleich der CD-Spektren den (+)-Enantiomeren von **3a**, **b** aufgrund des gemeinsamen Vorzeichens der kurzwelligen Cotton-Effekte ebenfalls die *P*-Helicität zuzuordnen.

Auch die UV-Spektren der beiden Phane **3a**, **b** unterscheiden sich deutlich: Die extraannular funktionalisierte Nitroverbindung **3b** weist eine Bande mit Maximum bei etwa 290 nm auf, die bei intraannularer Funktionalisierung nach 330 nm verschoben ist. Diese spektroskopischen Befunde bestätigen eine bereits makroskopisch feststellbare Beobachtung: **3b** ist farblos, die intraannular substituierten Verbindungen **3a** und **4** dagegen sind deutlich gelb.

Eine Erklärung für dieses Phänomen bietet die Annahme, daß es sich bei **3a** um einen intramolekularen Charge-Trans-



fer-Komplex handelt, wobei die Nitrogruppe als Acceptor und der unter ihr befindliche Benzolring als (schwacher) Donor wirkt. Hier fallen Ähnlichkeiten mit den von Staab¹⁰⁾ untersuchten Charge-Transfer-Wechselwirkungen an Donor- und Acceptor-substituierten Meta- und Paracyclophanen wie 7 auf, für die entsprechende CT-Effekte nachgewiesen werden konnten.

Für **3a** konnte durch Messung der Lösungsmittelabhängigkeit der Fluoreszenz und der Lösungsmittelunabhängigkeit der längstwelligen Absorptionsbanden sowie deren Konzentrationsunabhängigkeit ($c = 10^{-3} - 10^{-5}$ M) der Nachweis geführt werden, daß es sich bei dem beobachteten Phänomen um einen *intramolekularen Charge-Transfer-Effekt* handelt.

5. Röntgenstrukturanalyse

Das starre [2.2]Metacyclophan-Gerüst ermöglicht es, aus Kristallstrukturuntersuchungen gewonnene Daten auf das Molekül in Lösung zu übertragen. Beim Vorliegen einer genügend großen Anzahl von Strukturdaten sollte es daher möglich sein, die Auswirkungen von Strukturveränderungen auf den Circular dichroismus helicaler Cyclophane zu berechnen. Die Ergebnisse der Röntgen-Kristallstrukturanalysen von **3a** ($R = \text{NO}_2$) und des kürzlich beschriebenen Cyclophans **3d** ($R = \text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)^{2c)} sind in den Abbildungen 2, 3 und 4 wiedergegeben.

Beide Verbindungen zeigen die für [2.2]Metacyclophane charakteristische starre Stufengeometrie; die unterschiedlich langen Brücken führen zur helicalen Verdrillung der Benzolring-Anordnung.

Sowohl **3a** als auch **3d** liegen im Kristall als Racemat vor. Die Elementarzelle enthält jeweils vier Moleküle, von denen zwei sich hinsichtlich der Bindungslängen und -winkel deutlich unterscheiden.

Die in Tab. 3 aufgeführten Helicitätswinkel (zur Definition vgl. Lit.⁶⁾) von **3a**, **3d** und der unsubstituierten Stammverbindung **5a**⁶⁾ zeigen deutlich den Einfluß des intraannularen Substituenten: Der Winkel α , der das Ausmaß der „Ausweichbewegung“ der beiden Benzolringe wiedergibt, steigt bei Einführung eines Substituenten in das Innere des gespannten Zehnrings stark an, ebenso der „Twistwinkel“ δ . Der intraannulare Abstand d erhöht sich von 257 (**5a**) ($R = \text{H}$) auf 267 ($R = \text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) bzw. 271 pm ($R = \text{NO}_2$). Die dem Molekül aufgezwungene zusätzliche Span-

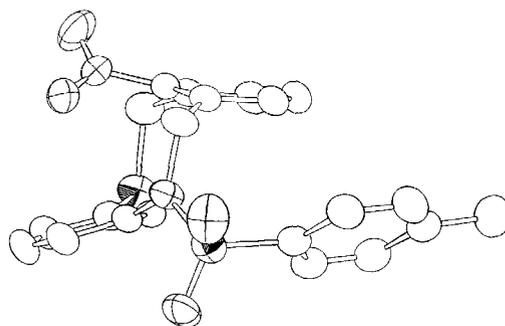
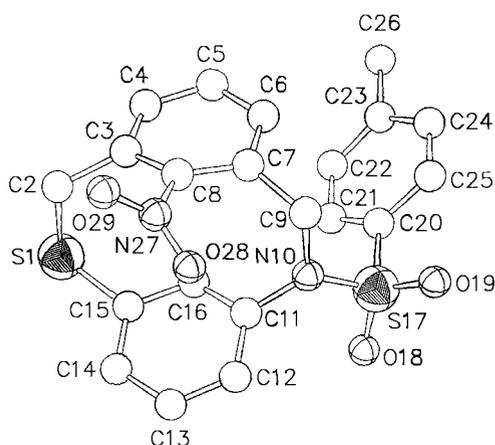


Abb. 3. Molekülgeometrie von **3a**

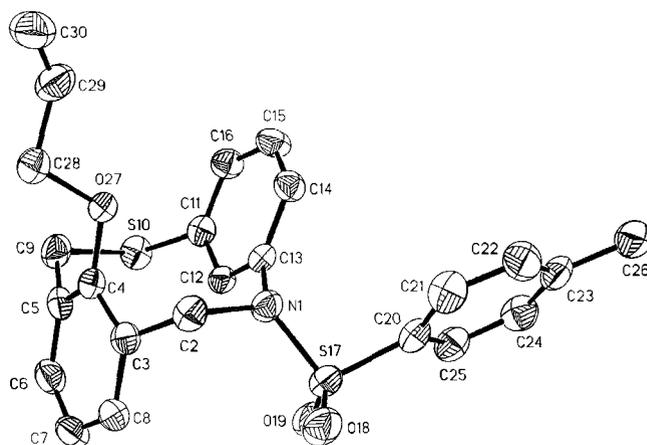


Abb. 4. Seitenansicht von **3d**

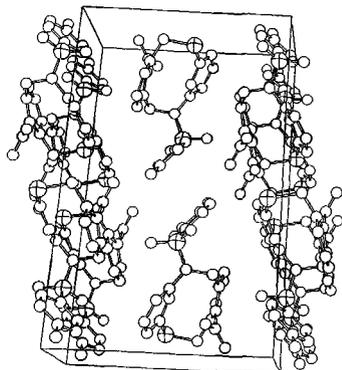
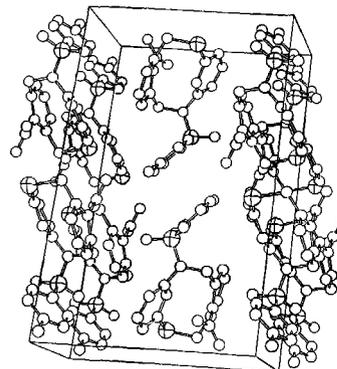
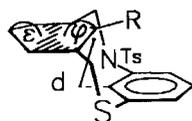


Abb. 2. Kristallpackung von **3a** (Stereobild)



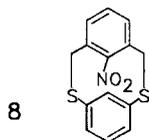
nung bewirkt eine deutliche Deformation des den Substituenten tragenden Aromaten (Tab. 3).



Tab. 3. Helicitätswinkel α – δ , Deformationswinkel ϵ, ϕ [Grad] und intrainnularer Abstand d [pm] der Phane **3a, d** und **5a**

	3a		3d		5a
	I	II	I	II	
α	19.4	18.3	13.6	17.4	2.4
β	3.1	3.2	5.1	4.5	4.9
γ	6.4	7.5	9.3	8.3	6.9
δ	19.4	18.4	14.5	17.9	5.4
ϵ	6.0	5.8	9.0	9.7	–
ϕ	12.7	12.2	5.3	3.3	–
d	271.0	270.5	267.3	266.8	257

Die beiden unabhängigen (in der Elementarzelle enthaltenen) Moleküle von **3a** unterscheiden sich vor allem durch den Torsionswinkel, den die Nitrogruppe zur Ebene des Benzolrings einnimmt: Er beträgt bei einem der Moleküle 23.0° , beim anderen 42.1° . Das Auftreten zweier verschiedener Winkel für die Nitrogruppe ist vermutlich auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen; in 8-Nitro-1,10-dithia[2.2]metacyclophan (**8**) beträgt der Winkel 47° ¹¹.



6. Berechnungen

Auf der Grundlage der aus der Strukturanalyse von **3a** gewonnenen Daten wurden Energieberechnungen (MNDO) durchgeführt ¹². Für die beiden unterschiedlichen Moleküle in der Elementarzelle ergab sich eine Bildungsenthalpie von 259 bzw. 260 kcal/mol (1083 bzw. 1086 kJ/mol). Beide Konformationen (Winkel der Nitrogruppe 23 bzw. 42.1°) unterscheiden sich also kaum in ihrer Energie.

Unter Konstanthaltung der Bindungslängen wurden anschließend Rechnungen zur Geometrieoptimierung (Energiminimierung) durchgeführt. Hier ergab sich eine Bildungsenthalpie von 231 bzw. 232 kcal/mol (967 bzw. 971 kJ/mol).

Ein interessantes Ergebnis der Geometrieoptimierung betrifft den Winkel der Nitrogruppe zum sie tragenden Benzolring: Ausgehend von beiden gefundenen Geometrien ergab sich bei der MNDO-Optimierung stets ein Winkel von etwa 90° als Energiminimum (exp. Wert s. oben).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des SFB 334. Weiterhin danken wir Herrn Dr. G. Eckhardt für die Massenspektren, Herrn E. Gessi

für die Aufnahme der CD-, UV- und Fluoreszenzspektren und Herrn C. Schmidt für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Geräte: ¹H-NMR: Bruker WH 90 (90 MHz), WH 200 (200 MHz). – Schmelzpunkte: Kofler-Mikroskop-Heiztisch. – UV: Varian Cary 17. – CD: CNRS-Roussel-Jouan-Dichrograph III. – MS: MS-50 AEI. – Polarimeter: 241 LC (Perkin-Elmer); die Bestimmung der Drehwerte erfolgte bei 22°C . – Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien, Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). – HPLC: analytisch: Pumpe Model M-6000 A, Detektor Model 440 (Fa. Waters); präparativ: Pumpe M305, Holochrome-Detektor (Fa. Gilson). – HPLC-Säulen: Lichrosorb RP-18 (250×10 mm, $5 \mu\text{m}$), (+)-PTTrMA (aufgezogen auf Kieselgel 15 – $20 \mu\text{m}$, 250×4.6 mm), Cellulose-tris(3,5-dimethylphenyl)carbammat (aufgezogen auf Kieselgel $20 \mu\text{m}$, 500×4.6 mm).

8-Nitro-10-(p-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan (3a): In einer 2C-VP-Apparatur ¹³ werden unter Schutzgas und Lichtausschluss zu einer siedenden Vorlage von 2.5 l Acetonitril simultan über einen Zeitraum von 6 h die Lösungen von 2.33 g (7.5 mmol) **2a** ¹⁴ in 250 ml Acetonitril und 2.10 g (7.5 mmol) **1** ⁶ sowie 2.25 g (15 mmol) CsOH in 250 ml Ethanol/Wasser (49:1) getropft. Anschließend erhitzt man 3 h unter Rückfluß, engt bis zur Trockne ein, nimmt in Chloroform auf, filtriert, reinigt durch Chromatographie an Kieselgel (40 – $63 \mu\text{m}$) mit CHCl_3 als Eluent und kristallisiert aus Methanol um. Hellgelbe Kristalle, Ausb. 400 mg (12%), $R_f = 0.15$ (CHCl_3), Schmp. 178°C (Methanol). – MS (70 eV): m/z (%) = 427.0738 (0.0) [M + H], ber. 427.0786 [M + H], 396 (0.01) [M – NO], 380 (2.73) [M – NO₂]. – ¹H-NMR (200 MHz,

Tab. 4. Kristallographische Daten der Cyclophane **3a, d**

	3a	3d
Kristall-Parameter		
Empirische Formel	$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$	$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}_2$
Kristall-Farbe	gelbe Platten	farblose Prismen
Kristalldimensionen [mm]	$0.03 \cdot 0.10 \cdot 0.80$	$0.3 \cdot 0.4 \cdot 0.6$
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Int. Tab. Nr. 2)	$P2_1$ (Int. Tab. Nr. 4)
a [pm]	785.7(4)	769.0(4)
b [pm]	1214.0(2)	2999(2)
c [pm]	2067.9(5)	991.8(6)
α [°]	89.29(2)	
β [°]	80.18(3)	105.94(4)
γ [°]	86.30(3)	
V [\AA^3]	1939.49(1.24)	2200(2)
Z	4	4
Formelgewicht [a.m.u.]	426.5	437.6
ρ (ber.) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	1.46	1.32
ρ (Mo-K α) [cm^{-1}]	2.93	2.56
F(000)	888	920
Strukturlösung und -verfeinerung		
System	SHELXS-86	Siemens SHELXTL PLUS (VMS)
Strukturlösung	direkte Methoden	direkte Methoden
Verfeinerung	Full matrix least squares (SHELXS-76)	Full matrix least squares
Absolute Struktur		$\eta = 1.1(2)$
Wasserstoff-Atome	"riding"-Modell, fixierte isotrope U	"riding"-Modell, fixierte isotrope U
Gewichtungsschema	$w = 1.14/(\sigma^2(F) + 0.0013 F^2)$	$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$
gemessene Reflexe	9998	12018
unabh. Reflexe, zur Verf. benutzt	6486 [F > 4.0 $\sigma(F)$]	5930 [F > 4.0 $\sigma(F)$]
verfeinerte Parameter	528, in zwei Sätzen	541
R	0.0455	0.051
R _w	0.0539	0.055
Restelektronendichte [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$]	0.30	0.64
Meßparameter		
Diffraktometer	Enraf-Nonius CAD4	Siemens R3m/V
Strahlung	Mo-K α ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$)	Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Temperatur [K]	293	293
Monochromator	Graphit	Graphit
Scan-Typ	ω -2 θ	ω
Scan-Bereich	$\theta_{\text{max}} \leq 28^\circ$	$2 \theta_{\text{max}} = 50^\circ$

Tab. 5. Koordinaten ($\times 10^5$) und Koeffizienten U_{eq} (pm^2) der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome von **3a** mit den Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern. Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter U_{eq} wurden wie folgt berechnet: $U_{eq} = 1/3 (a^2 U_{11}^2 + b^2 U_{22}^2 + c^2 U_{33}^2 + 2U_{12} a^* b^* \cos \gamma + 2U_{13} a^* c^* \cos \beta + 2U_{23} b^* c^* \cos \alpha)$

Molekül I					Molekül II				
Atom	x/a	y/b	z/c	u_{eq}	Atom	x/a	y/b	z/c	u_{eq}
S1	91202(9)	45650(23)	9422(4)	586(2)	S30	-35736(9)	-4982(6)	40732(3)	580(2)
C2	91329(38)	60799(63)	8024(13)	595(9)	C31	-39189(36)	10045(22)	42457(14)	586(9)
C3	83068(31)	67053(19)	14058(12)	458(7)	C32	-32754(29)	16689(19)	36484(11)	433(7)
C4	92405(34)	67983(21)	19141(14)	555(9)	C33	-42849(32)	17875(21)	31549(14)	534(10)
C5	84360(36)	71302(21)	25359(14)	551(9)	C34	-36095(35)	21451(21)	25366(14)	543(8)
C6	66496(35)	72379(19)	26795(12)	487(8)	C35	-18471(33)	22695(19)	23726(11)	460(7)
C7	56277(29)	71107(17)	21949(11)	404(7)	C36	-7615(28)	21340(16)	28432(10)	364(6)
C8	65201(30)	69768(17)	15523(11)	409(7)	C37	-15569(28)	19571(17)	34863(10)	376(6)
C9	37402(30)	69019(18)	24125(12)	456(8)	C38	11768(29)	19565(18)	26008(12)	428(7)
N10	35334(25)	56827(15)	25022(09)	430(6)	N39	16728(24)	7547(14)	24933(8)	397(5)
C11	43076(29)	49422(17)	19854(11)	396(6)	C40	10958(28)	-269(16)	29991(10)	374(6)
C12	32826(33)	44641(20)	15899(13)	505(8)	C41	22560(33)	-5007(19)	33769(12)	484(8)
C13	40713(40)	39495(22)	10149(14)	597(10)	C42	16254(37)	-10408(21)	39512(13)	566(9)
C14	58435(40)	39653(22)	8007(13)	586(9)	C43	-1431(38)	-10574(20)	41758(12)	545(9)
C15	68756(31)	44093(18)	12082(11)	449(7)	C44	-13010(31)	-6205(18)	37840(11)	437(7)
C16	61074(28)	48116(17)	18217(11)	385(6)	C45	-6621(28)	-1831(16)	31691(10)	365(6)
S17	27291(8)	52247(5)	32305(3)	470(2)	S46	25645(7)	3479(5)	17550(3)	461(2)
O18	25921(28)	40695(16)	31564(9)	651(7)	O47	30416(28)	-7988(16)	18071(9)	668(7)
O19	12245(22)	59234(19)	34755(10)	676(7)	O48	38441(22)	11034(19)	15119(9)	635(7)
C20	42687(29)	54403(18)	37350(11)	413(7)	C49	9232(29)	5098(18)	12736(11)	416(6)
C21	58792(31)	48551(19)	36236(12)	468(7)	C50	9750(34)	13362(21)	8090(12)	505(8)
C22	71202(33)	50873(21)	39901(12)	514(8)	C51	-3650(36)	14848(22)	4523(12)	542(8)
C23	67819(33)	58852(21)	44810(12)	491(8)	C52	-17594(33)	8314(21)	5498(12)	508(9)
C24	51484(36)	64304(21)	45961(13)	548(9)	C53	-17875(37)	-27(23)	10201(13)	580(9)
C25	38901(33)	62167(20)	42315(12)	498(8)	C54	-4576(36)	-1725(20)	13797(12)	526(9)
C26	81325(41)	61520(29)	48826(15)	695(12)	C55	-32061(39)	9992(30)	1587(15)	696(11)
N27	55583(30)	70715(17)	9937(10)	515(7)	N56	-5603(26)	20366(16)	40310(9)	445(6)
O28	62610(32)	75469(20)	5077(10)	814(9)	O57	9604(24)	16932(16)	39628(9)	596(7)
O29	41162(27)	67127(17)	10411(10)	662(8)	O58	-13229(28)	24933(18)	45306(9)	710(8)

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) der Nicht-Wasserstoffatome von **3d** mit den Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern. Die äquivalenten isotropen thermischen Parameter wurden als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors berechnet

Molekül I					Molekül II				
Atom	x/a	y/b	z/c	u_{eq}	Atom	x/a	y/b	z/c	u_{eq}
N1	2932(5)	0	4732(4)	55(1)	N1'	5649(5)	-2091(2)	12403(4)	57(1)
C2	3002(6)	-458(2)	4127(5)	56(2)	C2'	5766(6)	-1630(2)	11853(5)	59(2)
C3	4579(6)	-507(2)	3512(4)	51(2)	C3'	7354(6)	-1598(2)	11217(5)	53(2)
C4	4436(6)	-339(2)	2167(4)	51(2)	C4'	7143(6)	-1745(2)	9838(5)	54(2)
C5	5951(6)	-222(2)	1744(5)	59(2)	C5'	8638(7)	-1881(2)	9398(5)	60(2)
C6	7645(7)	-345(2)	2609(6)	70(2)	C6'	10356(7)	-1793(2)	10252(6)	66(2)
C7	7803(7)	-559(2)	3869(6)	72(2)	C7'	10573(7)	-1603(2)	11555(6)	71(2)
C8	6301(7)	-617(2)	4341(5)	62(2)	C8'	9091(7)	-1519(2)	12056(6)	69(2)
C9	5811(7)	115(2)	594(5)	70(2)	C9'	8395(8)	-2203(2)	8195(5)	72(2)
S10	6095(2)	691(1)	1301(1)	67(1)	S10'	8577(2)	-2786(1)	8834(2)	70(1)
C11	4298(6)	706(2)	2140(5)	53(2)	C11'	6833(7)	-2793(2)	9690(5)	54(2)
C12	4458(6)	463(2)	3343(4)	49(1)	C12'	7078(6)	-2552(2)	10955(4)	49(1)
C13	2931(5)	367(2)	3772(4)	47(1)	C13'	5580(6)	-2454(2)	11430(4)	51(2)
C14	1295(6)	576(2)	3111(5)	57(2)	C14'	3930(6)	-2656(2)	10829(5)	60(2)
C15	1220(6)	859(2)	2032(5)	66(2)	C15'	3755(7)	-2937(2)	9682(5)	67(2)
C16	2667(7)	917(2)	1481(5)	63(2)	C16'	5161(6)	-2989(2)	9083(5)	61(2)
S17	3953(2)	86(1)	6400(1)	61(1)	S17'	6683(2)	-2188(1)	14079(1)	76(1)
O18	3789(5)	-323(2)	7109(3)	80(2)	O18'	8387(5)	-2396(2)	14247(4)	112(2)
O19	5715(5)	267(2)	6610(4)	84(2)	O19'	6607(7)	-1776(2)	14808(4)	107(2)
C20	2564(7)	497(2)	6837(4)	56(2)	C20'	5241(7)	-2583(2)	14516(5)	61(2)
C21	788(7)	398(2)	6769(6)	73(2)	C21'	3576(8)	-2456(2)	14597(6)	78(2)
C22	-254(8)	712(3)	7207(6)	80(2)	C22'	2469(8)	-2756(3)	15002(7)	87(3)
C23	419(8)	1126(2)	7671(5)	73(2)	C23'	3004(9)	-3188(2)	15353(5)	78(2)
C24	2170(8)	1223(2)	7690(6)	76(2)	C24'	4689(10)	-3307(2)	15254(5)	84(3)
C25	3251(7)	910(2)	7284(5)	66(2)	C25'	5783(8)	-3017(2)	14848(5)	78(2)
C26	-767(9)	1458(3)	8140(7)	103(3)	C26'	1776(10)	-3499(3)	15826(7)	118(4)
O27	2717(4)	-233(2)	1335(3)	58(1)	O27'	5415(4)	-1818(2)	8993(3)	59(1)
C28	2027(7)	-527(2)	174(5)	66(2)	C28'	4745(7)	-1477(2)	7962(6)	75(2)
C29	220(9)	-361(3)	-618(6)	83(2)	C29'	2861(8)	-1605(3)	7168(6)	86(2)
C30	-1188(8)	-577(3)	-1157(7)	98(3)	C30'	1504(10)	-1368(3)	6805(7)	109(3)

CDCl₃): δ = 2.44 (s, 3H, CH₃), 3.75 (d, ²J = 12.0 Hz, 1H, CH₂), 4.38 (d, ²J = 13.8 Hz, 1H, CH₂), 4.43 (d, ²J = 12.0 Hz, 1H, CH₂), 4.45 (t, 1H, H_i), 5.43 (d, ²J = 13.8 Hz, 1H, CH₂), 6.97–7.70 (m, 10H, Ar-H). – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 208 nm (4.475), 327 (3.291, Schulter). – Enantiomercntrennung [Cellulose-tris(3,5-dimethylphenyl)carbammat, *n*-Hexan/2-Propanol (9:1), 1.2 ml/min, 26 bar; Lichtausschluß]: (+)-**3a**: 38.0 min (ee = 69%); (–)-**3a**: 33.8 min (ee \geq 99%); (+)-**3a**: [α]_D = +87, [α]₅₇₈ = +85, [α]₅₄₆ = +101, [α]₄₃₆ = +271 (c = 0.48, Dioxan); (–)-**3a**: [α]_D = –81, [α]₅₇₈ = –84, [α]₅₄₆ = –102, [α]₄₃₆ = –269 (c = 1.37, Dioxan).

5-Nitro-10-(*p*-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan (**3b**): Darstellung und Aufarbeitung analog **3a** aus 0.93 g (3 mmol) **2b**¹⁵ und 0.84 g (3 mmol) **1**⁶ sowie 0.90 g (6 mmol) CsOH; Vorlage: 800 ml Acetonitril, Zugabedauer: 16 h. Reinigung durch Chromatographie an Kiesegel (40–63 μ m) mit Dichlormethan/Petrolether 40–60 °C (1:5, v/v) als Eluent. Farblose Kristalle, Ausb. 140 mg (10%), R_f = 0.35 (CH₂Cl₂), Schmp. 216–218 °C (Methanol). – MS (70 eV): m/z (%) = 426 (0.1) [M⁺]. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.38 (s, 3H, CH₃), 3.36 (d, 1H, ²J = 12.0 Hz, CH₂), 3.87 (d, 1H, ²J = 14.0 Hz, CH₂), 3.98 (d, 1H, ²J = 12.0 Hz, CH₂), 4.71 (t, 1H, 8-H), 4.77 (t, 1H, 16-H¹⁶), 5.38 (d, 1H, ²J = 14.0 Hz, CH₂), 7.2–8.2 (m, 9H, Ar-H). – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 208 nm (4.426), 220 (4.340), 234 (4.261, Schulter), 275 (3.751, breit). – Enantiomercntrennung [(+)-PTTrMA, *n*-Hexan/2-Propanol (9:1), 0.55 ml/min, 24 bar]: (+)-**3b**: 15.2 min (ee \geq 99%); (–)-**3b**: 18.2 min (ee 90%); (+)-**3b**: [α]_D = +145, [α]₅₇₈ = +153, [α]₅₄₆ = +177, [α]₄₃₆ = +325, [α]₃₆₅ = +693 (c = 0.83, Dioxan); (–)-**3b**: [α]_D = –140, [α]₅₇₈ = –148, [α]₅₄₆ = –173, [α]₄₃₆ = –309, [α]₃₆₅ = –657 (c = 0.73, Dioxan).

C₂₁H₁₈N₂O₄S₂ (426.5) Ber. C 59.14 H 4.25 N 6.57
Gef. C 59.03 H 4.28 N 6.78

8-Nitro-10-(*p*-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan-1,1-dioxid (**4**): 80 mg (0.19 mmol) **3a** werden in 7 ml Benzol gelöst. Nach Zugabe von 40 ml Eisessig und 0.5 ml H₂O₂ (35%) erhitzt man 4 h unter Rückfluß, läßt abkühlen und fällt das Produkt mit Hexan und Wasser aus. Hellgelbe Kristalle, Ausb. 35 mg (41%), R_f = 0.38 (CH₂Cl₂/Aceton 40:1, v/v), Schmp. 221–223 °C. – MS (70 eV): m/z (%) = 460 (0.03) [M + 2 H], 412 (0.04) [M – NO₂]. – ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂, TMS_{int}): δ = 2.36 (s, 3H, CH₃), 4.18 (d, 1H, ²J = 13.2 Hz, CH₂), 4.20 (d, 1H, ²J = 14.1 Hz, CH₂), 4.49 (t, 1H, H_i), 4.68 (d, 1H, ²J = 13.2 Hz, CH₂), 5.37 (d, 1H, ²J = 14.1 Hz, CH₂), 7.15–8.00 (m, 10H, Ar-H). – Enantiomercntrennung [Cellulose-tris(3,5-dimethylphenyl)carbammat, Methanol, 0.3 ml/min, 7 bar; Lichtausschluß]; es konnte lediglich das (–)-Enantiomer in angereicherter Form erhalten werden; (–)-**4**: 37.4 min (der Enantiomerenüberschuß konnte nicht bestimmt werden); [α]_D = –14, [α]₅₇₈ = –18, [α]₅₄₆ = –10, [α]₄₃₆ = –68 (c = 0.50, Dioxan).

C₂₁H₁₈N₂O₆S₂ (458.5) Ber. 460.0763 Gef. 460.0761 [M + 2 H]

Röntgenkristallstrukturanalyse von **3a** und 8-(2-Propenyloxy)-10-(*p*-tolylsulfonyl)-1-thia-10-aza[2.2]metacyclophan (**3d**): Von beiden Verbindungen konnten Einkristalle durch Kristallisation aus Methanol erhalten werden. Die kristallographischen Daten und Atomkoordinaten sind in den Tabellen 4–6 aufgeführt.

Die Strukturlösung von **3a** wurde mit dem Programm SHELXS-86¹⁷, die Verfeinerung mit SHELX-76¹⁸ durchgeführt. Zeichnungen von **3a** wurden mit den Programmen KPLOT¹⁹ und ORTEP²⁰

erstellt. Alle Rechnungen wurden mit einer Micro-VAX II der Fa. DEC durchgeführt. Alle Rechnungen zur Strukturbestimmung von **3d** wurden mit SHELXTL PLUS²¹ durchgeführt.

Weitere Daten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55090, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 90970-23-3 / **2a**: 55324-01-1 / **2b**: 51760-20-4 / (±)-**3a**: 133753-61-4 / (+)-**3a**: 133753-62-5 / (–)-**3a**: 133753-63-6 / (±)-**3b**: 133753-64-7 / (+)-**3b**: 133753-65-8 / (–)-**3b**: 133753-66-9 / **3d**: 133753-69-2 / (±)-**4**: 133753-67-0 / (–)-**4**: 133753-68-1

¹ K.-J. Przybilla, F. Vögtle, M. Nieger, S. Franken, *Angew. Chem.* **100** (1988) 987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 976; K.-J. Przybilla, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **122** (1988) 347.

^{2a} F. Vögtle, A. Ostrowicki, P. Knops, P. Fischer, H. Reuter, M. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1757. – ^{2b} K. Rissanen, A. Ostrowicki, F. Vögtle, *Acta Chem. Scand.* **44** (1990) 268. – ^{2c} F. Vögtle, P. Knops, A. Ostrowicki, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1859.

³ A. Ostrowicki, F. Vögtle, *Synthesis* **1988**, 1003.

⁴ F. Vögtle, *Chem.-Ztg.* **96** (1972) 396; L. Rossa, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **113** (1983) 1.

⁵ B. Klieser, L. Rossa, F. Vögtle, *Kontakte (Darmstadt)* **1** (1984) 3; J. Buter, M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4481; K. Meurer, F. Luppertz, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4433.

⁶ K. Meurer, F. Vögtle, A. Mannschreck, G. Stühler, H. Puff, A. Roloff, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 3484.

⁷ H. Yuki, Y. Okamoto, I. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6356; Y. Okamoto, S. Honda, I. Okamoto, H. Yuki, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6971; Y. Okamoto, E. Yashima, M. Ishikura, K. Hatada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61** (1988) 255.

⁸ Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Hatada, *J. Chromatogr.* **363** (1986) 173; Y. Okamoto, M. Kawashima, R. Aburatani, K. Hatada, T. Nishiyama, M. Masuda, *Chem. Lett.* **1986**, 1237; Y. Okamoto, R. Aburatani, Y. Kaida, K. Hatada, *ibid.* **1988**, 125.

⁹ H. Förster, F. Vögtle, *J. Chem. Res.* **1** (1977) 30.

¹⁰ H. A. Staab, L. Schanne, C. Krieger, V. Taglieber, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1204; H. A. Staab, M. Jörns, C. Krieger, M. Rentzea, *ibid.* **118** (1985) 796; M. Hacg Schwarz, *J. Incl. Phenom.* **9** (1990) 1.

¹¹ S. Kiryu, W. Nowacki, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **142** (1975) 108.

¹² M. J. S. Dewar, W. Thiel, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 1285; die Rechnungen wurden durchgeführt auf CONVEX C220 mit dem Programm MNDO '89, Version 2.3 (W. Thiel).

¹³ Hersteller Normag, Otto Fritz GmbH, 6238 Hofheim/Taunus.

¹⁴ F. Vögtle, J. Grütze, R. Nätscher, W. Wieder, E. Weber, R. Grün, *Chem. Ber.* **108** (1975) 1694.

¹⁵ R. C. Fuson, B. Freedman, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 1161.

¹⁶ Zuordnung zu 16-H wegen der zusätzlichen Aufspaltung des Signals (*p*-Kopplung).

¹⁷ G. M. Sheldrick, SHELXS-86: *Programme for Crystal Structure Determination*, Göttingen 1986.

¹⁸ G. M. Sheldrick, SHELX-76: *Programme for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.

¹⁹ R. Hundt, KPLOT: *Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen*, Bonn 1979.

²⁰ C. K. Johnson, ORTEP: *Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.

²¹ G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS (1989), Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA.