

Tricarbonylchrom-Komplexe von chiralen [2.2]Metacyclophanen: Darstellung, Struktur und chiroptische Eigenschaften

Jürgen Schulz^a, Stefan Bartram^a, Martin Nieger^b und Fritz Vögtle^{a*}

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

Eingegangen am 13. April 1992

Key Words: Chirality / Chromium complexes / Helicity / Configuration (absolute) / [2.2]Metacyclophanes

Tricarbonylchromium Complexes of Chiral [2.2]Metacyclophanes: Syntheses, Structures, and Chiroptical Properties

HPLC-baseline separations of three racemic cyclophanes **3**, **4**, and **6** on cellulose tris(3,5-dimethylphenyl)carbamate led to their enantiomers with high optical purity. Complexation of (–)-**3** and (+)-**3** with triaminetricarbonylchromium yielded chiral Cr(CO)₃ complexes (–)-(S)_P-(3S)_M-**3a** and (+)-(R)_P-(3R)_M-**3a** stereoselectively. Derivatisation of the complexes by lithiation and reaction with electrophiles gave new substituted chiral Cr(CO)₃ complexes of [2.2]metacyclophanes regioselectively. X-ray structure analyses of one chiral chromium complex (–)-(R)_P-(5S)_M-**14a** and three chiral chromium-free li-

gands (–)-(S)_P-**3**, (–)-(S)_P-**4**, and (–)-(S)_P-**6** led to the assignment of the absolute configurations of all chiral compounds discussed here. The influences of substituents on the chiroptical properties are investigated. The helicity of [2.2]metacyclophanes is discussed. For the first time X-ray structure analyses were performed of a bis-Cr(CO)₃ complex (**9a**) as well as of the first chromium complex **10a** of a heteraphane. Dethioketalisation of (–)-(S)_P-**3** with NBS gave (–)-(S)_P-**18**, the absolute chirality of which has been known, under retention of configuration.

Das [2.2]Metacyclophan-Gerüst mit C_{2h}-Symmetrie bietet einzigartige Möglichkeiten für stereochemische Untersuchungen^[1]. Anbringen von Substituenten an bestimmten Positionen erniedrigt die Symmetrie und führt aufgrund der hohen Ringinversionsbarriere^[2] zu chiralen Molekülen mit hohen Enantiomerstabilitäten. Neben den chiroptischen Eigenschaften dieser Enantiomere ist die Korrelation des Vorzeichens des ¹L_b-Cottoneffekts des Benzol-Chromophors mit der absoluten Konfiguration zur Aufstellung einer Sektoerregel für diese Substanzklasse wichtig^[3].

Achirale unsymmetrisch disubstituierte Aromaten werden durch Überführung in die Tricarbonylchrom-Komplexe zu chiralen Verbindungen. Sie wurden in ihre Enantiomere getrennt, und ihre absolute Konfiguration wurde bestimmt^[4]. Da in chiralen [2.2]Metacyclophan-Cr(CO)₃-Komplexen somit die Chiralität des Cyclophanes mit der der Metallocen-Einheit kombiniert wird, erschien uns eine genauere Untersuchung ihrer chiroptischen Eigenschaften lohnenswert. Grundlage für die vorliegende Arbeit war, daß wir mit **3** ein racemisches [2.2]Metacyclophan fanden, das sich in präparativen Mengen mittels HPLC an chiralen stationären Phasen in seine Enantiomere trennen ließ. Sowohl Komplexierung^[5] mit Triaminetricarbonylchrom als auch Derivatisierung^[6] des Komplexes verlaufen regioselektiv und unter Retention der Konfiguration. Dies birgt ein Potential, helical-chirale [2.2]Metacyclophane als chirale Auxiliare nutzbar zu machen^[7].

Da uns im Verlauf dieser Arbeit die Bestimmung der absoluten Konfiguration von drei chiralen [2.2]Metacyclophanen sowie auch erstmals die eines chiralen [2.2]Metacyclophan-Cr(CO)₃-Komplexes gelang (s. u.), interessierten uns vor allem folgende Fragen:

a) Lassen sich Gesetzmäßigkeiten bei Struktur-Chiroptik-Beziehungen erkennen, insbesondere beim Vergleich mit bereits bekannten Strukturen?

b) Welche Konsequenzen hat das Zusammenwirken von Phan-Chiralität und Metallocen-Chiralität auf den Circulardichroismus (CD)?

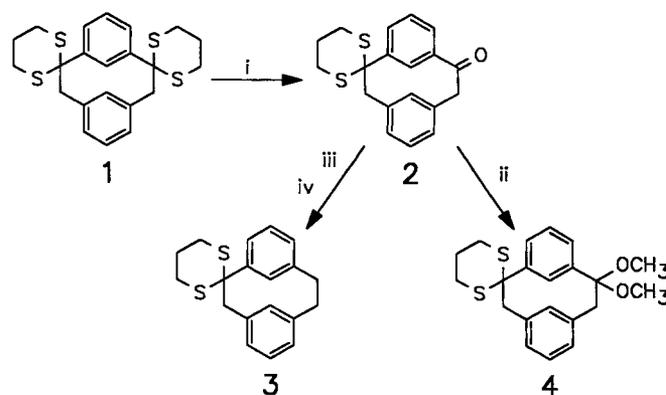
c) Welchen Einfluß haben die eingeführten Substituenten auf den CD?

d) Lassen sich die Ergebnisse an Carbaphanen auf Heteraphane übertragen^[8]?

1. Synthesen

Die Methode der Wahl zur Darstellung carbacyclischer [2.2]Metacyclophane ist die Corey-Seebach-Synthese, durch welche die achirale Verbindung **1** in guter Ausbeute

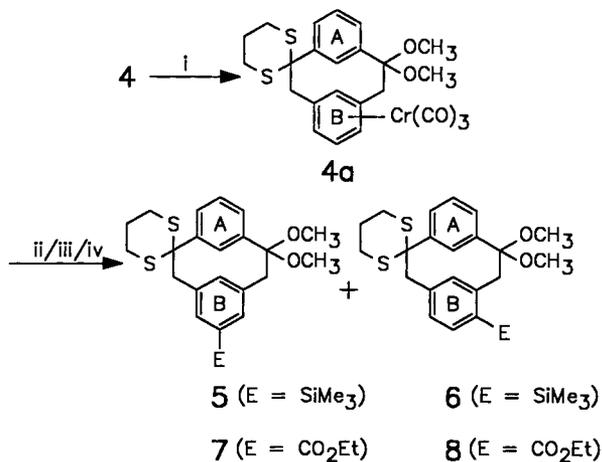
Schema 1. Synthese der racemischen Phane **2**, **3** und **4**: i) NBS/THF/Aceton/Wasser/–15°C; ii) MeOH; iii) TosNHNH₂/CHCl₃; iv) LiAlH₄/THF



zugänglich ist^[9]. Durch selektive Dethioetalisierung nur einer Dithian-Gruppierung von **1** erhielten wir racemisches **2**^[6]. Dieses kann entweder über das Tosylhydrazon mit LiAlH₄ (LAH) zu **3** reduziert werden^[5] oder mit Methanol in nahezu quantitativer Ausbeute in das Ketal **4** übergeführt werden^[6,10] (Schema 1).

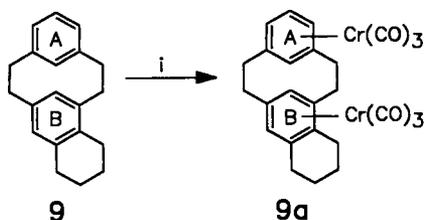
Die Komplexierung von **4** mit Triamintricarbylchrom lieferte regioselectiv (es wird ausschließlich der weniger substituierte Benzolring B komplexiert) den Komplex **4a**, der mit *n*-BuLi/TMEDA lithiiert werden konnte. Die anschließende Abfangreaktion mit Elektrophilen ergab mehrere kernsubstituierte [2.2]Metacyclophane^[5,6] (Schema 2).

Schema 2. Regioselective Komplexierung und Derivatisierung von racem. **4**^[5,6]: i) Cr(CO)₃(NH₃)₃/THF; ii) *n*-BuLi/TMEDA/THF/-78 °C; iii) E-Cl/-78 °C; iv) Pyridin



Wenn beide Benzolringe in [2.2]Metacyclophanen sterisch gut zugänglich sind, dann können die entsprechenden Bis(tricarbylchrom)-Komplexe durch Reaktion mit zwei Äquivalenten Triamintricarbylchrom in guten Ausbeuten dargestellt werden^[5] (Schema 3). Die Tetramethylenbrücke in **9** liegt annähernd in der Ebene des Benzolrings B (vgl. hierzu auch Abb. 11) und stört den Angriff der Cr(CO)₃-Gruppe weniger als z.B. Substituenten in den Ethano-Brücken^[5,6].

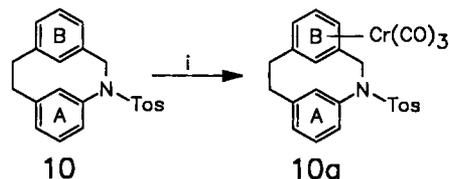
Schema 3. Synthese des Bis(tricarbylchrom)-Komplexes **9a**^[5]: i) Cr(CO)₃(NH₃)₃/THF



Auf dem Weg zur Nutzung chiraler [2.2]Metacyclophane als chirale Auxiliare schien es uns auch wichtig, den großen Vorrat an gut zugänglichen Heteraphanen^[8] zu nutzen. Das Tosylaza-Phan **10** war bekannt und ist in nennenswerten

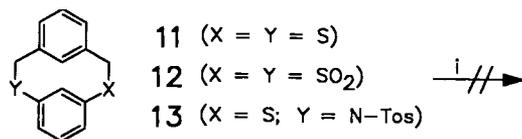
Mengen erhältlich^[11]. Die Überführung in den Cr(CO)₃-Komplex **10a** erfolgt regioselectiv am Benzolring B (Schema 4). Nach dem vor kurzem beschriebenen ersten Cr(CO)₃-Komplex eines Hetero[2.2]metacyclophans^[12] ist **10a** unseres Wissens der erste Cr(CO)₃-Komplex eines Hetera[2.2]metacyclophans.

Schema 4. Regioselective Komplexierung des Heteraphans **10**: i) Cr(CO)₃(NH₃)₃/THF



Die Übertragung auf andere Heteraphane wie 1,10-Dithia[2.2]metacyclophan (**11**)^[13], dessen Bissulfon **12**^[14] oder des Thiaza-Phans **13**^[15] waren bislang erfolglos (Schema 5). **11** und **13** neigen unter den Reaktionsbedingungen zu Zersetzung, und **12** zeigte aufgrund seiner Schwerlöslichkeit in THF keine Umsetzung.

Schema 5. Erfolgreiche Komplexierungsversuche an den Hetera[2.2]metacyclophanen^[8] **11**^[13], **12**^[14] und **13**^[15] (Tos = 4-Methylphenylsulfonyl): i) Cr(CO)₃(NH₃)₃/THF



2. Enantiomerentrennung und -stabilität^[16]

Die Enantiomerentrennungen wurden mittels HPLC an chiralen Säulenmaterialien durchgeführt. Von den uns zur Verfügung stehenden chiralen stationären Phasen eignete sich nur Cellulosetris(3,5-dimethylphenyl)carbammat^[17]. Bei den Phanen **3**, **4** und **6** konnten wir Basislinientrennungen erreichen (Tab. 1). Das [2.2]Metacyclophan **3** war als einziges für die Racematspaltung in präparativem Maßstab geeignet.

Tab. 1. Ringinversionsbarrieren $\Delta\epsilon_{inv}$, [kJ/mol] sowie Kapazitäts- und Trennfaktoren für **3**, **4** und **6** (k_x , k_1 und k_2 = Kapazitätsfaktoren; α = Trennfaktor; Säule: Cellulosetris(3,5-dimethylphenyl)carbammat; Laufmittel *n*-Hexan/2-Propanol (99:1); Flußrate 1 ml/min; T = Temperatur, bei der die Racemisierungskinetik untersucht wurde)

Phan-Nr.	k_x	k_1	k_2	α	ΔG_{Inv}
3 (T = 373 K)	-	0.43	1.06	2.46	123.4
4 (T = 384 K)	-	0.7	1.27	1.8	125.6
6 (T = 377 K)	-	0.2	0.9	4.5	121.6
(-)-(S)p-14	3.3	-	-	-	-
(-)-(S)p-15	1.0	-	-	-	-
(+)-(R)p-16	1.34	-	-	-	-
(+)-(R)p-17	1.12	-	-	-	-

Die Ringinversionsbarrieren der Phane **3**, **4** und **6** wurden nach der Drehwertmethode^[14] bestimmt und die Proben anschließend mittels HPLC und DC auf Zersetzungsprodukte hin untersucht. Erwartungsgemäß zeigen sich nur kleine Unterschiede (Tab. 1), da sich die untersuchten Phane nur an

der Molekülperipherie unterscheiden. Beobachtungen an intraanular substituierten [2.2]Metacyclophanen zeigten dagegen, daß die Ringinversionsbarriere mit zunehmendem Raumanspruch des Substituenten deutlich steigt^[18].

3. Absolute Konfigurationen^[16]

a) Von [2.2]Metacyclophanen

Von jeweils einem der Enantiomere von **3**, **4** und **6** konnten Einkristalle erhalten und durch Röntgenstrukturanalyse die absoluten Konfigurationen eindeutig bestimmt werden. Wir treffen die Zuordnung der absoluten Konfiguration nach den Regeln für die Planarchiralität^[19]. Im Gegensatz zu [2.2]Paracyclophanen ist die Zusatzregel zu beachten, daß die Chiralitätsebene in die Papierebene gelegt werden muß, so daß die Ebene mit geringerer Priorität auf den Betrachter zuweist^[3]; die Chiralitätsebene in (–)-**3** und (–)-**4** ist die des Benzolrings A, in (–)-**6** die des Benzolrings B. Nach der CIP-Nomenklatur^[19] ergeben sich damit folgende Konfigurationen: (–)-(S)_P-**3**, (–)-(S)_P-**4** und (–)-(S)_P-**6**, wobei der Index „P“ für Planarchiralität steht und die Chiralität des Cyclophanteils charakterisiert (das Vorzeichen bezieht sich auf das Vorzeichen des Cotton-Effektes der ¹L_B-Bande des Benzol-Chromophors^[16]) (Abb. 1).

b) Von [2.2]Metacyclophan-Cr(CO)₃-Komplexen

Von (–)-**14a** konnte ebenfalls ein Einkristall gezüchtet werden; dies ermöglichte unseres Wissens die erste durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte absolute Konfiguration eines chiralen [2.2]Metacyclophan-Cr(CO)₃-Komplexes.

Zur Chiralität des [2.2]Metacyclophans kommt hier noch die des Metallozentrums hinzu^[20]; unsymmetrisch disubstituierte Benzol-Cr(CO)₃-Komplexe sind chiral und konnten erstmals in den 60er Jahren in die Enantiomere getrennt werden^[4,20]. Ihre Benennung ist in der Literatur uneinheit-

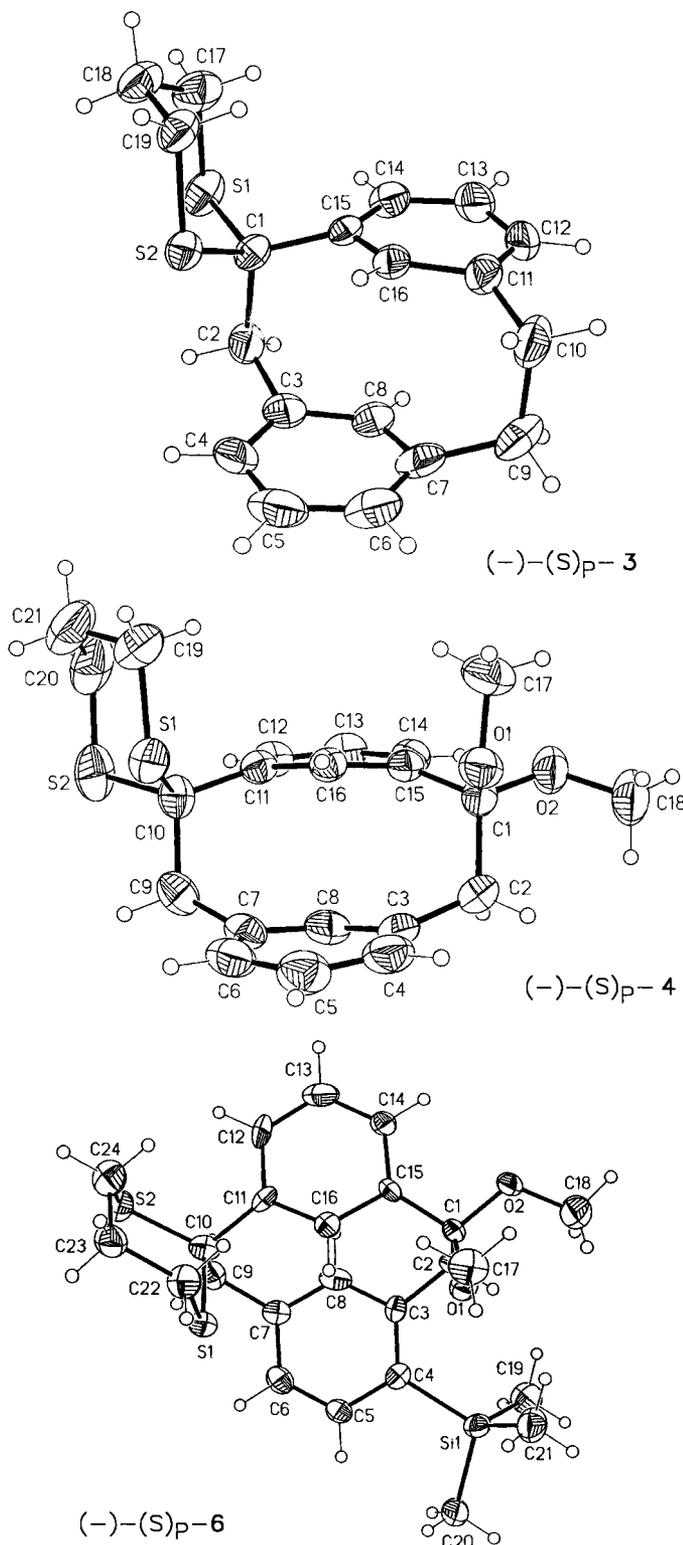


Abb. 1. Röntgenstruktur und absolute Konfiguration von (–)-(S)_P-**3**, (–)-(S)_P-**4** und (–)-(S)_P-**6**^[16] (der Index „P“ steht für Planarchiralität)

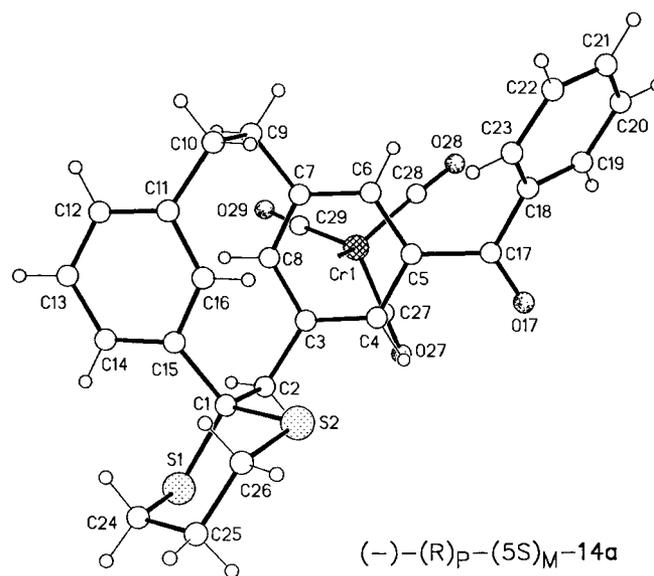


Abb. 2. Röntgenstruktur und absolute Konfiguration von (–)-(R)_P-(5S)_M-**14a** (der Index „M“ steht für die Chiralität der Metallozentereinheit)

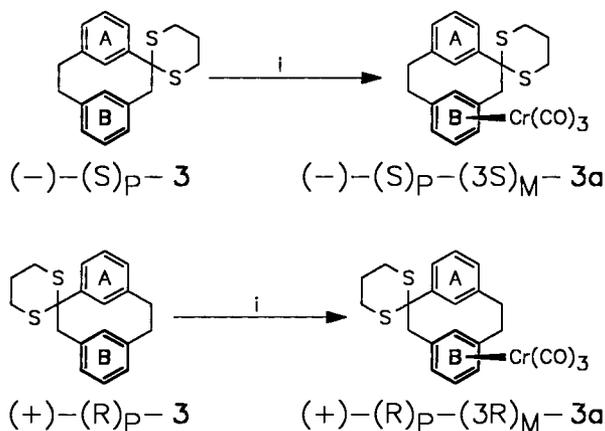
lich und erfolgt nach den Regeln für Planar- oder Zentrochiralität^[4,20]. Durch Einbringen von Substituenten kann sich die Prioritäten-Abfolge ändern, wodurch sich die Bezeichnung der Konfiguration formal umkehrt. Aus Gründen der Einfachheit und Übersichtlichkeit entschieden wir uns für die letzte der genannten Möglichkeiten: Hierbei wird das Cr-Atom als Substituent jedes Ringatoms betrachtet, so daß diese nun formal insgesamt 4 Substituenten haben; es wird nur die Konfiguration des Ringatoms mit der höchsten Priorität angegeben (zur Unterscheidung fügt man den Index „M“ hinzu, um den Bezug zur Metallocen-Einheit anzudeuten)^[4,20]. Die Chiralitätsebene in (–)-**14a** ist nun der Benzolring, der die Cr(CO)₃-Gruppe trägt, und das Ringatom C-5 ist das mit der höchsten Priorität. Somit ergibt sich folgende Spezifikation der absoluten Konfiguration von (–)-**14a**: (–)-(R)_P-(5S)_M-**14a** (Abb. 2).

4. Reaktionen von (+)-**3** und (–)-**3**^[16]

Die Ringinversionsbarriere von [2.2]Metacyclophanen ist so hoch, daß unter den Komplexierungsbedingungen mit Triamintricarbonylchrom in siedendem THF keine Racemisierung zu erwarten ist^[2]. Die Komplexierung von (+)-(R)_P-**3** bzw. (–)-(S)_P-**3** gelang so mit 31% Ausbeute und lieferte die Komplexe (+)-(R)_P-(3R)_M-**3a** bzw. (–)-(S)_P-(3S)_M-**3a** nahezu optisch rein (ee > 99%). Die Ausbeute kann um 12% gesteigert werden, wenn ein zweites Äquivalent Triamintricarbonylchrom eingesetzt wird (Schema 6).

Die Seiten der Benzolringebenen in chiralen [2.2]-Metacyclophanen sind diastereotop. Das H₁ des einen Benzolrings liegt über der (konvexen) Innenseite des anderen, so daß nur noch deren (konkave) Außenseiten für eine Komplexierung in Frage kommen. Die Außenseite des Benzolrings A in **3** ist durch die 1,3-Dithian-Gruppe abgeschirmt^[5,6]. Die Komplexierung verläuft somit diastereoselektiv an der Außenseite des Benzolrings B (Schema 6).

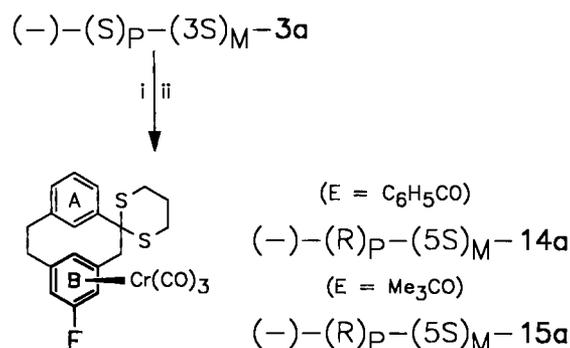
Schema 6. Stereoselektive Komplexierung von (–)-(S)_P-**3** und (+)-(R)_P-**3**: i) 1 Äquivalent Cr(CO)₃(NH₃)₃/THF/31% bzw. 2 Äquivalente Cr(CO)₃(NH₃)₃/THF/43%



Nach unserem optimierten Verfahren^[5,6] lithiierten wir die chiralen Komplexe. Der lithiierte Komplex (–)-(S)_P-(3S)_M-

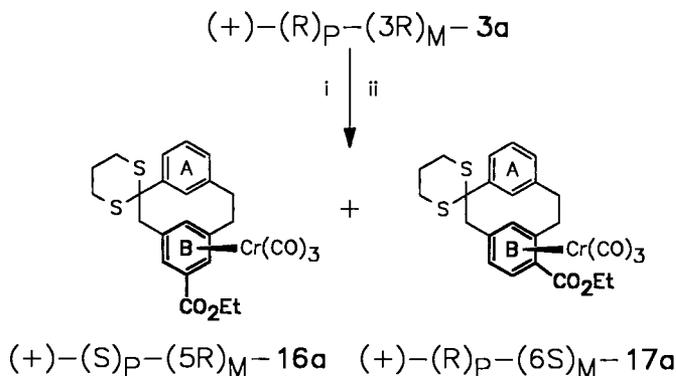
3a wurde mit Benzoylchlorid bzw. 2,2′-Dimethylpropionylchlorid umgesetzt, wobei regioselektiv die 5-Position substituiert wurde (Schema 7). Umsetzungen mit Trimethylsilylchlorid und Chlorameisensäure-ethylester zeigten an ähnlichen Substraten Substitution in 5-Position und in Nachbarstellung zu den Ethano-Brücken^[5,6]. Die unterschiedliche Regioselektivität könnte darauf beruhen, daß die wesentlich schwächeren Elektrophile selektiver reagieren. Des weiteren sind im Trimethylsilyl-Rest die drei Methylgruppen aufgrund der längeren C–Si-Bindung weiter vom aromatischen Kern entfernt. Ein Substituent in Nachbarstellung zur Ethano-Brücke steht nahezu synperiplanar zum äquatorialen Proton^[5,6], so daß die sterischen Wechselwirkungen um so geringer werden, je geringer der Raumanspruch und je größer der Bindungsabstand des Substituenten zum aromatischen Ring ist.

Schema 7. Regioselektive Derivatisierung von (–)-(S)_P-(3S)_M-**3a**: i) *n*-BuLi/TMEDA/–78°C; ii) E–Cl/–78°C



Der lithiierte Komplex (+)-(R)_P-(3R)_M-**3a** wurde mit Chlorameisensäure-ethylester umgesetzt und lieferte wie erwartet ein Produktverhältnis von 5- zu 6-Substitution von 3:1 (Schema 8).

Schema 8. Regioselektive Derivatisierung von (+)-(R)_P-(3R)_M-**3a**: i) *n*-BuLi/TMEDA/–78°C; ii) E–Cl/–78°C

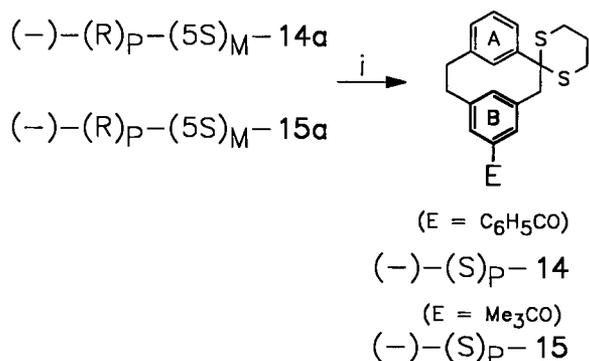


Die Derivatisierung der chiralen [2.2]Metacyclophan-Cr(CO)₃-Komplexe verläuft regioselektiv. Unter den milden Reaktionsbedingungen tritt keine Racemisierung auf, so daß die absoluten Konfigurationen aller hier dargestellten Verbindungen bekannt sind.

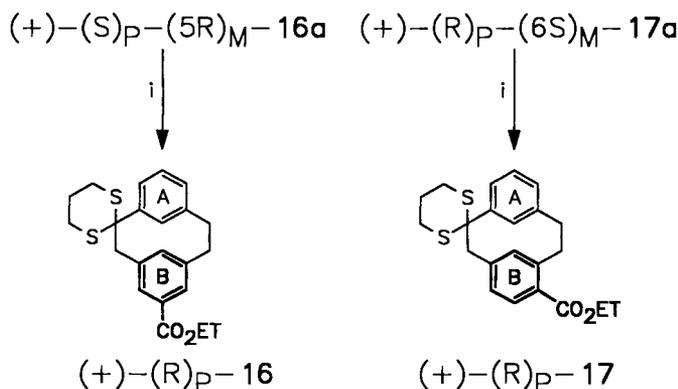
Ein Beweis konnte mit der erfolgreichen Züchtung eines Einkristalls des Komplexes $(-)-14a$ erbracht werden, der aus $(-)-(S)_P-3$ dargestellt wurde. Die unter Retention der Konfiguration verlaufende Komplexierung und Derivatisierung von $(-)-(S)_P-3$ liefert somit erwartungsgemäß $(-)-(R)_P-(5S)_M-14a$.

Eine Dekomplexierung gelang durch Stehenlassen von THF-Lösungen am Tageslicht und liefert die chiralen Chrom-freien Phane in nahezu quantitativen Ausbeuten (Schema 9 und 10). Sie zeigten ausgesprochen schlechte Kristallisationseigenschaften und fielen meist ölig an. Auch der hier charakterisierte $Cr(CO)_3$ -Komplex $(-)-(R)_P-(5S)_M-15a$ konnte nicht kristallin erhalten werden. Durch NMR-Spektroskopie konnten jedoch alle Komplexe dieses Typs eindeutig strukturell zugeordnet werden. Der Ester $(+)-17$ zeigte die charakteristische Hochfeldverschiebung des Signals von $9-H_{ax}$ und die starke Tieffeldverschiebung des Signals von $9-H_{eq}$ ^[6] (Exp. Teil), die dadurch zustande kommen, daß $9-H_{ax}$ im abschirmenden und $9-H_{eq}$ im entschirmenden Anisotropiekegel der Ester-Carbonyl-Gruppe liegen; der regioisomere Ester $(+)-16$ zeigt diese Effekte nicht.

Schema 9. Dekomplexierung der Tricarbonylchrom-Komplexe $(-)-(R)_P-(5S)_M-14a$ und $(-)-(R)_P-(5S)_M-15a$: i) THF/Licht

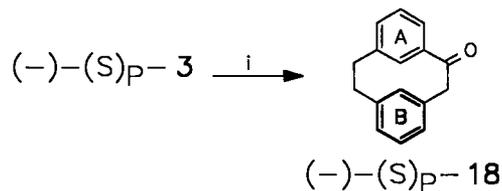


Schema 10. Dekomplexierung der Tricarbonylchrom-Komplexe $(+)-(S)_P-(5R)_M-16a$ und $(+)-(R)_P-(6S)_M-17a$: i) THF/Licht



Die Dethioketalisierung von $(-)-(S)_P-3$ mit NBS^[5] lieferte unter Retention der Konfiguration [2.2]Metacyclophan-10 [$(-)-(S)_P-18$] (Schema 11). Dies folgt zweifelsfrei aus der

Identität seines CD-Spektrums mit dem bereits 1973 von Mislow publizierten CD-Spektrum von $(-)-(S)_P-18$ ^[21] (Abb. 3).



Schema 11. Stereoselektive Dethioketalisierung von $(-)-(S)_P-3$: i) NBS/Aceton/THF/Wasser/ $-20^\circ C$ /85%

5. Chiroptische Eigenschaften^[16]

Der Benzolchromophor zeigt im UV-Spektrum zwei symmetrieverbotene Übergänge, den 1L_a - bei 200 nm und den 1L_b -Übergang bei 254 nm^[22]. Die Abhängigkeit der Absorptionen von links- und rechtscircular polarisiertem Licht von der Wellenlänge (Circulardichroismus) wechselt im Zentrum der UV-Absorptionsbanden ihr Vorzeichen^[23]. Die CD-Kurve zeigt einen annähernd S-förmigen Verlauf, und man spricht von einem positiven Cotton-Effekt, wenn das Maximum der CD-Kurve bei größeren Wellenlängen liegt als das Minimum. Im Bereich der 1L_a -Bande ist das Signal-Rausch-Verhältnis oft ungünstig, und es tritt häufig Überlagerung mit Absorptionsbanden anderer Chromophore auf^[3,22]. Die 1L_b -Bande ist daher die am besten untersuchte, und man kann aus ihrem Cotton-Effekt-Vorzeichen wichtige Rückschlüsse auf den räumlichen Bau des Moleküls ziehen^[24].

Alle Umsetzungsprodukte von $(-)-3$ zeigen einen negativen Cotton-Effekt im Bereich der 1L_b -Bande und besitzen somit (mit gewissen Vorbehalten) die gleiche Konfiguration bezüglich des Phan-Gerüsts. Analog entfalten alle Derivate von $(+)-3$ einen positiven Cotton-Effekt.

Die CD-Kurven der $Cr(CO)_3$ -Komplexe $(-)-3a$ und $(+)-3a$ sind zueinander spiegelbildlich, was auf ihre entgegengesetzte Konfiguration bezüglich Phan- und Metallocen-Chiralität hinweist (Abb. 3). Vorzeichen und Lage der „ $Cr(CO)_3$ -Bande“ der Derivate von $(-)-3a$ weisen einen kurzwelligen negativen und einen langwelligen positiven Cotton-Effekt auf; entsprechend zeigt die „ $Cr(CO)_3$ -Bande“ der Derivate von $(+)-3a$ einen kurzwelligen positiven und einen langwelligen negativen Cotton-Effekt (Abb. 4–6). Dies ist ein Indiz für die gleiche Konfiguration der Metallocen-Einheit von $(+)-16a$ und $(+)-17a$ verglichen mit $(+)-3a$ bzw. $(-)-14a$ und $(-)-15a$ verglichen mit $(-)-3a$, auch wenn sich formal die Bezeichnung durch Anwenden der Regel für Zentrochiralität ändern kann.

Diesen Zusammenhang konnten wir durch Röntgenstrukturuntersuchungen an Einkristallen von $(-)-3$ und seinem Derivat $(-)-14a$ zusätzlich stützen (Abb. 1 und 2). Da Komplexierung und Derivatisierung der Tricarbonylchrom-Komplexe in stereochemisch eindeutiger Weise verlaufen, war dies zu erwarten.

Unterschiedliche Substituenten an den Ethano-Brücken (vgl. 3 und 4) scheinen, ebenso wie die $SiMe_3$ -Gruppe in $(-)-$

6, die Lage der 1L_b -Bande von [2.2]Metacyclophanen kaum zu beeinflussen^[22] (Tab. 2). So weisen die CD-Kurven der konfigurationsgleichen Phane (-)-(S)_P-3, (-)-(S)_P-4 und (-)-(S)_P-6 große Übereinstimmungen auf (Abb. 3).

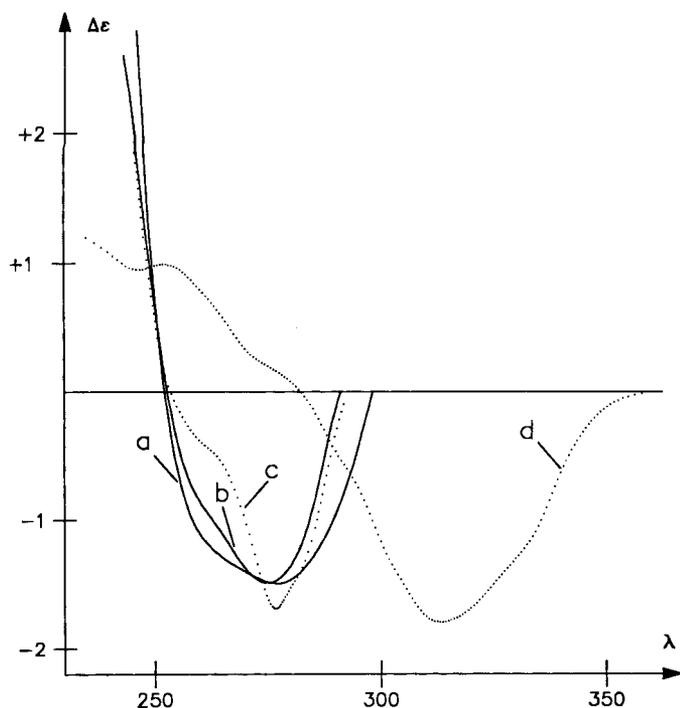


Abb. 3. CD-Kurven (quantitativ) der konfigurationsgleichen Phane (-)-(S)_P-3 (Kurve c), (-)-(S)_P-4 (Kurve b), (-)-(S)_P-6 (Kurve a) und (-)-(S)_P-18^[21] (Kurve d × 1/10)

(-)-M-Substituenten am aromatischen Kern hingegen verschieben sie deutlich bathochrom^[25]; man vergleiche (-)-3 mit (-)-14 und (-)-15 bzw. (+)-3 mit (+)-16 und (+)-17 in Tab. 2. Beim Vergleich der stellungsisomeren Ethylester (+)-16 und (+)-17 fällt auf, daß die Ester-gruppe in 6-Stellung gegenüber der in 5-Stellung die 1L_b -Bande um 11 nm zu höheren Wellenlängen verschiebt. Die Benzoyl-Gruppe in (-)-14 zeigt eine starke bathochrome Verschiebung von über 20 nm gegenüber der Stammverbindung (-)-3; die Benzoyl-Gruppe zählt jedoch zu den „starken“ Substituenten, bei denen intramolekulare Charge-Transfer-Banden auftreten können, die dann die 1L_b -Bande überdecken^[3].

Im Vordergrund unserer Experimente stand die Absicht, den Einfluß der Cr(CO)₃-Gruppe auf den Circular dichroismus zu untersuchen. Obwohl eine ganze Reihe von Cr(CO)₃-Komplexen von axial-chiralen Verbindungen existiert^[26] und auch bereits früher über die Synthese von Cr(CO)₃-Komplexen chiraler [2.2]Metacyclophane berichtet wurde^[27], sind uns keine Arbeiten über den Einfluß der Cr(CO)₃-Gruppe auf den CD bekannt.

In Abb. 4 ist deutlich zu erkennen, daß die Cr(CO)₃-Gruppe die Lage der 1L_b -Bande hypsochrom verschiebt; das Vorzeichen des Cotton-Effekts ändert sich dabei nicht, und die Amplitude scheint relativ wenig beeinflusst zu werden (siehe auch Tab. 2). Neben diesem Cotton-Effekt ist zwischen 300 und 350 nm der für die Cr(CO)₃-Gruppe charak-

teristische zu sehen^[26], dessen Vorzeichen dem der 1L_b -Bande entgegengesetzt ist; im längerwelligen Bereich tritt ein erneuter Vorzeichenwechsel auf.

Die CD-Kurven aller komplexierten Substitutions-Produkte zeigen diese hypsochrome Verschiebung der 1L_b -Bande im Vergleich mit den Chrom-freien Phanen. Die Substituenten beeinflussen die Lage der 1L_b -Bande in den Cr(CO)₃-Komplexen qualitativ ähnlich wie in den Chrom-freien Phanen (s.o. und Tab. 2). Im längerwelligen Bereich zeigen die CD-Kurven zum Teil komplizierte Aufspaltungen; sie könnten von Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen Cr(CO)₃-Gruppen und (-)-M-Substituent herrühren.

Die Ketone (-)-14a und (-)-15a weisen bei höheren Wellenlängen jeweils zwei Maxima im positiven Bereich auf, die bei (-)-14a bathochrom gegenüber (-)-15a verschoben sind; (-)-14a besitzt zusätzlich eine Schulter im negativen Bereich bei 326 nm (Tab. 2 und Abb. 5). Das CD-Spektrum von (-)-14 ist ebenfalls komplizierter als das des Ketons

(-)-3	244 (+2.2), 252 (0), 259 (-1.2), <u>277 (-1.7)</u> , 293 (0)
(-)-3a	246 (+2.1), 257 (0), <u>268 (-1.9)</u> , 291 (0), <u>322 (+3.8)</u> , 370 (0), 410 (-0.3), 459 (0)
(-)-14	262 (pos.), 276 (pos.), 285 (0), <u>299 (neg.)</u>
(-)-14a	258 (+2.1), 275 (0), <u>286 (-1.3)</u> , 304 (-0.24), 326 (-0.7), 344 (0), 373 (+1.0), 391 (+0.8), 430 (+1.2), 483 (0)
(-)-15	242 (pos.), 249 (0), 258 (neg.), 263 (neg.), <u>287 (neg.)</u> , 315 (0)
(-)-15a	252 (pos.), 261 (0), <u>280 (neg.)</u> , 306 (0), 353 (pos.), 386 (pos.), 417 (pos.), 468 (0)
(+)-3	242 (-2.5), 255 (0), <u>276 (+1.3)</u> , 292 (0)
(+)-3a	242 (-2.7), 255 (0), <u>269 (+2.4)</u> , 290 (0), 320 (-3.8), 361 (0), 380 (+0.8), 450 (0)
(+)-16	<u>285 (pos.)</u> , 293 (0), 302 (neg.), 310 (0), 318 (pos.), 380 (0)
(+)-16a	240 (neg.), 254 (0), <u>276 (pos.)</u> , 291 (0), 312 (neg.), 335 (neg.), 354 (neg.), 374 (neg.), 412 (neg.), 452 (0), 476 (pos.), 524 (0)
(+)-17	256 (neg.), 275 (0), <u>296 (pos.)</u> , 320 (0)
(+)-17a	250 (neg.), 272 (0), <u>281 (pos.)</u> , 294 (0), 329 (neg.), 360 (0), 398 (pos.), 460 (0)
(-)-4	235 (-1.5), 237 (0), 241 (+2.8), 252 (0), <u>275 (-1.6)</u> , 291 (0)
(+)-4	242 (-2.1), 252 (0), <u>276 (+1.7)</u> , 293 (0)
(-)-6	240 (+8.3), 251 (0), <u>279 (-1.5)</u> , 299 (0)
(-)-18	235 (+12), 245 (+9), 250 (+10), 283 (0), 315 (-18.2), 358 (0)

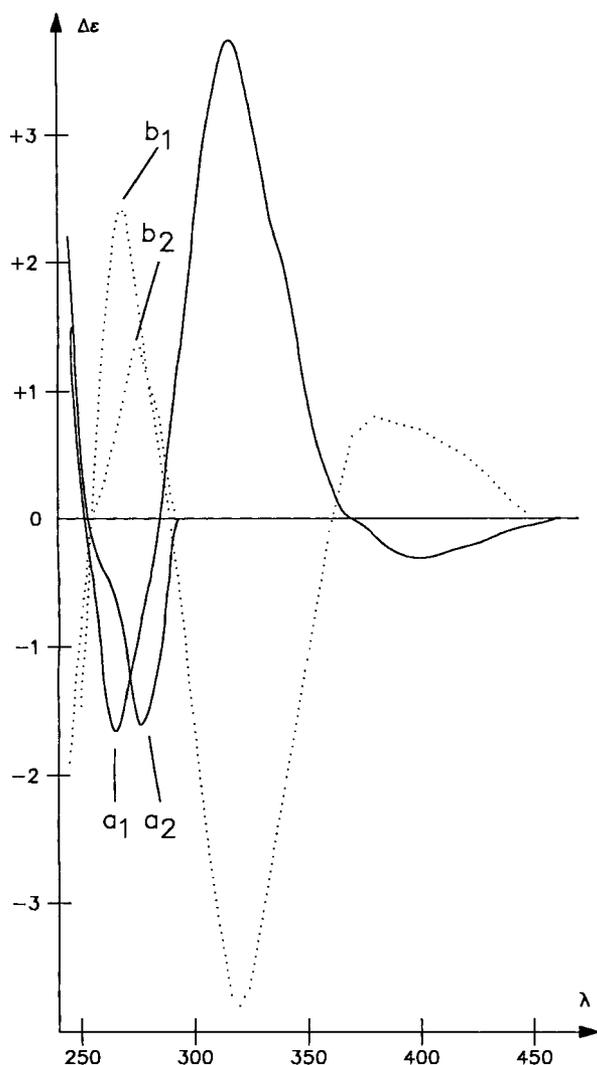


Abb. 4. Zum Einfluß der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe auf den CD (quantitativ) von chiralen [2.2]Metacyclophanen [(–)-(S)_P-**3** (Kurve a₂), (–)-(S)_P-(3S)_M-**3a** (Kurve a₁), (+)-(R)_P-**3** (Kurve b₂) und (+)-(R)_P-(3R)_M-**3a** (Kurve b₁)]

(–)-**15** und weist im Wellenlängen-Bereich oberhalb von 300 nm einen zusätzlichen negativen Cotton-Effekt auf (Tab. 2 und Abb. 5).

Während der Ester (+)-**17** noch ein einfaches CD-Spektrum mit nur einem positiven Cotton-Effekt bei 296 nm zeigt, findet man bei dem stellungsisomeren Ester (+)-**16** mehrere Vorzeichenwechsel (Abb. 6). Der Circular dichroismus der entsprechenden $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe ist kompliziert, unterscheidet sich jedoch deutlich: Die CD-Kurve von (+)-**16a** ist im Bereich 300–450 nm negativ und mehrfach aufgespalten; die CD-Kurve von (+)-**17a** wird bei 294 nm negativ [zum Vergleich: 291 nm bei (+)-**16a**] und wechselt das Vorzeichen bei 360 nm erneut. Die geringe Amplitude der ¹L_b-Bande von (+)-**17a** kommt vermutlich durch Überlagerung mit der stärkeren, für die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe charakteristischen Bande zustande (Abb. 6).

Ein Vergleich der chiroptischen Eigenschaften mit denen anderer bereits beschriebener chiraler [2.2]Metacyclophane

ist schwierig, da diese in den Ethano-Brücken keine Substituenten tragen. Außerdem ist die Zuordnung der absoluten Konfiguration bei einigen kernsubstituierten Phanen kontrovers^[28]. Die Zuordnung erfolgt dabei hauptsächlich durch chemische Korrelation mit Verbindungen bekannter Chiralität, da bisher nur wenige Röntgenstrukturuntersuchungen vorliegen^[21,29].

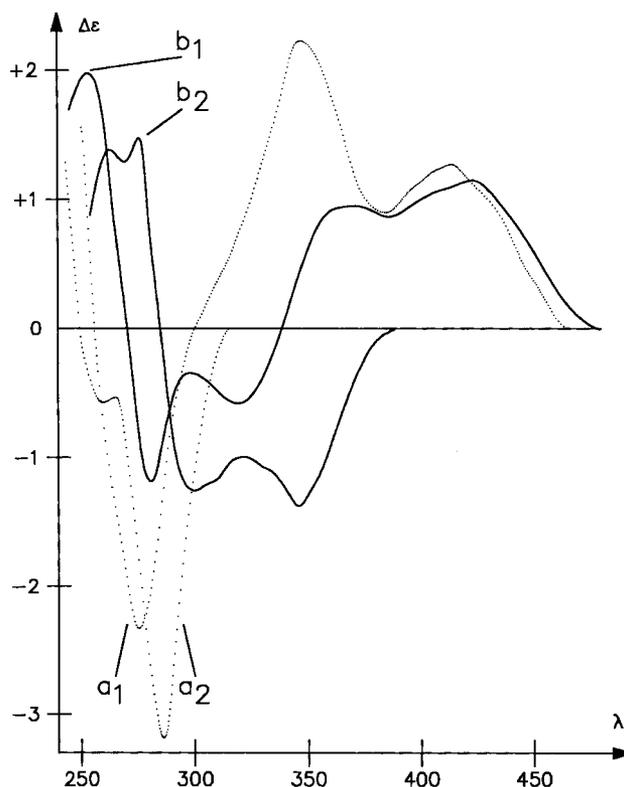


Abb. 5. Vergleich der CD-Spektren der Ketone (–)-(S)_P-**14** (Kurve b₂, qualitativ) und (–)-(S)_P-**15** (Kurve a₂, qualitativ) und deren $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen (–)-(R)_P-(5S)_M-**14a** (Kurve b₁, quantitativ) und (–)-(R)_P-(5S)_M-**15a** (Kurve a₁, qualitativ)

Tab. 3. Spezifische Drehwerte bei 298 K in *n*-Butanol (– = linksdrehend; + = rechtsdrehend); Konzentrationen: (–)-**3**: *c* = 0.35 mg/ml; (+)-**3**: *c* = 0.27 mg/ml; (+)-**4**: *c* = 0.17 mg/ml; (–)-**6**: *c* = 0.22 mg/ml

λ [nm]	589	578	546	436	365	302
(–)- 3	+71	+76	+82	+126	+203	+195
(+)- 3	-78	-84	-88	-126	-188	-199
(+)- 4	-53	-62	-80	-157	-278	-491
(–)- 6	+9	+9	+4	-3	-91	-160
(–)- 14	-	-	-	-	-	-
(–)- 15	-	-	-	+	+	+
(+)- 16	+	+	+	-	-	-
(+)- 17	+	-	-	-	-	-

Bei den von uns beschriebenen Verbindungen scheint es jedoch so zu sein, daß die Lage der Dithian-Gruppe relativ zum zweiten Benzolring das Vorzeichen der ¹L_b-Bande und damit den Chiralitätssinn bestimmt: Substituenten in der

anderen Ethano-Brücke oder am aromatischen Kern und selbst Komplexierung des Benzolrings B mit der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe ändern nur die Lage, nicht jedoch das Vorzeichen des Cotton-Effekts der $^1\text{L}_b$ -Bande.

Für einige der dargestellten Enantiomere konnten die optischen Drehwerte bestimmt werden (Tab. 3). Alle Tricarbonylchrom-Komplexe absorbierten dagegen im gesamten

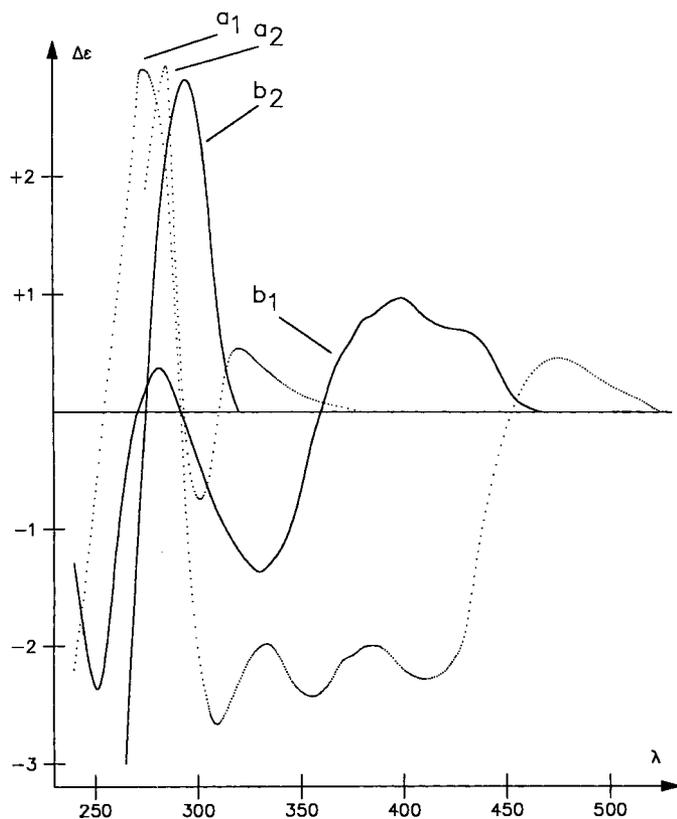


Abb. 6. Circulardichroismus der Ester (+)-(R)_P-16 (Kurve a₂, qualitativ) und (+)-(R)_P-17 (Kurve b₂, qualitativ) sowie deren $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen (+)-(S)_P-5(R)_M-16a (Kurve a₁, quantitativ) und (+)-(R)_P-6(S)_M-17a (Kurve b₁, qualitativ)

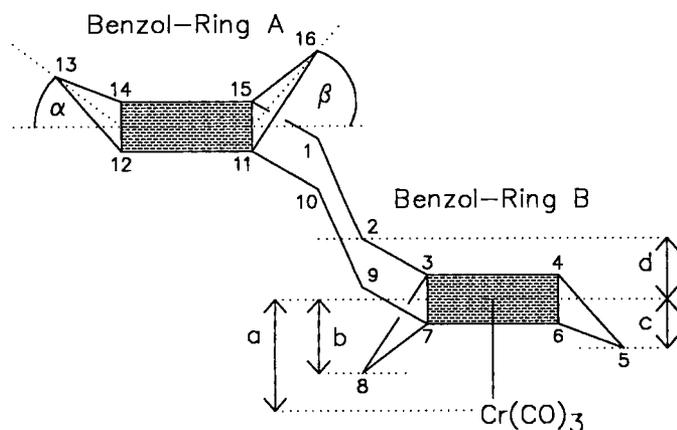


Abb. 7. Zur Wannendeformation der Benzolringe in [2.2]Metacyclophanen (a = Abstand des Cr-Atoms, b = Abstand von C8 bzw. C16, c = Abstand von C5 bzw. C13 und d = Abstand der Brücken-C-Atome C1, C2, C9, C10 von der jeweiligen Bezugsebene; α = Abwinkelung von C13 bzw. C5 und β = Abwinkelung von C16 bzw. C8 von der jeweiligen Bezugsebene)

Wellenlängenbereich so stark, daß hier keine Drehwertmessungen vorgenommen werden konnten.

6. Röntgenstrukturuntersuchungen

Zur Beschreibung der Wannendeformation der Benzolringe in [2.2]Metacyclophanen sind die folgenden Ebenen definiert^[5,6]: C3, C4, C6 und C7 als Bezugsebene des Benzolrings B und C11, C12, C14 und C15 als Bezugsebene des Benzolrings A (Abb. 7); Atome oder Atomgruppen, die oberhalb ihrer Bezugsebene stehen, erhalten ein positives Vorzeichen, solche unterhalb ein negatives (Tab. 4 und 5).

Die Bindungsabstände und -Winkel dieser chiralen carbacyclischen Phane^[8] sind erwartungsgemäß denen der früher publizierten racemischen Phane ähnlich^[5,6]. Bemerkenswert ist nur der kurze intraanulare Abstand von 253 pm in **9a** (Tab. 5).

Die Verbindung (–)-(S)_P-6 besitzt in ihrer Elementarzelle zwei voneinander unabhängige Moleküle, die sich in einigen geometrischen Parametern deutlich unterscheiden (Tab. 4 und Abb. 8). Hier könnten Packungseffekte im Kristall eine Rolle spielen. Trotz der bei [2.2]Metacyclophanen oft betonten Vorteile, daß Kristallstrukturdaten auf das Verhalten in Lösung übertragen werden können, sollten Kristall-Packungseffekte also nicht völlig außer Acht gelassen werden.

Die Benzoyl-Gruppe in (–)-(R)_P-5(S)_M-14a steht gestaffelt bezüglich der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe (Abb. 2). In **10a** nimmt die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe eine um 60° gedrehte Konformation an und steht nun ekliptisch zu C3, C5 und C7 (Abb. 9). Die beiden $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Aren-Einheiten in **9a** weisen unterschiedli-

Tab. 4. Vergleich der Röntgenstrukturdaten der Chrom-freien Phane (–)-(S)_P-3, (–)-(S)_P-4 und (–)-(S)_P-6 sowie des racemischen Phans **6**^[5]; (Abstände [pm]; darunter Winkel [°] (Definition im Text und in Abb. 7); X = mittlerer Abstand der Brücken-C-Atome von ihrer Bezugsebene; σ_A bzw. σ_B = Abweichung der die Bezugsebene bildenden C-Atome von der Planarität; A: Abstände

A	(–)-4	(–)-6	rac. 6 ^[5]	(–)-3	
C8-C16	263	260	259	261	
C8	-13.1 (11.1)	-12.9 (11.3)	-11.4 (10.1)	-13.5 (11.6)	-10.8 (9.1)
C16	+9.8 (8.5)	+8.2 (7.6)	+9.6 (8.3)	+9.1 (7.6)	+11.4 (9.5)
C5	-5.1 (4.2)	-8.6 (7.5)	-3.4 (3.3)	-6.2 (5.9)	-3.1 (2.7)
C13	+5.2 (4.5)	+7.5 (6.6)	+4.6 (4.2)	+5.4 (4.5)	+4.9 (4.1)
C1	-43.8	-47.2	-43.9	-44.4	-46.3
C10	-38.7	-46.2	-38.9	-42.7	-39.4
C2	+33.8	+33.1	+39.8	+42.1	+40.8
C9	+45.0	+33.2	+31.8	+28.2	+41.8
X	40.3	39.9	38.6	39.3	42.1
Si	-	-1.2	-11.9	-11.4	-
C1-C2	156.2	152.7	157.2	155.8	157.6
C9-C10	157.5	155.9	156.0	156.5	155.8
σ_A	0.5	0.2	1.2	1.7	0.5
σ_B	0.9	0.7	1.2	0.2	0.1

che Konformationen auf (Abb. 9); dies zeigt wiederum, daß die Konformation der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe von Substituenten leicht beeinflusst wird^[5,6,30].

Tab. 5. Vergleich der Röntgenstrukturdaten der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe **9a**, **10a** und $(-)(R)_P$ -**14a**; Abstände [pm], darunter Winkel [°] (Definition im Text und Abb. 7); X = mittlerer Abstand der Brücken-C-Atome von ihrer Bezugsebene; $\text{Cr}-E_A$ bzw. $\text{Cr}-E_B$ = Abstand des Cr-Atoms von der Bezugsebene; Y_A bzw. Y_B = mittlerer Abstand des Cr-Atoms zu den Benzolring-C-Atomen der Ebenen A bzw. B; σ_A bzw. σ_B = Abweichung der die Bezugsebene bildenden C-Atome von der Planarität; A: Abstände

A	10a	(-)-14a	9a
C8-C16	261	260	253
C8	-12.6 (10.7)	-14.3 (11.9)	-5.5 (7.3)
C16	+12.3 (10.5)	+11.1 (9.4)	+10.9 (9.9)
C5	-3.7 (3.3)	-4.0 (3.3)	-5.9 (5.5)
C13	+5.5 (4.7)	+6.1 (5.0)	+8.3 (6.7)
C1	-	-47.2	-38.8
N1	-41.7	-	-
C10	-44.2	-41.5	-28.3
C2	+38.8	+30.8	+42.1
C9	+40.5	+34.1	+38.8
X	41.3	38.4	37.0
Carb.-C	-	-19.3 (5.1)	-
C17	-	-	+2.1
C20	-	-	-8.3
C1-C2	-	156.3	160.7
N1-C2	147.7	-	-
C9-C10	155.7	155.4	159.0
$\text{Cr}-E_A$	-	-	176.8
Y_A	-	-	223.0
$\text{Cr}-E_B$	-175.5	174.4	176.6
Y_B	220.9	221.5	223.5
σ_A	0.7	0.1	0.9
σ_B	1.1	0.3	0.2

Die regioselektive Komplexierung des der N-Tosyl-Gruppe abgewandten Benzolrings ist dadurch zu erklären, daß die *p*-Tosyl-Gruppe die (konkave) Außenseite des ihr benachbarten Rings gegenüber einem Angriff der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe abschirmt (Abb. 10).

Die Röntgenstruktur von **9a** zeigt (Abb. 11), daß ein Substituent am aromatischen Kern deutlich weniger zu sterisch abstoßenden Wechselwirkungen mit der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe führt als ein Substituent in der Ethano-Brücke, wie z. B. die *p*-Tosyl-Gruppe in **10a** (Abb. 10).

Hinsichtlich des Einsatzes chiraler $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe von [2.2]Metacyclophanen als chirale Auxiliare ist die Konformation des Phenylrestes in $(-)(R)_P$ -**14a** bezüglich des komplexierten Benzolrings interessant^[31]; die beiden stehen senkrecht zueinander, wobei der Phenylrest auf der der Dithian-Gruppe abgewandten Seite steht (Abb. 12). Dadurch ist der Angriff eines Nucleophils an der Carbonyl-

Gruppe nur noch von der der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe entgegengesetzten Seite möglich.

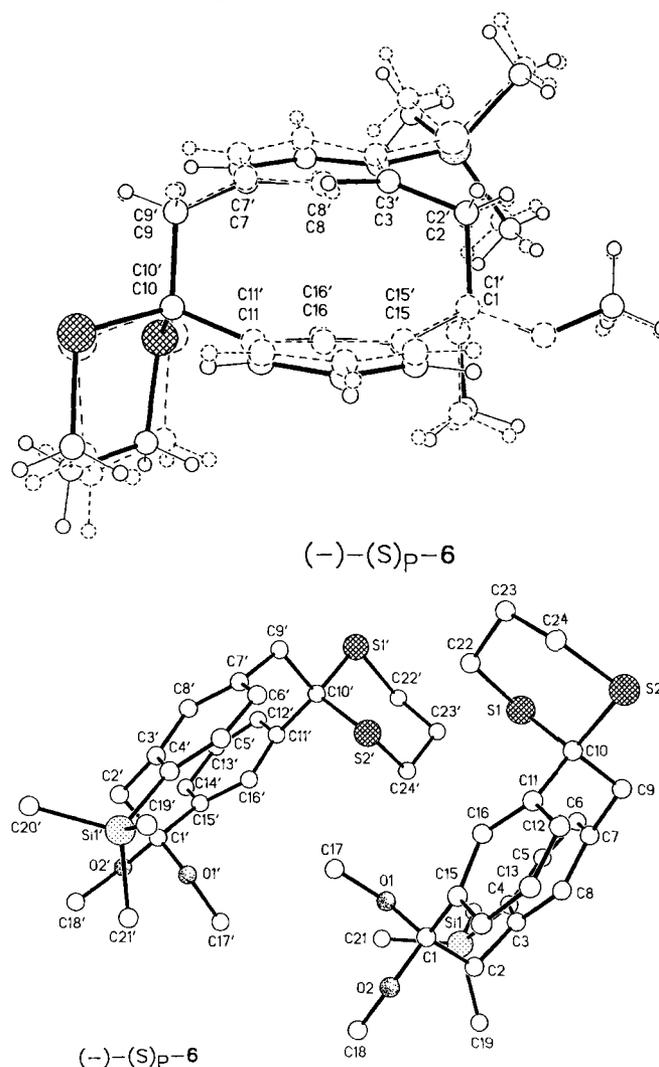


Abb. 8. Die beiden in der Elementarzelle von $(-)(S)_P$ -**6** enthaltenen Moleküle, übereinander gelegt

Versuche zur Reduktion der Carbonyl-Gruppe in $(-)(R)_P$ -**14a** und $(-)(R)_P$ -**15a** mit LiAlH_4 waren ebenso erfolglos wie Umsetzungen mit Schwefel-Yliden und Grignard-Reagentien^[7b,32]; bei Reaktionstemperaturen unter 0°C trat mit Hydrid-Ionen und S-Yliden sofortige Zersetzung ein, mit EtMgBr wurde keine Reaktion beobachtet (beim Erhitzen unter Rückfluß zeigte sich auch hier Zersetzung des Komplexes).

7. Zur Helicität der [2.2]Metacyclophane

Das [2.2]Metacyclophan-Gerüst läßt sich von Helicen-Gerüsten ableiten^[33], wenn man die kondensierten Benzolringe formal sukzessive abspaltet (Abb. 13). Chirale [2.2]Metacyclophane sind aufgrund ihrer guten Zugänglichkeit eine gut geeignete Verbindungsklasse zur Erforschung der noch wenig bekannten Zusammenhänge zwischen Helicität und chiroptischen Eigenschaften.

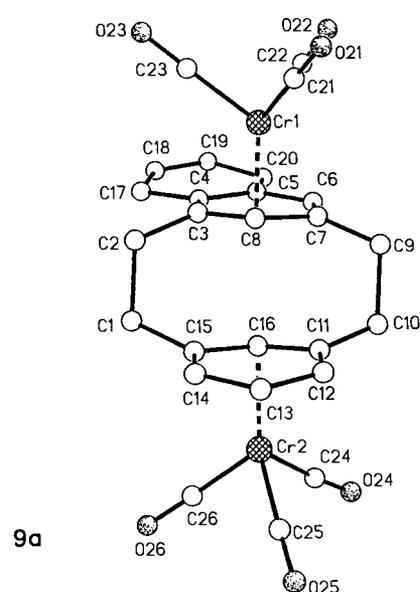
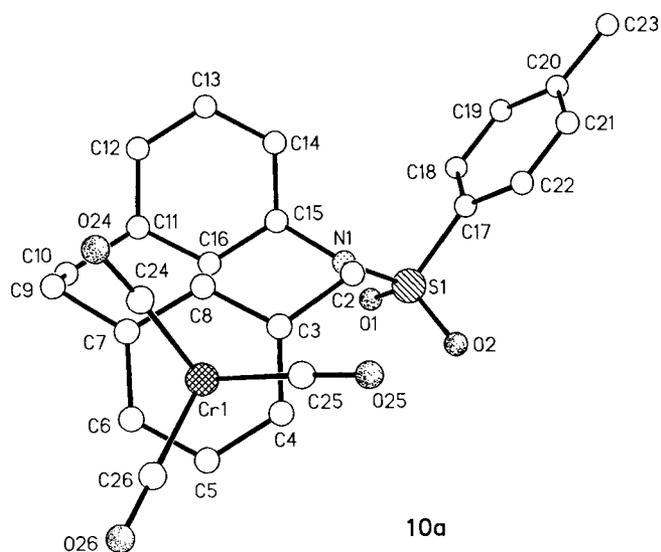
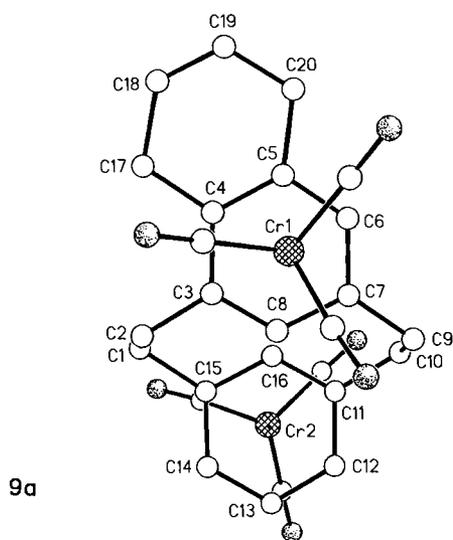
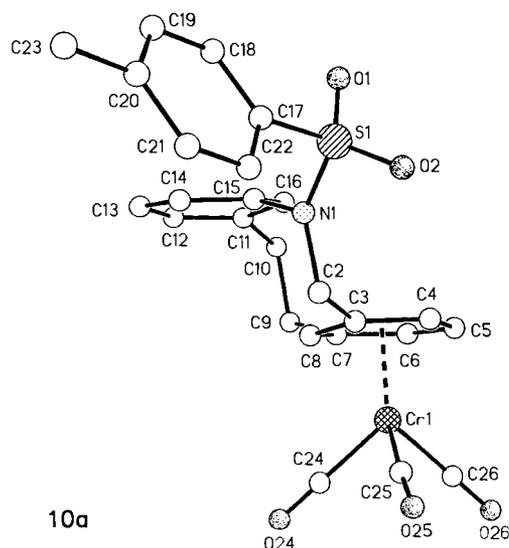
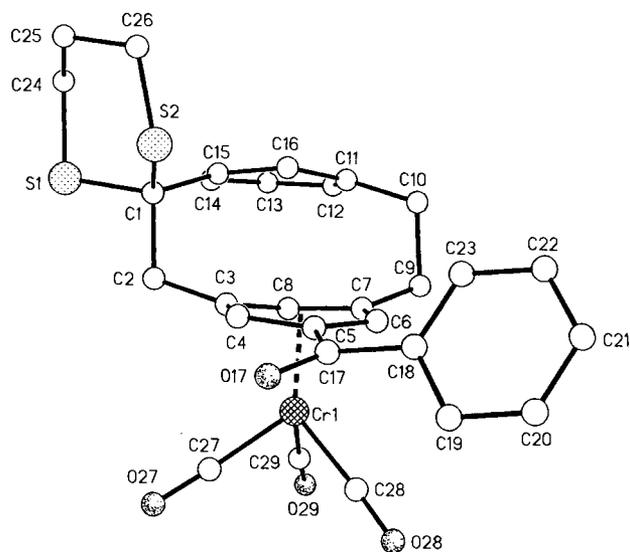
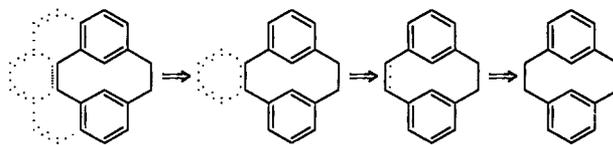
Abb. 11. Röntgenstruktur des Bis(tricarbonylchrom)-Komplexes **9a**Abb. 9. Zur Konformation der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe: Röntgenstruktur von **10a** und **9a** [siehe Abb. 2 für $(-)-(R)_P-(5S)_M-14a$]Abb. 10. Zur Abschirmung der Außenseite eines Benzolrings durch die *p*-Tosylgruppe: Röntgenstruktur von **10a**Abb. 12. Zur Konformation der Benzoylgruppe bezüglich des komplexierten Benzolrings in $(-)-(R)_P-(5S)_M-14a$ 

Abb. 13. Zur Analogie zwischen Helicenen und [2.2]Metacyclophanen; links ein [2]Pentahelicen, rechts [2.2]Metacyclophan

Das Ausmaß der Verdrillung der beiden Benzolringe gegeneinander in chiralen [2.2]Metacyclophanen kann quantitativ mit den von uns in der vorangegangenen Mitteilung dieser Reihe vorgeschlagenen Helicitätswinkeln ausgedrückt

werden^[5]. In Abb. 14 sind die verschiedenen Orientierungen der Benzolringe zueinander zusammengefaßt.

Chiralität kann in [2.2]Metacyclophane einmal durch Substitution von H-Atomen der Ethano-Brücken oder der Benzolringe eingeführt werden, vor allem aber durch Substitution von C-Atomen der Ethano-Brücken durch Hetero-

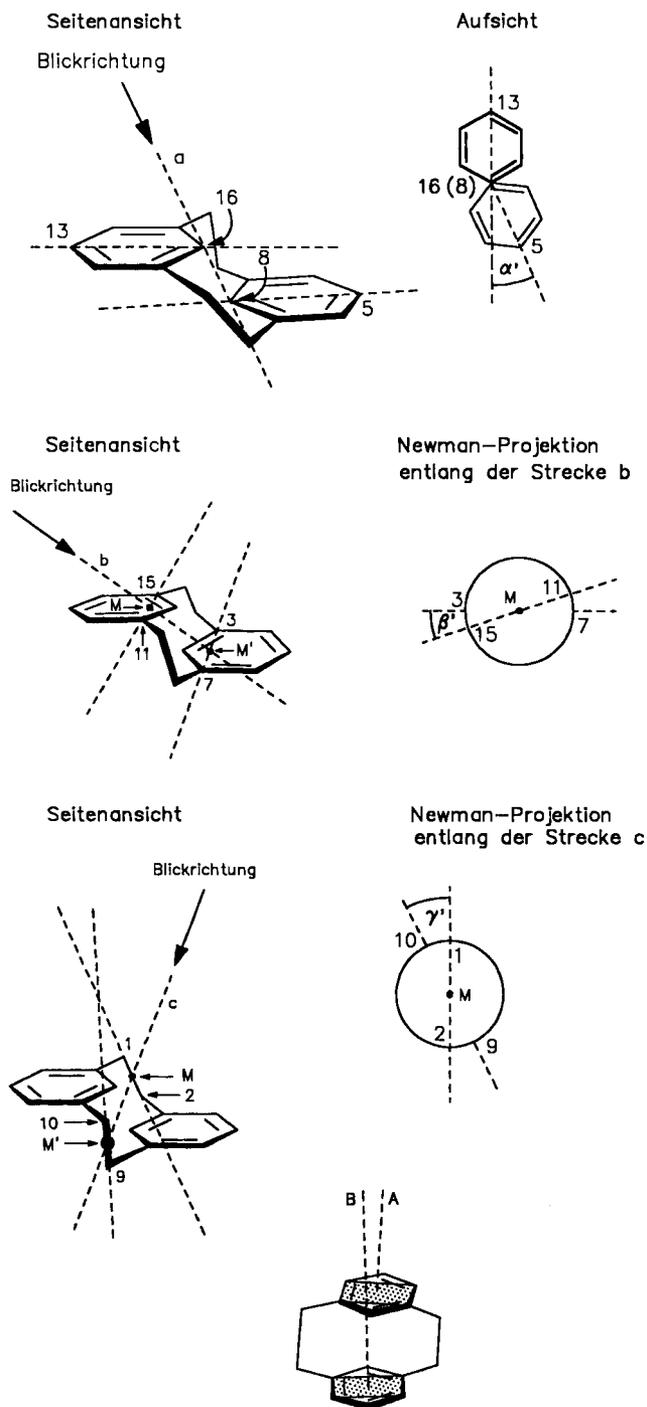


Abb. 14. Zur Definition der Helicitätswinkel^[5]: Der Winkel α' beschreibt die „horizontale Verdrehung“, der Winkel β' die „Verdrillung“ der Benzolringebenen, der Winkel γ' beschreibt die Lage der zentralen Bindungen der Ethano-Brücken zueinander und der Winkel zwischen den beiden Ebenen-Normalen (unten) wird durch δ beschrieben

Atome wie Schwefel oder Stickstoff. In den letzten Jahren haben wir eine ganze Reihe dieser Heteraphane synthetisiert (Abb. 15) und hinsichtlich ihrer chiroptischen Eigenschaften untersucht^[15,18,34].

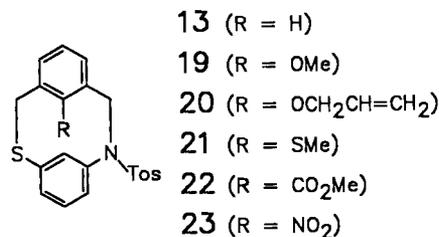


Abb. 15. Einige intraanular substituierte Heteraphane

Aufgrund der nun unterschiedlichen Bindungslängen in den Ethano-Brücken (vgl. $d_{C-S} \approx 180$ pm^[35], $d_{C-N} \approx 145$ pm, $d_{C-C} \approx 155$ pm) erwartet man bei den Heteraphanen im Vergleich zu den Carbaphanen eine stärkere „Verdrillung“ (große β' -Winkel) und eine größere „horizontale Verdrehung“ (große α' -Winkel) der beiden Benzolringe gegeneinander (Tab. 6).

Tab. 6. Intraanularer Abstand (C8—C16) [pm] und Helicitätswinkel [°] der oben beschriebenen Verbindungen im Vergleich mit bereits früher veröffentlichten intraanular substituierten Heteraphanen

Phan-Nr.	C8-C16	α'	β'	γ'	δ
(-)-(S)p-3	265	0.5	0.3	0.0	2.8
(-)-(S)p-4	263	0.9	1.4	1.9	4.7
(-)-(S)p-6	260	1.8	2.4	5.0	16.1
racem. 6	259	0.2	0.6	0.8	3.0
261	261	0.8	1.0	2.6	11.1
(-)-(R)P-(5S) _M -14a	260	0.9	0.3	1.8	9.6
10 ^[11]	261	0.9	0.6	3.0	4.4
10a	261	0.0	0.9	0.0	1.5
9a	253	1.8	1.0	0.9	2.4
13 ^[15b]	257	0.4	2.5	5.6	5.4
19 ^[34c]	268	1.9	1.2	4.3	6.1
20 ^[34a]	267	0.6	1.7	5.4	17.9
	263	1.0	2.5	6.0	14.5
21 ^[34b]	272	2.7	0.3	1.0	17.7
22 ^[34c]	272	2.9	0.6	3.3	15.1
23 ^[34a]	271	1.1	1.1	6.6	18.5
	271	1.9	0.6	5.4	19.4

Die Winkel α' und β' unterscheiden sich kaum beim Übergang von Carba- zu Heteraphanen; bedenkt man weiterhin den möglichen Einfluß von Packungseffekten im Kristall [vgl. (-)-(S)p-6 und racem. 6], so treten Substituenten-Effekte in den Hintergrund. Dafür spricht auch, daß kein eindeutiger Gang zu größeren Winkeln erkennbar ist, wenn die dem Phan-Gerüst aufgezwungene Spannung erhöht wird.

Auffällig sind jedoch die im Vergleich zu den Carbaphanen um 2–3fach größeren γ' -Werte der Heteraphane (Tab. 6). Der Winkel γ' beschreibt die relative Lage der zentralen Bindungen in den Ethano-Brücken zueinander

(Abb. 14). Durch den langen Abstand S1 – C15 im Vergleich zu N10 – C11 vergrößert sich der Winkel der beiden Bindungen S1 – C2 zu N10 – C9 (Abb. 16).

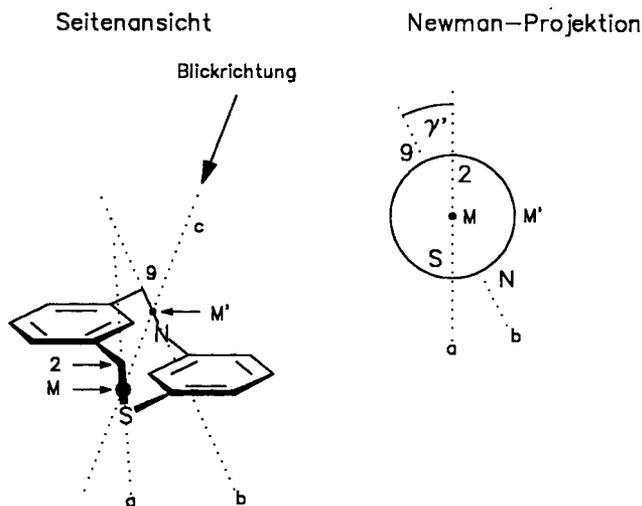


Abb. 16. Zur Erklärung der relativ großen γ' -Winkel in [2.2]Metacyclophanen mit Schwefel und Stickstoff in den Ethano-Brücken

Im Vergleich mit den Carbaphanen sind die Winkel der Flächen-Normalen (ausgedrückt durch δ) groß. Die intranularen Substituenten führen zu starken sterischen und wahrscheinlich auch elektronischen abstoßenden Wechselwirkungen mit dem zweiten Benzolring. Dies veranlaßt die Benzolringe zu einer starken „horizontalen“ Kippbewegung relativ zueinander, die idealisiert in Abb. 17 dargestellt ist (siehe auch Abb. 8); sie trägt jedoch nicht zur Schraubenform bei^[5].

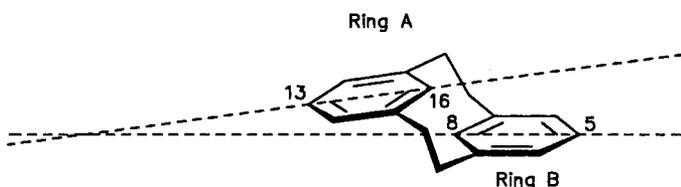


Abb. 17. Idealisierte „horizontale“ Kipp-Bewegung der Benzolringe in [2.2]Metacyclophanen^[5]

8. Zusammenfassung und Ausblick

Die Reaktivitäts-Umpolung von Aromaten durch die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe^[36] ist sehr geeignet zur Synthese einer Vielzahl von chiralen [2.2]Metacyclophanen. Der Vorteil liegt darin, daß nur ein gut in die Enantiomere zu trennendes racemisches Phan gefunden werden muß. Sowohl Komplexierung als auch Derivatisierung laufen stereo- und regio-selektiv ab und liefern chirale Phane in hohen optischen Ausbeuten. Nach den herkömmlichen Verfahren muß jedes racemische Gemisch einzeln getrennt werden, was oft nur angereicherte Enantiomere ergibt^[4,22,27,29].

Sterische und elektronische Spannungen, die dem [2.2]Metacyclophan-Gerüst aufgezwungen werden, werden durch Winkeldeformationen in beiden Ethano-Brücken auf-

gefangen. Die stark unterschiedlichen Abwinkelungen der einzelnen Brückenatome, mit jedoch relativ konstant bleibender mittleren Abweichung X (Tab. 4 und 5), sowie die recht großen γ' -Werte der Heteraphane^[8] (Tab. 6) sind hierfür ein Indiz. Für die Änderung der relativen Lage der beiden Benzolringe zueinander ist die „horizontale“ Kippbewegung (Abb. 12 und 8) energetisch deutlich gegenüber den anderen Bewegungsmöglichkeiten bevorzugt. Die oft um eine Zehnerpotenz größeren molaren Extinktionskoeffizienten $\Delta\epsilon$ der Heteraphane^[18] können also nicht direkt mit größeren Helicitätswinkeln korreliert werden. Die Helicitätswinkel geben jedoch eine genauere Vorstellung vom räumlichen Bau von [2.2]Metacyclophanen, als es durch Angabe von Bindungsabständen und -winkeln möglich ist.

Wir danken der *Stiftung Volkswagenwerk* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Sonderforschungsbereich SFB334) für die Unterstützung von Teilen dieser Arbeit. Den Herren *W. Schmidt*, *R. Hoss* und *R. Güther* sind wir für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn Dr. *G. Eckhardt* für die Massenspektren und Herrn *E. Gessi* für die CD- und UV-Spektren zu Dank verpflichtet. Unser Dank gilt ferner Prof. *Y. Okamoto* (Osaka, Japan), der uns Cellulose-tris(3,5-dimethylphenyl)carbammat zur Verfügung gestellt hat.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Bruker WM-250 (250 MHz). – ¹³C-NMR: WM-250 (62.9 MHz). – Schmp. (nicht korrigiert): Kofler-Mikroskop-Heiztisch. – MS: MS-30, MS-50 A. E.I. – HPLC-MS: HPLC (Säule: Lichrosorb Si60-5 μm ; 125 \times 3 mm), gekoppelt mit einem HP-5989-A-Massenspektrometer (Fa. Hewlett-Packard, Palo Alto, USA). – Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien, Kieselgel 60 F₂₅₄ (Merck). – Säulenchromatographie: Kieselgel (63–100 μm) (Merck). – HPLC: präparativ: Pumpe Model 510, Detektor Lambda-Max Model 481 (F. Waters) sowie HPLC-Pumpe M 305, Holochrome-Detektor (Fa. Gilson). – HPLC-Säule: Cellulose-tris(3,5-dimethylphenyl)carbammat (50 \times 2 cm). – Polarimeter: 241 LC (Perkin-Elmer). – CD: Dichrographie III, CNRS-Roussel-Jouan (Fa. ISA Jobin Yvon). – UV: Cary 17, Varian Associated. – Gasreinigung: Oxisorb (Krämer & Martin).

Vorbereitungen: Die verwendeten Apparaturen wurden ausgeheizt und mit sauerstofffreiem Ar unter Normaldruck gesetzt. Das THF wurde über Natrium/Benzophenon destilliert und im Ultraschallbad entgast. Alle Apparaturen, die für Komplexierung, Derivatisierung und anschließende säulenchromatographische Trennung verwendet wurden, wurden mit Alu-Folie gegen Licht geschützt.

Allgemeines Verfahren zur Komplexierung: 1 mmol des [2.2]Metacyclophanen wird im Ar-Gegenstrom in einen Kolben mit Rückflußkühler, Gaseinlaß und Gasauslaß gegeben und in 40 ml THF gelöst. Dann setzt man 1 mmol Triamintricarbonylchrom hinzu und erhitzt auf dem Wasserbad 3.5 h unter Rückfluß. Nach jeweils 1 h wird ein Ar-Strom durch die Apparatur geleitet. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen, verdampft das THF i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel.

Allgemeines Verfahren zur Lithiierung und elektrophilen Substitution: 0.5 mmol des Komplexes werden in einem Kolben mit Septum, Ar-Gaseinlaß und Gasauslaß in 10 ml THF gelöst, und die gelbe Lösung wird auf -78°C gekühlt. Durch das Septum spritzt man nun zuerst 1.5 mmol *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) und anschließend 1.5 mmol *n*-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan). Nach 3–4 h hat sich die Lösung rotbraun gefärbt. Man gibt nun

1.5 mmol des Elektrophils durch das Septum hinzu, rührt noch 1 h und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Das THF wird i. Vak. verdampft und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Die Komplexe lassen sich aus Methanol/Petrolether 50–70 °C (1:1, v/v) bei –50 °C kristallisieren. Es sind gelbe oder orangefarbene licht- und luftempfindliche Kristalle, die sich auf der Heizbank zersetzen [(–)-15a fiel als orangerotes Öl an].

Tricarbonyl{spiro[1,3-dithian-2,2'-[2.2]metacyclophan]}-(B)}-anti-chrom [(–)-(S)_P-(3S)_M-3a]^[5]: a) Aus 312 mg (1.0 mmol) (–)-3 und 189 mg (1.0 mmol) Triamintricarbonylchrom; Ausb. 139 mg (31%). – b) Aus 312 mg (1.0 mmol) (–)-3 und 378 mg (2.0 mmol) Triamintricarbonylchrom; Ausb. 195 mg (43%).

Ring-B-anti-Tricarbonylchrom-Komplex (–)-(R)_P-(5S)_M-14a: Aus 80 mg (0.18 mmol) (–)-(S)_P-(3S)_M-3a, 0.08 ml (0.54 mmol) TMEDA,

0.34 ml (0.54 mmol) *n*-BuLi und 0.063 ml (0.54 mmol) Benzoylchlorid; Ausb. 31 mg (31%); *R*_f = 0.15 [CH₂Cl₂/Cyclohexan (1:1)]. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.9–2.1 (m, 3H, 9-H_{ax}, C₃H₆), 2.18 (d, 1H, 2-H_{ax}), 2.45 (td, 1H, 10-H_{ax}), 2.56 (s, 1H, 8-H), 2.6–2.7 (m, 2H, C₃H₆), 2.75–2.9 (m, 2H, 9-H_{eq}, C₃H₆), 3.03 (d, 1H, 2-H_{eq}), 3.08–3.2 (m, 1H, C₃H₆), 3.35 (dt, 1H, 10-H_{eq}), 5.9 (s, 1H, Aryl-H), 6.02 (s, 1H, Aryl-H), 6.5 (s, 1H, 16-H), 7.4–7.65 (m, 5H, Aryl-H), 7.85 (dd, 2H, C₆H₅), 8.02 (dd, 1H, 14-H). – HPLC-MS: *m/z* (%) = 552 [M⁺] (5), 468 [M⁺ – 3 CO] (80), 416 [M⁺ – 3 CO, – Cr] (40), 105 [PhCO⁺] (100).

5-Benzoyl-Derivat (–)-(S)_P-14: Aus 30 mg (0.054 mmol) (–)-(R)_P-(5S)_M-14a in 20 ml THF; Ausb. 21 mg (92%), Schmp. 144–145 °C (*n*-Hexan). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.88–2.05 (m, 2H, C₃H₆), 2.16 (td, 1H, C₂H₄), 2.4–2.55 (m, 4H, C₃H₆, C₂H₄, 2-H_{ax}),

Tab. 7. Kristalldaten der Verbindungen **9a**, **10a**, (–)-**14a**, (–)-(S)_P-**3**, (–)-(S)_P-**4**^[a] und (–)-(S)_P-**6**^[b]; System: SHELXT-Plus^[37]; Strukturlösung: Direkte Methoden; Verfeinerung: Full-Matrix Least Squares; Wasserstoff-Atome: Riding-Modell, fixierte isotrope *U*; Strahlung: Mo-K_α (λ = 71.073 pm); Temperatur: 298 K; Monochromator: Graphit; Diffraktometer: CAD4 Vierkreisdiffraktometer [bei (–)-(S)_P-**3**: R3m/V Vierkreisdiffraktometer^[38]]

	9a	10a	(–)-(S) _P -4 ^[a]	(–)-(S) _P -6	(–)-(S) _P -3	(–)-(R) _P -(5S) _M -14a
Kristallparameter						
Empirische Formel	C ₂₆ H ₂₂ O ₆ Cr ₂	C ₂₅ H ₂₁ NO ₅ SCr	C ₂₁ H ₂₄ O ₂ S ₂	C ₂₄ H ₃₂ O ₂ S ₂ Si	C ₁₉ H ₂₀ S ₂	C ₂₉ H ₂₄ O ₄ S ₂ Cr
Molmasse [a.m.u.]	534.4	499.5	372.5	444.7	312.5	552.6
Kristall-Farbe	gelbe Platten	gelbe Platten	farblose Prismen	farblose Platten	farblose Blöcke	rote Blöcke
Kristalldim. [mm]	0.2·0.3·0.7	0.3·0.5·1.0	0.6·0.8·1.0	0.1·0.5·0.5	0.4·0.6·0.7	0.2·0.3·0.45
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /n	Pca2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [pm]	851.9(3)	1187.6(1)	876.5(1)	1210.0(3)	632.3(1)	833.3(1)
b [pm]	2553.3(3)	1151.2(1)	1015.5(1)	1740.6(3)	918.8(2)	1308.9(1)
c [pm]	1164.2(6)	1695.9(2)	2149.1(1)	2238.8(8)	2701.5(7)	2385.5(2)
α [°]	90	90	90	90	90	90
β [°]	110.67(4)	90	90	90	90	90
γ [°]	90	90	90	90	90	90
V [nm ³]	2.333(2)	2.3185(5)	1.9129(3)	4.715(2)	1.5695(6)	2.6020(3)
Z	4	4	4	8	4	4
ρ (ber.) [g·cm ⁻³]	1.531	1.430	1.294	1.252	1.322	1.411
μ(Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0.977	0.620	0.277	0.283	0.330	0.615
F(000)	1096	1032	792	1904	664	1144
Strukturlösung und -verfeinerung:						
Parameter	307	298	228	524	191	326
absolute Struktur	-	η = 1.1(2)	η = 1.2(2)	η = 0.9(3)	η = 0.6(3)	η = 1.03(6)
Wichtungsschema	ω ⁻¹ = σ ² (F) + 0.0000F ²	ω ⁻¹ = σ ² (F) + 0.0030F ²	ω ⁻¹ = σ ² (F) + 0.0006F ²	ω ⁻¹ = σ ² (F) + 0.0010F ²	ω ⁻¹ = σ ² (F) + 0.0040F ²	ω ⁻¹ = σ ² (F) + 0.0006F ²
Gemessene Reflexe	4393	4450	3659	9030	3038	4918
Unabh. Reflexe	4064 (R _{int} = 0.038)	2118 (R _{int} = 0.034)	3346 (R _{int} = 0.020)	8304 (R _{int} = 0.010)	2770 (R _{int} = 0.053)	4575 (R _{int} = 0.019)
Beobachtete Reflexe mit F > nσ(F):						
n = 4	-	-	3002	-	-	-
n = 3	2094	1710	-	4800	2505	3692
R	0.099	0.043	0.037	0.080	0.057	0.043
R _w	0.063	0.045	0.038	0.069	0.059	0.041
Restelektronendichte _{max.} /min. [e·Å ⁻³]	0.73/-0.74	0.62(nahe Cr)/-0.35	0.31/-0.44	0.73/-0.62	0.48/-1.11	0.64/-0.40
Meßparameter:						
Scan-Typ	ω	ω/θ	ω/θ	ω	ω	ω
Scan-Bereich (ω)	1.70° + 0.35 tanθ	0.90° + 0.35 tanθ	1.00° + 0.35 tanθ	1.50° + 0.35 tanθ	1.00°	0.90° + 0.35 tanθ
Meßbereich (2θ_{max})						
	50°	50°	50°	50°	50°	50°
h: -10 → 9		h: 0 → 14	h: -10 → 10	h: -14 → 14	h: -7 → 7	h: -9 → 9
k: 0 → 30		k: -13 → 13	k: 0 → 12	k: 0 → 20	k: 0 → 10	k: 0 → 15
l: 0 → 13		l: -20 → 0	l: 0 → 25	l: 0 → 26	l: 0 → 32	l: 0 → 28

[a] Extinktionskorrektur. – [b] 193 K.

2.74 (dt, 1H, C₃H₆), 3.05–3.26 (m, 3H, C₃H₆, C₂H₄), 3.38 (d, 1H, 2-H_{eq}), 4.27 (s, 1H, 8-H), 5.63 (s, 1H, 16-H), 7.2–7.6 (m, 5H, Aryl-H), 7.6 und 7.68 (s und s, 2H, 4-H, 6-H), 7.85 (dd, 2H, C₆H₅), 7.95 (dd, 1H, 14-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 25.5, 27.1 und 28.2 (C₃H₆), 39.9 und 40.9 (C-9, -10), 53.2 (C-2), 63.2 (C-1), 126.0 und 127.5 (Aryl-CH), 128.2 (2 Aryl-CH, C₆H₅), 128.3 (Aryl-CH, C₆H₅), 129.8 (Aryl-CH), 130.1 (2 Aryl-CH, C₆H₅), 130.6 (Aryl-CH), 131.9 (Aryl-C), 132.1 und 136.1 (Aryl-CH), 136.5, 137.7, 138.1, 138.3 und 140.0 (Aryl-C), 140.2 (Aryl-CH), 196.7 (C=O). – HPLC-MS: *m/z* (%) = 416 [M⁺] (100), 388 [M⁺ – CO] (30), 311 [M⁺ – C₆H₅CO] (10).

Ring-B-anti-Tricarbonsylchrom-Komplex (–)-(R)_P(5S)_M-15a: Aus 80 mg (0.18 mmol) (–)-(S)_P(3S)_M-3a, 0.08 ml (0.54 mmol) TMEDA, 0.34 ml (0.54 mmol) *n*-BuLi und 0.066 ml (0.54 mmol) 2,2'-Dimethylpropionylchlorid; Ausb. 35 mg (36%); R_f = 0.32 [CH₂Cl₂/Cyclohexan (1:1)]. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.4 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.95 (td, 1H, 9-H_{ax}), 2.0–2.1 (m, 2H, C₃H₆), 2.18 (d, 1H, 2-H_{ax}), ²J_{HH} = 12.8 Hz), 2.42 (td, 1H, 10-H_{ax}), 2.55 (s, 1H, 8-H), 2.59–2.67 (m, 2H, C₃H₆), 2.73–2.88 (m, 2H, C₃H₆, 9-H_{eq}), 3.11 (dt, 1H, C₃H₆), 3.13 (d, 1H, 2-H_{eq}), ²J_{HH} = 12.8 Hz), 3.35 (dt, 1H, 10-H_{eq}), 6.06 und 6.14 (s und s, 2H, 4-H, 6-H), 6.47 (s, 1H, 16-H), 7.2–7.3 (m, 1H, 12-H), 7.54 (t, 1H, 13-H), 8.02 (m, 1H, 14-H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 25.4, 27.3 und 28.2 (C₃H₆), 28.8 (CH₃), 38.6 (C-9), 40.0 (C-10), 44.4 [C(CH₃)₃], 51.0 (C-2), 62.8 (C-1), 91.0 (Aryl-C), 95.1, 95.3 und 97.2 (Aryl-CH), 102.0 und 110.3 (Aryl-C); 126.6, 128.4 und 131.2 (Aryl-CH), 137.6 (Aryl-C), 137.7 (16-H), 139.5 (Aryl-C), 203.2 (C=O), 231.6 [Cr(CO)₃]. – HPLC-MS: *m/z* (%) = 532 [M⁺] (8), 448 [M⁺ – 3 CO] (100), 396 [M⁺ – 3 CO, – Cr] (32).

5-(2,2-Dimethylpropionyl)-Derivat (–)-(S)_P-15: Aus 30 mg (0.056 mmol) (–)-(R)_P(5S)_M-15a in 20 ml THF; Ausb. 21 mg (94%). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.4 [s, 9H, C(CH₃)₃], 1.9–2.0 (m, 2H, C₃H₆), 2.05–2.2 (m, 2H, C₂H₄), 2.38–2.5 (m, 2H, C₃H₆), 2.5 (d, 1H, 2-H_{ax}), 2.72 (dt, 1H, C₃H₆), 3.0–3.2 (m, 3H, C₃H₆, C₂H₄), 3.38 (d, 1H, 2-H_{eq}), 4.18 (s, 1H, 8-H), 5.53 (s, 1H, 16-H), 7.15–7.26 (m, 1H, 12-H), 7.44 (t, 1H, 13-H), 7.49 und 7.6 (s und s, 4-H, 6-H), 7.94 (dd, 1H, 14-H). – HPLC-MS: *m/z* (%) = 396 [M⁺] (100), 339 [M⁺ – C(CH₃)₃] (30), 311 [M⁺ – C(CH₃)₃, – CO] (25).

Tricarbonsyl{spiro[1,3-dithian-2,2'-(2.2)]metacyclophan-(B)}-anti-chrom [(+)-(R)_P(3R)_M-3a]: a) 312 mg (1.0 mmol) (+)-(S)_P-3 und 189 mg (1.0 mmol) Triamintricarbonsylchrom; Ausb. 139 mg (31%). – b) Aus 312 mg (1.0 mmol) (+)-(S)_P-3 und 378 mg (2.0 mmol) Triamintricarbonsylchrom; Ausb. 195 mg (43%).

Ring-B-anti-Tricarbonsylchrom-Komplex (+)-(S)_P(5R)_M-16a: Aus 80 mg (0.18 mmol) (+)-(R)_P(3R)_M-3a, 0.08 ml (0.54 mmol) TMEDA, 0.34 ml (0.54 mmol) *n*-BuLi und 0.07 ml (0.54 mmol) Chlorameisensäure-ethylester; Ausb. 38 mg (41%); R_f = 0.28 [CH₂Cl₂/Cyclohexan (2:1)]. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.38 (t, 3H, CH₃), 1.88 (td, 1H, 9-H_{ax}), 1.95–2.05 (m, 2H, C₃H₆), 2.17 (d, 1H, 2-H_{ax}), ²J_{HH} = 12.8 Hz), 2.40 (td, 1H, 10-H_{ax}), 2.46 (s, 1H, 8-H), 2.55–2.62 (m, 2H, C₃H₆), 2.7–2.9 (m, 2H, C₃H₆, 9-H_{eq}), 3.05 (d, 1H, 2-H_{eq}), ²J_{HH} = 12.8 Hz), 3.1 (dt, 1H, C₃H₆), 3.33 (dt, 1H, 10-H_{eq}), 4.3–4.45 (m, 2H, –OCH₂–), 5.98 und 6.09 (s und s, 2H, 4-H bzw. 6-H), 6.42 (s, 1H, 16-H), 7.2–7.3 (m, 1H, 12-H), 7.52 (t, 1H, 13-H), 8.0 (dd, 1H, 14-H). – HPLC-MS: *m/z* (%) = 520 [M⁺] (15), 436 [M⁺ – 3 CO] (100), 384 [M⁺ – 3 CO, – Cr] (30).

5-Ethoxycarbonyl-Derivat (+)-(R)_P-16: Aus 30 mg (0.058 mmol) (+)-(S)_P(5R)_M-16a in 20 ml THF; Ausb. 21 mg (95%). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.4 (t, 3H, CH₃), 1.85–2.05 (m, 2H, C₃H₆), 2.18–2.22 (m, 2H, C₂H₄), 2.35–2.57 (m, 3H, C₃H₆, 2-H_{ax}), 2.75 (dt,

1H, C₃H₆), 3.05–3.25 (m, 3H, C₃H₆, C₂H₄), 3.41 (d, 1H, 2-H_{eq}), ²J_{HH} = 12.6 Hz), 4.22 (s, 1H, 8-H), 4.38 (q, 2H, –OCH₂–), 5.53 (s, 1H, 16-H), 7.2 (d, 1H, 12-H), 7.45 (t, 1H, 13-H), 7.82 (s, 1H, Aryl-H), 7.88 (s, 1H, Aryl-H). – HPLC-MS: *m/z* (%) = 384 [M⁺] (100), 356 [M⁺ – CO] (30).

Ring-B-anti-Tricarbonsylchrom-Komplex (+)-(R)_P(6S)_M-17a: Aus 80 mg (0.18 mmol) (+)-(R)_P(3R)_M-3a, 0.08 ml (0.54 mmol) TMEDA, 0.34 ml (0.54 mmol) *n*-BuLi und 0.07 ml (0.54 mmol) Chlorameisensäure-ethylester; Ausb. 14 mg (15%); R_f = 0.37 [CH₂Cl₂/Cyclohexan (2:1)]. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.36 (t, 3H, CH₃), 1.65 (td, 1H, 9-H_{ax}), 1.9–2.05 (m, 2H, C₃H₆), 2.15

Tab. 8. Atomkoordinaten von (–)-(S)_P-3 (· 10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm² · 10^{–1}). Äquivalente isotrope U sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)
S(1)	4147(2)	4896(1)	333(1)	48(1)
S(2)	-171(2)	3622(1)	426(1)	37(1)
C(1)	1843(6)	4717(4)	733(1)	33(1)
C(2)	2664(7)	3753(5)	1175(1)	42(1)
C(3)	975(7)	3464(4)	1554(1)	42(1)
C(4)	-370(8)	2284(4)	1513(2)	52(1)
C(5)	-2238(9)	2228(6)	1781(2)	62(2)
C(6)	-2803(9)	3388(6)	2075(2)	59(2)
C(7)	-1496(7)	4580(5)	2126(1)	48(1)
C(8)	469(7)	4549(4)	1893(1)	42(1)
C(9)	-2297(9)	6015(6)	2320(2)	57(2)
C(10)	-3136(8)	6983(5)	1889(2)	54(1)
C(11)	-1432(7)	7268(4)	1519(1)	40(1)
C(12)	-40(8)	8412(4)	1583(1)	48(1)
C(13)	1806(8)	8469(5)	1312(2)	50(1)
C(14)	2378(7)	7332(4)	1004(1)	42(1)
C(15)	1042(6)	6164(4)	937(1)	31(1)
C(16)	-939(6)	6206(4)	1163(1)	33(1)
C(17)	2996(8)	5748(5)	-200(2)	56(2)
C(18)	1281(7)	4853(5)	-454(1)	49(1)
C(19)	-636(6)	4675(5)	-129(1)	42(1)

Tab. 9. Atomkoordinaten von (–)-(S)_P-4 (· 10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm² · 10^{–1}). Äquivalente isotrope U sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)
C(1)	513(3)	1325(2)	1342(1)	42(1)
C(2)	1058(4)	1695(3)	672(1)	52(1)
C(3)	2550(3)	1080(3)	501(1)	45(1)
C(4)	3941(4)	1704(3)	601(1)	57(1)
C(5)	5294(4)	1023(3)	556(1)	56(1)
C(6)	5275(3)	-321(3)	465(1)	52(1)
C(7)	3908(3)	-982(3)	379(1)	44(1)
C(8)	2583(3)	-246(3)	335(1)	46(1)
C(9)	3799(3)	-2454(3)	463(1)	51(1)
C(10)	3323(3)	-2844(2)	1145(1)	42(1)
C(11)	1786(3)	-2225(2)	1296(1)	35(1)
C(12)	416(3)	-2852(2)	1146(1)	42(1)
C(13)	-944(3)	-2171(3)	1154(1)	47(1)
C(14)	-960(3)	-818(3)	1259(1)	44(1)
C(15)	384(3)	-175(2)	1399(1)	36(1)
C(16)	1716(3)	-896(2)	1463(1)	35(1)
O(1)	1601(2)	1859(2)	1746(1)	47(1)
C(17)	1257(4)	1690(3)	2389(1)	57(1)
O(2)	-961(2)	1838(2)	1456(1)	57(1)
C(18)	-1140(4)	3225(3)	1382(2)	77(1)
S(1)	4850(1)	-2287(1)	1659(1)	43(1)
C(19)	4219(4)	-2997(3)	2383(1)	60(1)
C(20)	2935(4)	-5001(3)	1937(2)	78(1)
C(21)	4120(4)	-4486(3)	2377(2)	78(1)
S(2)	3287(1)	-4639(1)	1125(1)	65(1)

(d, 1H, 2-H_{ax}; ²J_{HH} = 12.8 Hz), 2.18 (s, 1H, 8-H), 2.5 (td, 1H, 10-H_{ax}), 2.55–2.65 (m, 2H, C₃H₆), 2.78 (dt, 1H, C₃H₆), 3.05 (d, 1H, 2-H_{eq}; ²J_{HH} = 12.8 Hz), 3.1 (dt, 1H, C₃H₆), 3.35 (dt, 1H, 10-H_{eq}), 4.02 (dt, 1H, 9-H_{eq}), 4.22–4.43 (m, 2H, –OCH₂–), 5.28 (dd, 1H, 4-H; ³J_{HH} = 6.75, ⁴J_{HH} = 1.35 Hz), 6.08 (d, 1H, 5-H; ³J_{HH} = 6.75 Hz), 6.42 (s, 1H, 16-H), 7.25–7.3 (m, 1H, 12-H), 7.5 (t, 1H, 13-H), 7.98 (dd, 1H, 14-H). – HPLC-MS: *m/z* (%) = 520 [M⁺] (10), 436 [M⁺ – 3 CO] (100), 384 [M⁺ – 3 CO, – Cr] (5).

Tab. 10. Atomkoordinaten von (–)-(S)_P-6 (· 10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm² · 10^{–1}). Äquivalente isotrope *U* sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen *U*_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)
S(1)	3266(2)	4982(1)	1680(1)	30(1)
S(2)	1522(2)	4029(2)	1094(1)	35(1)
Si(1)	2646(2)	7159(2)	3959(1)	31(1)
O(1)	3306(5)	4967(3)	3905(3)	30(2)
O(2)	2043(5)	4259(3)	4458(2)	30(2)
C(1)	2200(8)	4688(5)	3927(4)	26(3)
C(2)	1484(8)	5410(5)	3933(4)	28(3)
C(3)	1502(7)	5890(5)	3373(3)	22(3)
C(4)	2064(7)	6577(5)	3307(4)	23(3)
C(5)	2176(7)	6893(5)	2734(4)	28(3)
C(6)	1851(8)	6487(5)	2237(4)	32(3)
C(7)	1266(7)	5805(5)	2294(4)	24(3)
C(8)	1025(7)	5565(5)	2871(4)	27(3)
C(9)	1061(7)	5266(5)	1772(4)	29(3)
C(10)	1881(7)	4575(5)	1760(4)	28(3)
C(11)	1771(7)	4108(5)	2336(4)	21(3)
C(12)	930(8)	3555(5)	2402(4)	32(4)
C(13)	668(9)	3293(5)	2962(5)	42(4)
C(14)	1103(8)	3613(5)	3465(4)	28(3)
C(15)	1931(7)	4163(5)	3425(3)	21(3)
C(16)	2280(7)	4354(5)	2845(3)	24(3)
C(17)	4136(8)	4387(5)	3912(5)	42(4)
C(18)	2257(10)	4653(6)	5002(4)	55(4)
C(19)	1543(9)	7407(5)	4515(4)	45(4)
C(20)	3184(9)	8093(5)	3652(4)	41(4)
C(21)	3801(9)	6690(6)	4372(4)	48(4)
C(22)	4054(8)	4107(5)	1619(4)	36(3)
C(23)	3776(8)	3617(6)	1092(4)	41(4)
C(24)	2609(8)	3295(5)	1109(4)	41(4)
S(1')	7472(3)	6301(2)	2017(1)	44(1)
S(2')	5721(2)	5463(1)	2690(1)	35(1)
Si(1')	6803(3)	2800(2)	4665(1)	43(1)
O(1')	6762(5)	4901(3)	4878(3)	29(2)
O(2')	8347(6)	5422(3)	5301(3)	35(2)
C(1')	7855(7)	5115(5)	4790(4)	27(3)
C(2')	8440(8)	4352(5)	4588(4)	28(3)
C(3')	7990(7)	4019(5)	4026(4)	22(3)
C(4')	7151(8)	3445(5)	4021(4)	33(3)
C(5')	6611(9)	3340(5)	3483(4)	38(4)
C(6')	6825(9)	3778(5)	2974(4)	37(3)
C(7')	7668(8)	4314(5)	2981(4)	26(3)
C(8')	8276(8)	4377(5)	3489(4)	26(3)
C(9')	7803(8)	4920(5)	2501(4)	35(3)
C(10')	7193(7)	5684(5)	2655(4)	23(3)
C(11')	7623(7)	5998(5)	3253(4)	22(3)
C(12')	8509(7)	6514(4)	3255(4)	24(3)
C(13')	9048(8)	6658(5)	3777(4)	31(3)
C(14')	8811(7)	6260(5)	4302(4)	26(3)
C(15')	7964(7)	5730(5)	4299(4)	24(3)
C(16')	7333(7)	5657(4)	3786(3)	19(3)
C(17')	6060(8)	5494(6)	5122(5)	49(4)
C(18')	8399(10)	4921(6)	5804(4)	48(4)
C(19')	5863(9)	2034(5)	4386(5)	44(4)
C(20')	8138(11)	2365(7)	4936(8)	120(8)
C(21')	6101(11)	3262(7)	5316(4)	83(6)
C(22')	6617(11)	7127(6)	2194(5)	59(5)
C(23')	5415(10)	6958(6)	2261(5)	61(5)
C(24')	5176(9)	6423(6)	2782(5)	52(4)

Ethoxycarbonyl-Derivat (+)-(R)_P-17: Aus 10 mg (0.019 mmol) (+)-(R)_P-(6S)_M-17a in 20 ml THF; Ausb. 7 mg (95%). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.4 (t, 3H, CH₃), 1.85 (td, 1H, 9-H_{ax}), 1.9–2.15 (m, 2H, C₃H₆), 2.25 (td, 1H, 10-H_{ax}), 2.37–2.55 (m, 3H, C₃H₆, 2-H_{ax}), 2.75 (dt, 1H, C₃H₆), 3.05–3.27 (m, 2H, C₃H₆, 10-H_{eq}), 3.38 (d, 1H, 2-H_{eq}), 4.1–4.25 (m, 2H, 8-H, 9-H_{eq}), 4.47 (q, 2H, –OCH₂–), 5.52 (s, 1H, 16-H), 7.2–7.3 (m, 2H, 6-H, 12-H), 7.45 (t, 1H, 13-H), 7.77 (d, 1H, 5-H; ²J_{HH} = 8 Hz), 7.93 (d, 1H, 14-H; ²J_{HH} = 7.4 Hz). – HPLC-MS: *m/z* (%) = 384 [M⁺] (100), 339 [M⁺ – OC₂H₅] (10).

Tab. 11. Atomkoordinaten von (–)-(R)_P-(5S)_M-14a (· 10⁴) und äquivalente isotrope thermische Parameter (pm² · 10^{–1}). Äquivalente isotrope *U* sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen *U*_{ij}-Tensors

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1941(5)	6795(3)	1158(2)	41(1)
C(2)	1019(5)	6177(3)	1617(2)	44(1)
C(3)	2100(5)	5877(3)	2095(2)	37(1)
C(4)	2238(5)	6449(3)	2589(2)	37(1)
C(5)	3465(5)	6261(3)	2978(2)	37(1)
C(6)	4642(4)	5516(3)	2846(2)	38(1)
C(7)	4546(4)	4943(3)	2359(2)	36(1)
C(8)	3172(4)	5057(3)	2017(1)	37(1)
C(9)	5927(5)	4321(3)	2141(2)	44(1)
C(10)	6843(4)	4965(4)	1697(2)	50(1)
C(11)	5772(4)	5227(3)	1216(2)	42(1)
C(12)	5509(6)	4547(3)	783(2)	55(2)
C(13)	4240(6)	4677(4)	414(2)	59(2)
C(14)	3136(5)	5444(3)	509(2)	49(2)
C(15)	3359(5)	6146(3)	940(2)	38(1)
C(16)	4749(5)	6073(3)	1258(2)	38(1)
C(17)	3448(5)	6813(3)	3532(2)	44(1)
O(17)	2263(4)	7279(2)	3685(1)	64(1)
C(18)	4910(5)	6787(3)	3883(2)	47(1)
C(19)	4760(8)	6583(4)	4457(2)	75(2)
C(20)	6116(12)	6605(6)	4790(3)	105(3)
C(21)	7569(10)	6820(6)	4563(3)	105(3)
C(22)	7726(7)	7036(4)	4014(3)	86(2)
C(23)	6401(6)	7021(4)	3663(2)	60(2)
S(1)	403(1)	7049(1)	633(1)	55(1)
C(24)	1491(6)	7877(4)	163(2)	62(2)
C(25)	2069(7)	8853(4)	429(2)	64(2)
C(26)	3297(6)	8679(4)	882(2)	59(2)
S(2)	2570(1)	7980(1)	1486(1)	48(1)
Cr(1)	2182(1)	4842(1)	2847(1)	39(1)
C(27)	70(5)	5062(3)	3015(2)	55(2)
O(27)	–1255(4)	5234(3)	3108(2)	95(2)
C(28)	2485(6)	4369(5)	3569(2)	86(2)
O(28)	2621(6)	4114(5)	4026(2)	147(3)
C(29)	1675(7)	3545(4)	2640(3)	84(2)
O(29)	1427(7)	2710(4)	2508(2)	153(3)

Tricarbonyl{[N-(4-methylphenylsulfonyl)-1-aza[2.2]metacyclophan]-(-B)}-anti-chrom (10a): Aus 50 mg (0.14 mmol) 10^{III} und 27 mg (0.14 mmol) Triamintricarbonylchrom in 40 ml THF; Ausb. 32 mg (46%), *R*_f = 0.1 [CH₂Cl₂/Cyclohexan (2:1)]. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.87 (td, 1H, 9-H_{ax}), 2.28 (td, 1H, 10-H_{ax}), 2.42 (s, 3H, CH₃), 2.57 (s, 1H, 8-H), 2.8 (dt, 1H, 9-H_{eq}), 3.3 (dt, 1H, 10-H_{eq}), 3.35 (d, 1H, 2-H_{ax}), 5.0 (d, 1H, 2-H_{eq}), 5.28 (d, 1H, Aryl-H), 5.38 (t, 1H, 5-H), 5.45 (d, 1H, Aryl-H), 5.61 (s, 1H, 16-H), 6.85 (d, 1H, Aryl-H), 7.15–7.45 (m, 4H, Aryl-H, Tos), 7.78 (d, 2H, Tos). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 21.6 (CH₃), 38.5 (C-9), 40.3 (C-10), 57.5 (C-2), 88.0, 93.6, 93.8 und 95.4 (4 Aryl-CH), 104.8 und 111.8 (2 Aryl-C), 127.0 (Aryl-CH), 127.4 (Tos-CH), 128.7 (Aryl-CH), 129.8 (Tos-CH), 131.9 (Aryl-CH), 136.6, 137.7 und 139.8 (3 Aryl-C), 142.3 (Aryl-CH), 143.9 (Aryl-C), 232.9 [Cr(CO)₃]. – MS

(70 eV): m/z (%) = 499 [M⁺] (20), 443 [M⁺ - 2 CO] (10), 415 [M⁺ - 3 CO] (100), 363 [M⁺ - 3 CO, - Cr] (1).

Tab. 12. Atomkoordinaten von **9a** ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$). Äquivalente isotrope U sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
C(1)	5432(14)	1582(4)	-648(10)	54(6)
C(2)	4721(14)	2018(4)	48(10)	51(6)
C(3)	3811(14)	1774(4)	815(10)	32(5)
C(4)	4725(13)	1606(4)	2074(10)	32(5)
C(5)	3938(15)	1264(4)	2653(10)	34(5)
C(6)	2374(16)	1059(4)	1951(11)	45(6)
C(7)	1491(15)	1202(4)	738(10)	40(5)
C(8)	2276(13)	1591(4)	231(9)	28(5)
C(9)	34(13)	891(4)	-87(10)	44(6)
C(10)	707(13)	460(4)	-797(9)	44(5)
C(11)	1548(15)	722(4)	-1528(10)	33(5)
C(12)	683(15)	868(4)	-2770(12)	49(6)
C(13)	1435(16)	1185(5)	-3411(12)	57(7)
C(14)	3002(21)	1410(4)	-2756(12)	68(8)
C(15)	3919(17)	1271(4)	-1503(11)	53(6)
C(16)	3170(13)	887(4)	-960(9)	32(5)
C(17)	6428(14)	1803(4)	2811(11)	61(6)
C(18)	7030(19)	1635(8)	4161(13)	144(12)
C(19)	6237(23)	1333(7)	4704(15)	139(12)
C(20)	4721(14)	1058(5)	3997(10)	56(6)
Cr(1)	2182(3)	1933(1)	1938(2)	40(1)
C(21)	202(15)	2243(4)	1125(10)	43(6)
O(21)	-1099(11)	2430(3)	662(8)	81(5)
C(22)	1490(16)	1908(5)	3272(10)	47(6)
O(22)	1094(11)	1886(3)	4119(7)	74(5)
C(23)	3117(17)	2575(5)	2391(12)	55(6)
O(23)	3665(11)	2987(3)	2685(8)	76(5)
Cr(2)	3130(3)	532(1)	-2699(2)	49(1)
C(24)	3170(21)	-136(5)	-2109(13)	85(9)
O(24)	3087(16)	-544(4)	-1736(10)	132(7)
C(25)	2456(17)	279(5)	-4274(11)	70(7)
O(25)	1971(12)	126(4)	-5279(8)	107(6)
C(26)	5232(19)	445(6)	-2646(14)	111(10)
O(26)	6590(12)	416(5)	-2665(10)	133(7)

Tab. 13. Atomkoordinaten von **10a** ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$). Äquivalente isotrope U sind definiert als 1/3 der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
N(1)	1828(5)	186(5)	1291(4)	54(2)
C(2)	2772(5)	950(6)	1061(5)	53(2)
C(3)	2252(4)	2020(5)	690(4)	44(2)
C(4)	1939(5)	2987(5)	1131(4)	51(2)
C(5)	1219(6)	3826(5)	813(5)	56(2)
C(6)	754(5)	3650(5)	78(5)	51(2)
C(7)	1015(5)	2671(5)	-378(4)	47(2)
C(8)	1863(4)	1923(5)	-82(4)	44(2)
C(9)	308(6)	2296(6)	-1066(4)	60(2)
C(10)	-619(6)	1451(6)	-763(4)	58(2)
C(11)	-118(5)	407(6)	-381(4)	48(2)
C(12)	171(7)	-571(6)	-795(5)	63(3)
C(13)	901(9)	-1389(6)	-486(5)	77(3)
C(14)	1417(8)	-1196(5)	226(5)	65(3)
C(15)	1122(5)	-242(5)	656(4)	49(2)
C(16)	291(5)	501(5)	387(4)	45(2)
S(1)	1643(1)	-289(1)	2185(2)	52(1)
O(1)	459(4)	-521(4)	2271(3)	66(2)
O(2)	2192(5)	502(4)	2695(3)	75(2)
C(17)	2342(4)	-1629(5)	2256(4)	41(2)
C(18)	1740(5)	-2653(6)	2266(5)	55(2)
C(19)	2296(6)	-3694(5)	2356(6)	63(3)
C(20)	3460(6)	-3728(5)	2435(5)	56(2)
C(21)	4042(5)	-2689(5)	2403(5)	59(2)

Tab. 13 (Fortsetzung)

	x	y	z	U(eq)
C(22)	3513(5)	-1651(5)	2316(4)	53(2)
C(23)	4060(8)	-4867(6)	2557(7)	87(3)
Cr(1)	2638(1)	3614(1)	0	50(1)
C(24)	3210(7)	3468(7)	-1006(6)	76(3)
O(24)	3514(6)	3400(7)	-1642(5)	113(3)
C(25)	4067(6)	3623(6)	400(5)	63(2)
O(25)	4961(5)	3647(5)	677(5)	94(2)
C(26)	2697(7)	5201(6)	-137(8)	90(4)
O(26)	2745(6)	6182(4)	-221(9)	144(5)

- [1] H. Keller, C. Krieger, E. Langer, H. Lehner, G. Derflinger, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 1296–1308.
- [2] C. Glotzmann, E. Langer, H. Lehner, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **1974**, 105, 907–916.
- [3] E. Langer, H. Lehner, K. Schlögl, *Tetrahedron* **1973**, 29, 2473–2478.
- [4] K. Schlögl, *Organometallics in Organic Synthesis*, Bd. 2 (Hrsg.: H. Werner, G. Erker), Springer, Berlin, **1989**, S. 63.
- [5] J. Schulz, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2797–2810.
- [6] F. Vögtle, J. Schulz, M. Nieger, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1415–1423.
- [7] [7a] S. B. Heaton, G. B. Jones, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1693–1696. — [7b] S. G. Davies, T. J. Donohoe, J. M. J. Williams, *Pure Appl. Chem.* **1992**, 64, 379–386. — [7c] P. J. Dickens, J. P. Gilday, J. T. Negri, D. A. Widdowson, *Pure Appl. Chem.* **1990**, 62, 575–581. — [7d] S. G. Davies, C. L. Goodfellow, K. H. Sutton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 192–194.
- [8] F. Vögtle, P. Neumann, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 75–85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 73–83.
- [9] T. Hylton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6887–6888.
- [10] H. W. Gschwend, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8430–8437.
- [11] F. Vögtle, K. J. Przybilla, A. Mannschreck, N. Pustet, P. Büllersbach, H. Reuter, H. Puff, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 823–828.
- [12] M. Zaworotko, R. J. Stamps, M. T. Ledet, H. Zhang, J. L. Atwood, *Organomet.* **1985**, 4, 1697–1700.
- [13] U. Wolz, F. Vögtle, *Chem. Exp. Didakt.* **1975**, 1, 15–18.
- [14] K. P. Meurer, Dissertation, Universität Bonn, **1984**.
- [15] [15a] A. Ostrowicki, F. Vögtle, *Synthesis* **1988**, 1003–1004. — [15b] K. P. Meurer, F. Vögtle, A. Mannschreck, G. Stühler, H. Puff, A. Roloff, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3484–3489.
- [16] Die Vorzeichen der im folgenden beschriebenen chiralen [2.2]Metacyclophane geben das Vorzeichen des Cotton-Effekts der ¹L_b-Bande des Benzol-Chromophors wieder, nicht den Drehwert. Der in den chiralen [2.2]Metacyclophanen dem Betrachter zugewandte Benzolring ist jeweils fett gezeichnet; er ist nicht immer die Chiralitätsebene.
- [17] [17a] Y. Okamoto, R. Aburatani, K. Hatano, K. Hatada, *J. Liq. Chromatogr.* **1988**, 11, 2147–2163. — [17b] Y. Okamoto, K. Hatano, R. Aburatani, K. Hatada, *Chem. Lett.* **1989**, 715–718.
- [18] F. Vögtle, P. Knops, A. Ostrowicki, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1859–1868.
- [19] [19a] V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 614–631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 567. — [19b] K. Schlögl, *Topics Curr. Chem.* **1984**, 125, 27–62. — [19c] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 413–447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 385.
- [20] [20a] K. Schlögl, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 300, 219–248. — [20b] J. Paul, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **1971**, 102, 788–797. — [20c] F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* **1970**, 26, 5847–5873. — [20d] K. Schlögl, *Topics Stereochem.* **1967**, 1, 39–91. — [20e] H. Falk, K. Schlögl, W. Steyrer, *Monatsh. Chem.* **1966**, 97, 1029–1044.
- [21] K. Mislow, M. Brzechffa, H. W. Gschwend, R. T. Puckett, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 621–622.
- [22] E. Langer, H. Lehner, *Monatsh. Chem.* **1973**, 104, 644–653.
- [23] G. Snatzke, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, 15, 78–168.
- [24] [24a] H. Keller, C. Krieger, E. Langer, H. Lehner, *Tetrahedron* **1978**, 34, 871–877. — [24b] G. Snatzke, M. Kajtar, F. Werner-Zamojska, *Tetrahedron* **1972**, 28, 281–288. — [24c] G. Snatzke, P. C. Ho, *Tetrahedron* **1971**, 27, 3645–3653.

- [25] C. Krieger, H. Lehner, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **1976**, *107*, 195–208.
- [26] K. Schlögl, R. Schölm, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1877–1888.
- [27] B. Kainradl, E. Langer, H. Lehner, K. Schlögl, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, *766*, 16–31.
- [28] M. Nakazaki, Y. Hirose, T. Shimizu, T. Suzuki, A. Ishii, M. Makimura, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1428–1435.
- [29] H. Lehner, H. Paulus, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **1981**, *112*, 511–516.
- [30] G. Hunter, R. L. MacKay, P. Kremminger, W. Weissensteiner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 3349–3358.
- [31] W. S. Trahanovsky, D. J. Kowalski, M. J. Avery, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1502–1508.
- [32] [32a] M. Uemura, T. Minami, K. Hirotsu, Y. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 469–477. — [32b] M. Uemura, T. Minami, Y. Hayashi, *Tetrahedron. Lett.* **1988**, *29*, 6271–6274.
- [33] S. Bartram, Diplomarbeit, Universität Bonn, **1989**.
- [34] [34a] P. Knops, P. M. Windscheif, F. Vögtle, A. Roloff, M. Jansen, M. Nieger, E. Niecke, Y. Okamoto, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1585–1590; K. Rissanen, A. Ostrowicki, F. Vögtle, *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 268–273. — [34c] F. Vögtle, A. Ostrowicki, P. Knops, P. Fischer, H. Reuter, M. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1757–1759. — [34d] J. Struck, F. Vögtle, P. Woller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1248–1250. — [34e] K. Meurer, F. Luppertz, F. Vögtle, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4433–4438.
- [35] S. Kiryu, W. Nowacki, *Z. Kristallogr.* **1975**, *142*, 99–105.
- [36] [36a] P. J. Beswick, C. S. Greenwood, T. J. Molem, G. Nechvatal, D. Widdowson, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 7325–7334. — [36b] E. P. Kündig, N. P. Do Thi, P. Paglia, D. P. Simmons, G. Nechvatal, S. Spichiger, E. Werner, *Organometallics in Organic Synthesis*, Bd. 1 (Hrsg.: A. de Meijere, H. tom Dieck), Springer, Berlin, **1987**, S. 265.
- [37] G. M. Sheldrick, *Siemens Analytical X-ray Instruments Incorporation*, Madison, WI, U.S.A., **1989**.
- [38] Weitere Daten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320513 (**10a**), -320514 (**14a**), -320515 (**3**), -320516 (**4**), -320517 (**9a**), -320518 (**6**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[174/92]

CAS-Registry-Nummern

(-)-(S)_p-**3**: 142796-36-9 / (+)-(R)_p-**3**: 142796-37-0 / (-)-(S)_p-(3S)_M-**3a**: 142796-41-6 / (+)-(R)_p-(3R)_M-**3a**: 142796-42-7 / (-)-(S)_p-**4**: 142796-38-1 / (+)-(R)_p-**4**: 142796-40-5 / (-)-(S)_p-**6**: 142796-39-2 / **9**: 136276-48-7 / **9a**: 136276-49-8 / **10**: 142796-35-8 / **10a**: 142761-59-9 / **11**: 20044-83-1 / **12**: 142761-60-2 / **13**: 120786-99-4 / (-)-(S)_p-**14**: 142761-61-3 / (-)-(R)_p-(5S)_M-**14a**: 142761-65-7 / (-)-(S)_p-**15**: 142761-62-4 / (-)-(R)_p-(5S)_M-**15a**: 142761-66-8 / (+)-(R)_p-**16**: 142761-63-5 / (+)-(S)_p-(5R)_M-**16a**: 142761-67-9 / (+)-(R)_p-**17**: 142761-64-6 / (+)-(R)_p-(6S)_M-**17a**: 142796-43-8 / (-)-(S)_p-**18**: 40017-50-3 / (H₃N)₃Cr(CO)₃: 14974-11-9 / Me₃CCOCl: 3282-30-2 / ClCO₂Et: 541-41-3