

Neue helicale Moleküle, X¹⁾

Synthesen und chiroptische Eigenschaften diastereomer- und enantiomerenreiner Thiophenophane

Arno Aigner^a, Fritz Vögtle^{*a}, Sybille Franken^b und Heinrich Puff^b

Institut für Organische Chemie und Biochemie^a und Anorganisch-Chemisches Institut^b
der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 22. Oktober 1984

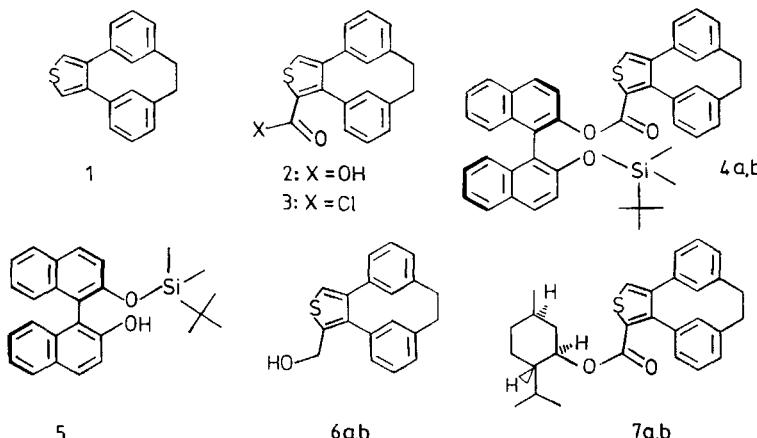
Die funktionalisierten helical-chiralen Verbindungen **2–4** und **6, 7** werden synthetisiert, die Diastereomeren **4a, b** und **7a, b** getrennt. Aus der Röntgenstrukturanalyse von **7a** ergibt sich die absolute Konfiguration der Helix zu *P*(+) und ein mit 19.8° hoher Torsionswinkel zwischen den Ringen A, B und C (Abb. 1). Die H_i-Protonen der beiden *m*-Phenylen-Ringe von **2–4** und **6, 7** haben bis zu 0.5 ppm unterschiedliche chemische Verschiebungen. Aus der Korrelation der CD-Kurven von **4, 6, 7** mit der Röntgenstruktur von **7a** lässt sich die absolute Konfiguration von 1-Derivaten ermitteln.

New Helical Molecules, X¹⁾

Syntheses and Chiroptical Properties of Diastereomeric and Enantiomeric Pure Thiophenophanes

The functionalized helical-chiral compounds **2–4** and **6, 7** are synthesized. The diastereomers **4a, b** and **7a, b** are separated. The X-ray analysis proves the *P*(+) configuration for **7a** and a high torsion angle of 19.8° between the rings A, B and C (Figure 1). The H_i protons of the two *m*-phenylene moieties of **2–4** and **6, 7** show different chemical shifts of about 0.5 ppm. From a correlation of the CD curves of **4** and **6, 7** and the X-ray structure of **7a** the absolute configuration of derivatives of 1 can be elucidated.

In früheren Arbeiten haben wir über die chemischen und chiroptischen Eigenschaften einiger gut zugänglicher Arenicene berichtet¹⁾. Das helical-chirale Thiophenophan **1** ist von den bisher bekannten heterocyclischen Helices am besten synthetisierbar. Da **1** leicht funktionalisiert werden kann (s. u.), ergibt sich die Möglichkeit, die Helix über geeignete Diastereomere in die Enantiomeren zu trennen. Von der Untersuchung der chiroptischen und kristallographischen Eigenschaften der Diastereomeren und funktionalisierten Enantiomeren können Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Circulardichroismus und absoluter Konfiguration kleiner Schraubenmoleküle erwartet werden. Die Kenntnis der chemischen und chiroptischen Eigenschaften einfacher Helices, wie der im folgenden beschriebenen, wird in Zukunft Untersuchungen über die optische Induktion mit kleinen helicalen Molekülen ermöglichen.



1. Synthesen

Der Synthese von **1**¹⁾ schließt sich die Umsetzung mit *tert*-Butyllithium/CO₂ an, welche die Carbonsäure **2** liefert. Die Überführung in das Säurechlorid **3** gelingt am besten mit Oxalylchlorid. Aus dem Säurechlorid erhält man die Binaphthyl-Diastereomeren **4** durch Veresterung mit dem neuen monosilylierten Binaphthyl-Derivat²⁾ **5**, das aus (*R*)-(+)-Binaphthylidol durch Silylierung mit einem Äquivalent *tert*-Butyldimethylsilylchlorid hergestellt werden kann. Durch Reduktion der diastereomeren Binaphthylester **4** erhält man die enantiomeren Alkohole **6**. Die diastereomeren Menthylester **7** wurden durch Veresterung der Säure mit (–)-Menthol nach der DCC-Methode³⁾ erhalten.

2. Trennung und Eigenschaften der Diastereomeren und Enantiomeren

Die diastereomeren „Helix-Menthylester“ **7a, b** wurden durch manuelles Auslesen der unterschiedlichen Kristallformen getrennt und durch anschließende mehrfache fraktionierende Kristallisation aus *n*-Hexan rein erhalten. **7a** bildet aus verdünnten Mutterlaugen monokline farblose Kristalle, **7b** feine farblose Nadeln. Die Diastereomerenreinheit wurde durch Lanthaniden-Verschiebungsexperimente

Tab. 1. Daten der Diastereomeren **4** und **7**

	4a	4b	7a	7b
$[\alpha]_D^{20}$	–21.3 ^{a)}	–11.3 ^{a)}	+177 ^{b)}	–284.5 ^{b)}
¹ H-NMR ^{c)}	4.9	4.95	5.11 ^{c)}	5.11 ^{d)}
δ H _i	5.2	5.3	5.45	5.45
V_R [ml]	7 ^{e)}	8.3 ^{e)}	180 ^{f)}	135 ^{f)}

^{a)} $c = 0.492$, THF. – ^{b)} $c = 0.435$, Dioxan. – ^{c)} 90 MHz, CDCl₃/TMS_{int}, ppm. – ^{d)} Nach Zusatz von Eu(fod)₃ zum Diastereomerengemisch **7a, b** wird eine Hochfeldverschiebung der H_i-Protonen von **7a** beobachtet. – ^{e)} 5 µm Kieselgel (4 × 200 mm), 0.5 ml/min (Toluol/CCl₄ 7:4). – ^{f)} Triacetylcellulose, 210 ml/h (Ethanol).

und Flüssigkeitschromatographie an Triacetylcellulose^{4,5)} gesichert. Das Diastereomerenpaar der „Helix-Binaphthylester“ **4a, b** kann durch Säulenchromatographie an Kieselgel getrennt werden. Die bei der Reduktion erhaltenen enantiomeren Alkohole **6** fallen als Öle an. Die Enantiomerenreinheit wurde mittels HPLC an (+)-PTrMA [Poly(triphenylmethyl-methacrylat)]⁶⁻⁸⁾ als chiraler Phase zu >99% analysiert (s. Exp. Teil).

3. Absolute Konfiguration und Circulardichroismus

Die Röntgenstrukturanalyse der monoklinen Kristallform von **7a** liefert die absolute Konfiguration des Helixanteils, wobei die bekannte Konfiguration des (–)-Menthols als „innerer Standard“ dient. Die absolute Konfiguration des Helixanteils von **7a** wurde – im Gegensatz zu einer früheren Untersuchung der unsubstituierten Helix **1** – zu *P*-(+)-gefunden.

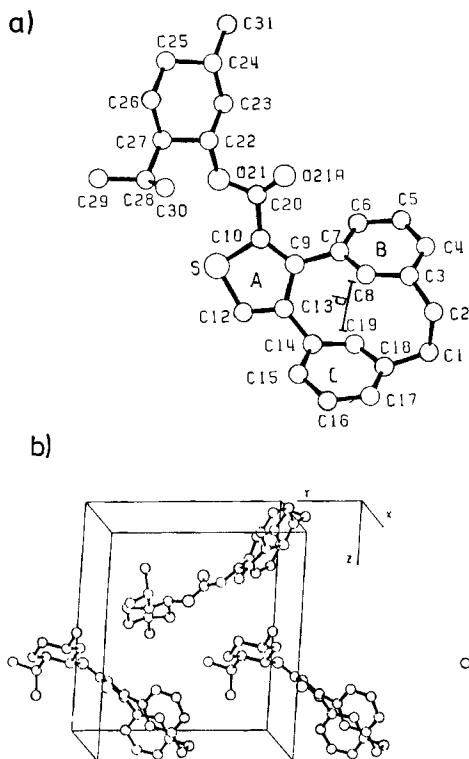


Abb. 1. Zur Röntgenstruktur von **7a**: a) Bezifferung der Atome, b) Elementarzelle von **7a** (Stereobild). Die Schraubenachse entlang der *y*-Achse ist deutlich zu erkennen

Aufgrund der Röntgenstruktur-Ergebnisse ist eine empirische Korrelation dieser absoluten Konfiguration mit den CD-Kurven von **4** und **6, 7** möglich. Daraus leitet sich auch für die hier beschriebenen Derivate **4a** und **6a** die Konfiguration *P*-(+)-ab.

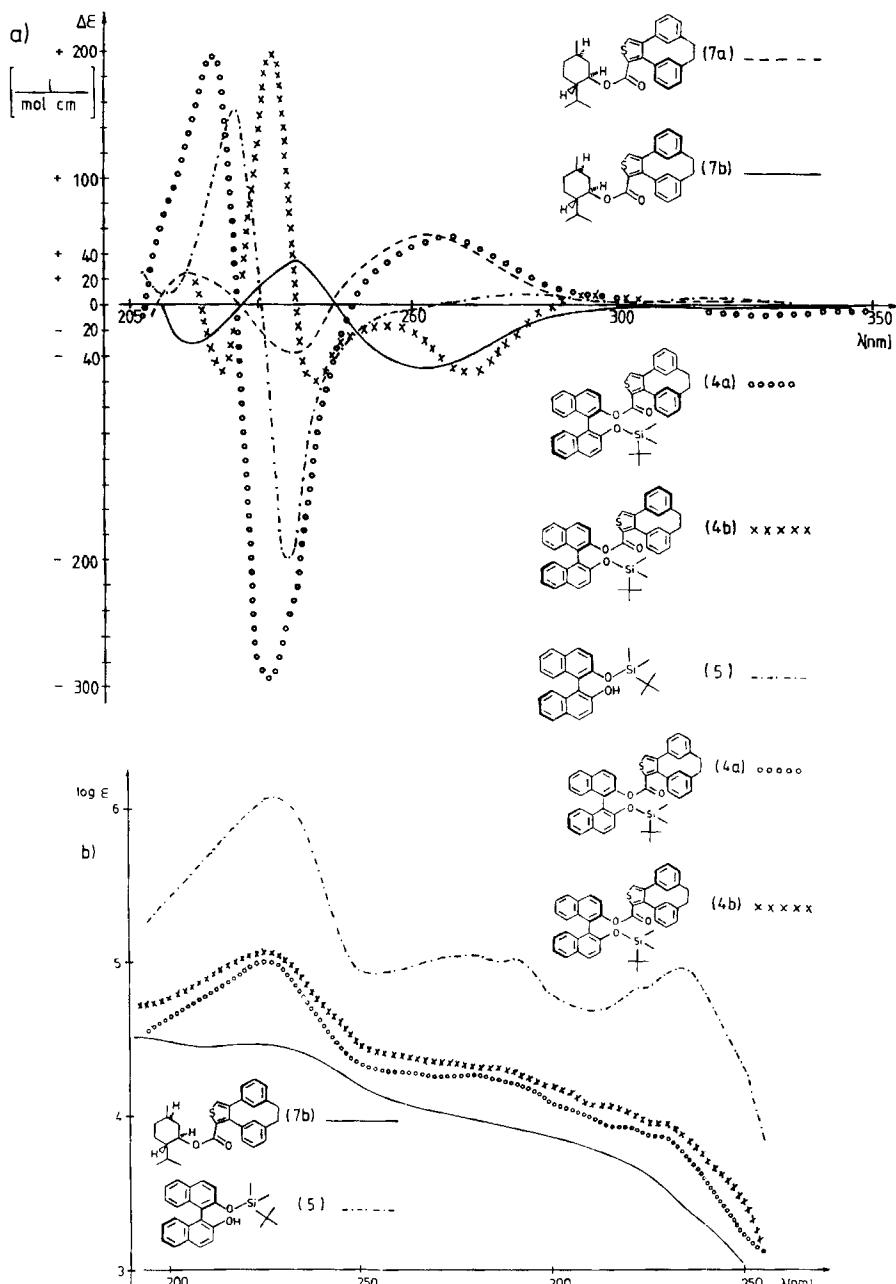


Abb. 2. a) CD-Kurven der Diastereomeren **4a, b** und **7a, b**. Die Vergleichsverbindung **5** verdeutlicht die Binaphthyl-Anteile von **4a, b**. b) UV-Kurven der Diastereomeren **4a, b** im Vergleich zu **7b** und **5** (EtOH). Die quantitative UV-Messung von **7a** stieß wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung in Ethanol auf Schwierigkeiten; der Kurvenverlauf ähnelt dem von **7b**.

Abb. 2a zeigt die CD-Kurven von **7a, b** und **4a, b**. Die Cotton-Effekte von **7a, b** röhren im wesentlichen vom Helixanteil des Moleküls her, wie der Vergleich mit dem reinen Enantiomeren **6** zeigt (Abb. 3).

Bei der Helix **4a, b** überlagern sich im Bereich $\lambda = 205 - 240$ nm die Cotton-Effekte des (R)-(+)-Binaphthyl-Restes und des Helixanteils, was je nach Vorzeichen des Cotton-Effektes der Helix zu einer Verstärkung oder Umkehrung des Binaphthyl-Cotton-Effektes führt. Die bei $\lambda = 260$ nm auftretenden Äste der Kurven sind dem Helixanteil zuzuordnen und vom Binaphthylteil wenig beeinflusst.

In Abb. 2b sind die UV-Kurven der Thiophenophane **7b**, **4a, b** und **5** abgebildet. Die unterschiedlichen log ϵ -Werte der Diastereomeren **4a, b** im Bereich $\lambda = 200 - 250$ nm im Vergleich zu **5** und **7b** deuten auf unterschiedlich starke Beeinflussung des π -Systems der Helix hin.

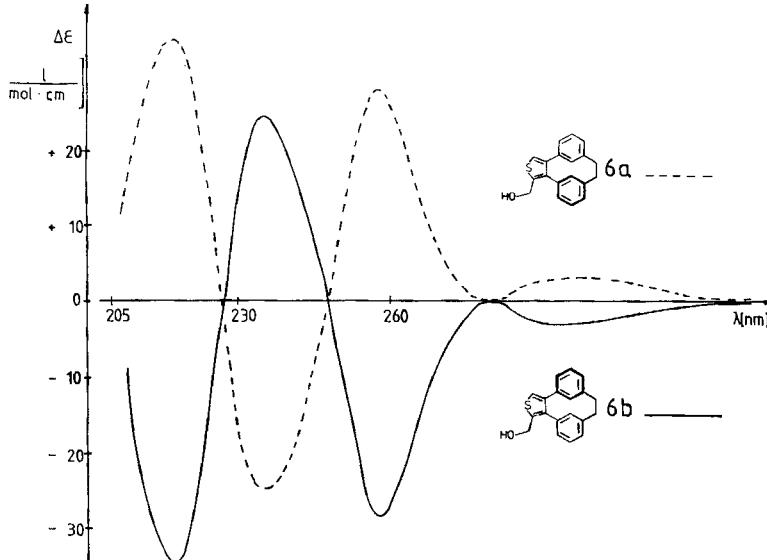


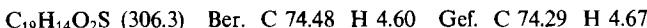
Abb. 3. CD-Kurven der enantiomeren funktionalisierten „Helix-Alkohole“ *P*-(+)-**6a** und *M*-(*-*)-**6b**

Mit den Carbonsäuren **2** und den Alkoholen **6** stehen funktionalisierte, gut lösliche, helicale Verbindungen niedriger Molmasse zur Verfügung. Sie können beispielsweise für stereoselektive Synthesen sowie bei Flüssigkristallen zur Induktion cholesterischer Phasen eingesetzt werden⁹⁾.

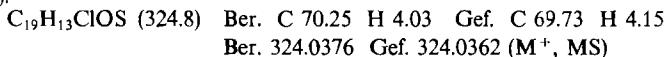
Experimenteller Teil

[2](1,3)Benzeno[0](3,4)thiopheno[0](1,3)benzenophan-10-carbonsäure (**2**): Zu 2.00 g (7.62 mmol) **1** in 150 ml absol. THF werden im Argongegenstrom durch eine Spritze 6.00 ml (9.60 mmol) einer 1.6molaren *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan gegeben. Man röhrt nach Zugabe des Butyllithiums noch 1 h bei -78°C (die Farbe der Lösung verändert sich dabei von Hellgelb nach Dunkelgrün), lässt auf -20°C erwärmen und hält die Lösung ca.

5–10 min bei dieser Temp. Man kühlt erneut auf -78°C und leitet bis zur Sättigung der Lösung trockenes CO_2 ein, wobei die Farbe wieder nach Hellgelb umschlägt. Man lässt die Reaktionslösung auf Raumtemp. kommen, versetzt mit der dreifachen Menge Wasser, säuert mit halbkonz. Schwefelsäure an und extrahiert dreimal mit 80 ml Toluol. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert man den Rückstand zweimal aus Toluol um: 1.27 g (55%) gelbe Nadeln, Schmp. $268\text{--}275^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{DMSO}/\text{TMS}_{\text{int.}}$): $\delta = 2.00, 3.10 (\text{AA'BB}', 4\text{H}, \text{CH}_2), 4.8 (\text{s}, 1 \text{ aromat. H}_i), 5.2 (\text{s}, 1 \text{ aromat. H}_i), 7.1\text{--}7.3 (\text{m}, 6 \text{ aromat. H}), 8.0 (\text{s}, 1 \text{ Thiophen-H})$.



[2](1,3)Benzeno[0](3,4)thiopheno[0](1,3)benzenophan-10-carbonsäurechlorid (3): Man versetzt 1.00 g (3.26 mmol) 2 mit 50 ml Oxalylchlorid und röhrt unter Feuchtigkeitsausschluß 2 h bei 50°C . Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man noch 15 min auf 63.5°C und destilliert dann das Oxalylchlorid i. Vak. vollständig ab. Der verbleibende braungelbe Rückstand wird zweimal aus Methylcyclohexan umkristallisiert, wobei die Lösung heiß filtriert werden muß. Nach langsamer Kristallisation erhält man 700 mg (66%) gelbe Nadeln, Schmp. $182\text{--}185^{\circ}\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$): $\delta = 2.03, 3.18 (\text{AA'BB}', 4\text{H}, \text{CH}_2), 5.00 (\text{s}, 1 \text{ aromat. H}_i), 5.35 (\text{s}, 1 \text{ aromat. H}_i), 7.0\text{--}7.4 (\text{m}, 6 \text{ aromat. H}), 7.8 (\text{s}, 1 \text{ Thiophen-H})$.



(R)-(+)-2'-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-1,1'-binaphthyl-2'-ol (5): In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Metallierungskolben gibt man bei 0°C im Argongegenstrom zu 500 mg (1.74 mmol) (R)-(+)-1,1'-Binaphthyl-2,2'-diol in 20 ml absol. THF langsam mit einer Spritze eine Lösung von 285 mg (1.90 mmol) *tert*-Butyldimethylsilylchlorid, 193 mg (1.90 mmol) Triethylamin und etwas 4-(Dimethylamino)pyridin in 10 ml absol. Dichlormethan. Man lässt die Reaktionslösung langsam auf Raumtemp. erwärmen. Nach 5–15 min erkennt man an der Trübung der Lösung das Fortschreiten der Reaktion. Man röhrt noch 3 h bei Raumtemp., filtriert das ausgefallene Triethylamin-hydrochlorid ab und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der verbleibende Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und drei- bis viermal mit gesättigter wäßriger Ammoniumchloridlösung gewaschen. Man trocknet über Na_2SO_4 , destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und reinigt das verbleibende zähe Öl über eine Kieselgel-Filtriersäule mit Toluol als Eluent: 580 mg (84%) zähes Öl, $[\alpha]_D^{20} = +70.5 (c = 1, \text{THF})$. R_F -Wert: 0.64 (SiO_2 , Toluol). — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int.}}$): $\delta = -0.19 (\text{s}, 3\text{H}, \text{SiCH}_3), 0.00 (\text{s}, 3\text{H}, \text{SiCH}_3), 0.53 (\text{s}, 9\text{H}, \text{Si-}t\text{-Bu}), 5.3 (\text{s}, 1\text{H, aromat. OH}), 7.3\text{--}8.2 (\text{m}, 12 \text{ aromat. H})$.



(0-[(R)-(+)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-1,1'-binaphthyl-2'-oxycarbonyl]-(-M)-(-)- und -(P)-(+)-[2](1,3)benzeno[0](3,4)thiopheno[0](1,3)benzenophan (4a, b): Zu 500 mg (1.25 mmol) 5 in 20 ml absol. THF gibt man bei Raumtemp. in kleinen Portionen 39.0 mg (1.62 mmol) NaH . Nach vollständiger Zugabe röhrt man noch 10 min unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß und gibt dann 405 mg (1.25 mmol) 3 in 15–20 ml absol. THF zu. Man röhrt 3 h bei Raumtemp., destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab, nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf und wäscht die organische Phase viermal mit Wasser. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit CCl_4 /Toluol (7:2) als Eluent chromatographiert. Die erste Fraktion (4b) ($R_F = 0.28$) hat einen Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -23.7 (c = 0.492, \text{THF})$. Danach erhält man eine Mittelfraktion, die beide Diastereomere enthält. Die dritte Fraktion ($R_F = 0.18$) besitzt den Drehwert $[\alpha]_D^{20} = -11.3 (c = 0.492, \text{THF})$. Die Fraktionen fallen als Öle an, die i. Vak.

unter Aufschäumen fest werden. Die Diastereomerenreinheit der Fraktionen wird auf einer HPLC-5 μ -Porasil-Säule (4 \times 250 mm) mit $\text{CCl}_4/\text{Toluol}$ (7:4) als Eluent überprüft. Mit einer Flußrate von 0.5 ml/min hat die Fraktion 1 ein Retentionsvolumen $V_R = 7.0$ ml, Fraktion 3 $V_R = 8.3$ ml (UV-Detektion bei $\lambda = 303$ nm). Die Mittelfraktion kann durch wiederholte Säulenchromatographie weiter in die Diastereomeren aufgetrennt werden. Nach einem Durchlauf beträgt die Gesamtausb. der getrennten Diastereomeren 410 mg (47%). Davon entfallen 260 mg (63%) auf Fraktion 1 und 150 mg (36%) auf Fraktion 3.

Fraktion 1: $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$): $\delta = -0.15$ (s, 3H, SiCH_3), -0.07 (s, 3H, SiCH_3), 0.45 (s, 9H, $\text{Si-}t\text{-Bu}$), 1.9 , 3.15 (AA'BB', 4H, CH_2), 4.9 (s, 1 aromat. H), 5.2 (s, 1 aromat. H), 7.0 – 8.1 (m, 19 aromat. H).

Fraktion 3: $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$): $\delta = -0.15$ (s, 3H, SiCH_3), -0.01 (s, 3H, SiCH_3), 0.55 (s, 9H, $\text{Si-}t\text{-Bu}$), 1.9 , 3.15 (AA'BB', 4H, CH_2), 4.95 (s, 1 aromat. H), 5.3 (s, 1 aromat. H), 7.0 – 8.1 (m, 19 aromat. H).

$\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{OSSi}$ Ber. 688.2467 Fraktion 1: Gef. 688.2453 (M^+ , MS)

Fraktion 3: Gef. 688.2460 (M^+ , MS)

$10-[-(-)-1\text{-Menthylloxycarbonyl}J-(M)-(-)-$ bzw. $-(P)-(+)-[2]/(1,3)\text{benzeno}/0/(3,4)\text{thiopheno}/0/(1,3)\text{benzenophan}$ (7): Zu einer Lösung von 500 mg (1.63 mmol) **2** in 5 ml absol. DMF werden unter Rühren 30 mg 4-(Dimethylamino)pyridin und 1.00 g (6.40 mmol) (–)-Menthol gegeben. Bei 0°C setzt man 350 mg (1.70 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid zu, röhrt 5 min bei 0°C und 3 h bei Raumtemp. Vom ausgefallenen Harnstoff wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und in Dichlormethan aufgenommen. Nach erneuter Filtration wäscht man je zweimal mit 0.5 N HCl und gesättigter NaHCO_3 -Lösung, trocknet über Na_2SO_4 , destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab und reinigt den Rückstand an einer Kieselgel-Säule mit Chloroform als Eluent. Man erhält einen farblosen bis schwach gelben Feststoff, der aus *n*-Hexan unter Zusatz von wenig Essigester (ca. 10:1) umkristallisiert wird. Bei langsamer Kristallisation des Produkts aus verdünnten Lösungen (evtl. bei –70°C) kristallisieren die Diastereomeren in zwei verschiedenen Kristallformen, die unter der Stereo-*lupe* sortiert werden müssen. Die so erhaltenen Fraktionen kristallisiert man erneut um (evtl. müssen nochmals Kristalle aussortiert werden). Nach zweimaliger Umkristallisation erhält man die reinen Diastereomeren. Die „rechteckigen“ Kristalle besitzen den Schmp. 194–195°C und den Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +177$ ($c = 0.435$, Dioxan). Die farblosen Nadeln schmelzen bei 176–178°C und haben $[\alpha]_D^{20} = -284.5$ ($c = 0.435$, Dioxan). Die Diastereomerenreinheit wird durch die Chromatographie an Triacetylcellulose mit Ethanol als Eluent gezeigt (Retentionsvolumen **7a**: $R_V = 180$ ml, **7b**: 135 ml/1.1 bar, Flußrate 210 ml/h). $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$): $\delta = 0.80$ (s, 3H, CH_3), 0.91 (s, 6H, *i*-Pr), 1.08 – 2.48 (m, 9H, Cyclohexyl- und *i*-Pr-H), 2.10 , 3.25 (AA'BB', 4H, CH_2), 4.85 (sextett, 1 Cyclohexyl-H), 5.11 (s, 1 aromat. H), 5.45 (s, 1 aromat. H), 7.2 – 7.6 (m, 6H, aromat. H), 7.78 (s, 1 Thiophen-H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}$ (444.6) Ber. C 78.33 H 7.25 (+)-7: Gef. C 78.32 H 7.44

(–)-7: Gef. C 77.94 H 7.15

$(P)-(+)-$ und $(M)-(-)-[2]/(1,3)\text{Benzeno}/0/(3,4)\text{thiopheno}/0/(1,3)\text{benzenophan}-10\text{-methanol}$ (6): Zu einer Suspension von 6.00 mg (0.157 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 5 ml absol. THF gibt man bei 0°C tropfenweise unter Luft- und Wasserausschluß eine Lösung von 100 mg (0.145 mmol) **4a** oder **4b** in ca. 2 ml THF. Man röhrt 30 min bei 0°C, danach 10 h bei Raumtemp. (Es ist ratsam, die Reaktion unter DC-Kontrolle durchzuführen: Kieselgel, *n*-Hexan/30% Essigester.) Sollte die Umsetzung nach 10 h noch nicht vollständig sein, so gibt man in Abständen von 30 min kleine Portionen LiAlH_4 in die Lösung und läßt röhren, bis das Edukt auf dem DC verschwunden ist. Man verdünnt die Reaktionslösung

mit Wasser und Schwefelsäure und extrahiert dreimal mit Chloroform. Man wäscht die organische Phase noch zweimal mit 2 N NaOH, anschließend mit Wasser und erhält nach Trocknen über Na_2SO_4 ein gelbliches zähes Öl, das an einer Kieselgel-Filtriersäule mit *n*-Hexan/30% Essigester als Eluent chromatographiert wird ($R_F = 0.46$). Die Enantiomerenreinheit des Produkts wird auf einer HPLC-Säule (4 × 200 mm; *n*-Hexan/10% Isopropylalkohol als Laufmittel) mit (+)-Poly(triphenylmethyl-methacrylat) als stationärer chiraler Phase geprüft. Man erhält die beiden Enantiomeren in chemischen Ausbeuten von je 20–22 mg (47–52%) und einer optischen Reinheit > 99%. Das Enantiomere mit der Konfiguration (*M*) besitzt einen Drehwert von $[\alpha]_{D}^{20} = -80.2$, das (*P*)(+)-Enantiomere **6a** den Drehwert $[\alpha]_{D}^{20} = +80.8$ ($c = 0.375$, Dioxan). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$): $\delta = 2.0, 3.1$ (AA'BB', 4 H, CH_2), 5.0 (s, 2 H, CH_2OH), 5.1 (s, 1 aromat. H), 5.3 (s, 1 aromat. H), 7.2–7.4 (m, 6 aromat. H), 7.5 (s, 1 Thiophen-H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{OS}$ (292.4)	Ber. C 78.04 H 5.51	Gef. C 78.58 H 5.36
	Ber. 292.0922	(+)-6: Gef. 292.0893 (MS)
		(-)-6: Gef. 292.0931 (MS)

*Röntgenstruktur von **7a**^{10a}*

Einkristall (0.35 × 0.7 × 0.1 mm, farbloses Plättchen) aus *n*-Hexan. Kristalldaten: $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{SO}_2$, $M = 444.64$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4), $a = 711.7$ (1), $b = 1209.7$ (2), $c = 1415.7$ (2) pm, $\beta = 91.41$ (2) $^\circ$, $V = 1.218 \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{re}} = 1.22 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.18 \text{ cm}^{-1}$. Mit einem Vierkreisdiffraktometer (Enraf Nonius CAD4, Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator) wurden bei 293 K 3318 Reflexe im Bereich $0 < \Theta < 29^\circ$ (ω -Scan, Meßgeschwindigkeit 0.59–20.12 $^\circ/\text{min}$) gemessen.

Die Struktur wurde unter Verwendung von 2680 unabhängigen Reflexen ($F > 3\sigma(F)$) mit Direkten Methoden (MULTAN 80)^{10b} gelöst. Bei der Verfeinerung (SHELX 76)^{10c} wurden für alle C-, O- und S-Atome anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Die H-Atome wurden mit festen idealen Lagen und gemeinsamen U_i berücksichtigt (293 verfeinerte Parameter, $R_{\text{ungewichtet}} = 0.041$).

Tab. 2. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturfaktoren (10^{-4} nm^2) der Nicht-Wasserstoffatome von **7a**

Atom	X	Y	Z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	0.58870(55)	-0.04692(30)	-0.01174(20)	7.52(25)	3.90(20)	6.29(22)	-1.43(17)	-0.01(19)	0.19(17)
C(2)	0.39360(54)	0.01627(33)	-0.01440(28)	6.12(22)	4.88(21)	6.55(24)	-1.09(19)	-1.40(18)	-0.77(18)
C(3)	0.36724(45)	0.07721(28)	0.07692(25)	4.22(17)	3.40(16)	6.21(21)	-0.37(16)	-0.08(15)	-0.06(14)
C(4)	0.27953(47)	0.02864(30)	0.15336(28)	4.06(17)	3.71(18)	8.38(26)	-0.46(19)	0.41(17)	-0.54(15)
C(5)	0.29369(47)	0.07495(31)	0.24211(28)	4.50(18)	4.15(19)	7.45(24)	0.09(18)	1.45(17)	-0.50(16)
C(6)	0.40781(43)	0.16662(29)	0.25845(24)	3.98(16)	4.30(18)	5.37(19)	-0.32(15)	0.59(14)	0.05(14)
C(7)	0.49804(39)	0.21671(25)	0.18362(22)	3.08(13)	2.90(14)	5.12(17)	-0.19(13)	-0.10(12)	0.08(11)
C(8)	0.46132(41)	0.17773(26)	0.09296(23)	3.72(15)	3.27(15)	5.06(17)	-0.02(14)	-0.34(14)	0.16(13)
C(9)	0.66350(38)	0.29043(26)	0.20317(20)	3.12(13)	3.41(15)	4.02(15)	0.06(12)	-0.00(11)	-0.12(12)
C(10)	0.67143(39)	0.37904(26)	0.26246(21)	3.27(14)	3.73(15)	4.05(15)	-0.15(13)	-0.10(12)	-0.36(12)
S(11)	0.89824(10)	0.42760	0.29008(6)	3.87(4)	4.36(4)	5.39(4)	-0.93(4)	-0.12(3)	-0.85(4)
C(12)	0.98233(44)	0.31146(30)	0.20505(24)	3.36(15)	5.24(20)	5.35(19)	-0.07(16)	0.17(14)	-0.34(15)
C(13)	0.84822(41)	0.26421(28)	0.14702(22)	3.31(14)	3.82(16)	4.08(17)	-0.37(14)	0.16(12)	0.15(12)
C(14)	0.87602(41)	0.18778(30)	0.06725(24)	3.27(14)	4.69(19)	5.32(19)	-0.65(13)	-0.03(13)	0.84(14)
C(15)	0.93962(47)	0.22989(36)	0.00578(20)	3.98(18)	6.43(24)	6.49(22)	-0.78(20)	1.06(16)	-0.10(17)
C(16)	0.94222(53)	0.17088(39)	-0.07078(29)	3.76(22)	7.83(30)	6.27(23)	-0.77(23)	2.16(18)	0.19(22)
C(17)	0.83096(53)	0.07728(38)	-0.08411(27)	5.80(22)	6.94(27)	5.36(21)	-1.41(20)	0.86(17)	0.93(21)
C(18)	0.74927(52)	0.05450(31)	-0.00360(27)	5.42(19)	4.03(18)	6.29(22)	-1.10(17)	-0.07(17)	1.18(16)
C(19)	0.79053(44)	0.08439(28)	0.08282(24)	4.59(17)	3.74(17)	5.20(19)	-0.54(15)	-0.13(14)	1.19(14)
C(20)	0.51404(40)	0.44337(27)	0.29990(20)	4.25(14)	5.32(16)	4.08(14)	-0.26(13)	-0.04(11)	0.03(13)
C(21)	0.57118(50)	0.52806(19)	0.55993(16)	4.46(12)	3.92(12)	5.12(13)	-1.20(10)	-0.71(10)	0.54(10)
C(22)	0.33106(27)	0.42634(25)	0.27818(17)	3.54(10)	5.69(14)	7.87(16)	-2.77(15)	-0.28(10)	0.01(13)
C(23)	0.49112(48)	0.61130(27)	0.37546(23)	5.15(18)	5.87(17)	4.51(17)	-0.91(14)	-0.12(14)	0.95(14)
C(24)	0.51553(55)	0.57810(34)	0.45966(26)	6.88(23)	5.42(21)	5.08(19)	-0.34(17)	0.83(17)	2.19(19)
C(25)	0.16818(59)	0.66783(57)	0.47795(28)	7.39(26)	7.03(28)	5.68(22)	-0.50(21)	1.44(19)	2.14(23)
C(26)	0.38697(59)	0.80945(35)	0.40896(30)	7.67(26)	4.30(20)	7.54(26)	-1.34(19)	0.01(21)	1.07(19)
C(27)	0.55553(52)	0.71913(30)	0.39126(26)	6.11(21)	4.00(18)	5.94(21)	-1.05(16)	-0.75(17)	0.46(16)
C(28)	0.66973(59)	0.74790(35)	0.31011(33)	6.42(20)	4.43(21)	9.45(31)	-0.16(21)	0.84(22)	0.17(18)
C(29)	0.78307(76)	0.85284(42)	0.33399(47)	8.95(36)	6.46(32)	17.11(60)	-0.24(37)	2.12(38)	-1.67(29)
C(30)	0.57277(71)	0.75837(50)	0.21384(33)	9.19(34)	10.47(43)	7.91(31)	0.74(32)	2.64(26)	0.91(32)
C(31)	0.64930(77)	0.63784(53)	0.56361(36)	11.62(43)	10.04(41)	10.08(58)	0.02(58)	5.38(34)	2.60(37)

Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als $T = \exp(-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23}))$.

Tab. 3. Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von 7a

Bindungsabstände (pm)						
C1 - C2	158.5(5)	C14 - C19	139.4(5)			
C1 - C18	151.1(5)	C15 - C16	138.6(6)			
C2 - C3	150.5(5)	C16 - C17	138.3(6)			
C3 - C4	139.3(5)	C17 - C18	139.2(6)			
C3 - C8	140.5(5)	C18 - C19	139.5(5)			
C4 - C5	137.7(6)	C20 - O21	133.4(4)			
C5 - C6	139.1(5)	C20 - O21A	121.0(5)			
C6 - C7	139.1(5)	O21 - C22	146.6(4)			
C7 - C8	138.6(4)	C22 - C23	151.5(5)			
C7 - C9	149.0(4)	C22 - C27	151.4(5)			
C9 - C10	136.2(4)	C23 - C24	153.6(6)			
C9 - C13	145.8(4)	C24 - C25	152.9(6)			
C10 - S	173.0(3)	C24 - C33	153.8(7)			
C10 - C20	147.3(4)	C25 - C26	152.6(6)			
S - C12	169.4(4)	C26 - C27	154.4(5)			
C12 - C13	135.6(3)	C27 - C28	155.2(6)			
C13 - C14	147.7(5)	C28 - C29	153.7(7)			
C14 - C15	140.4(5)	C28 - C30	151.8(7)			

Bindungswinkel							
C2 - C1 - C18	110.4(3)	C14 - C15 - C16	119.0(4)	S - C12 - C13	113.9(2)	C25 - C26 - C27	111.5(3)
C1 - C2 - C3	110.1(3)	C15 - C16 - C17	121.0(4)	C9 - C13 - C12	111.2(3)	C27 - C27 - C26	107.4(3)
C2 - C3 - C4	121.9(3)	C16 - C17 - C18	120.1(4)	C9 - C13 - C14	123.2(3)	C22 - C27 - C28	113.2(3)
C2 - C3 - C8	119.6(3)	C1 - C18 - C17	120.7(3)	C12 - C13 - C14	124.8(3)	C26 - C27 - C28	113.4(3)
C4 - C3 - C8	117.5(3)	C1 - C18 - C19	119.5(3)	C13 - C14 - C15	118.0(3)	C27 - C28 - C29	110.6(4)
C3 - C4 - C5	120.9(3)	C17 - C18 - C19	118.6(3)	C13 - C14 - C19	121.5(3)	C27 - C28 - C30	114.1(4)
C4 - C5 - C6	120.4(3)	C14 - C18 - C19	120.4(3)	C15 - C14 - C19	119.1(3)	C29 - C28 - C30	110.7(4)
C5 - C6 - C7	120.0(3)	C10 - C20 - O21	112.7(2)				
C6 - C7 - C8	118.5(3)	C10 - C20 - O21A	123.4(3)	C - H Abstände (konstruiert)		108.0(6) pm	
C6 - C7 - C9	119.6(3)	O21 - C20 - O21A	123.7(3)				
C8 - C7 - C9	120.2(3)	C20 - O21 - C22	116.3(3)	H - C - H Winkel		109.5°	
C3 - C8 - C7	121.5(3)	O21 - C22 - C23	110.4(3)				
C7 - C9 - C10	127.1(3)	O21 - C22 - C27	107.5(3)	C - C - H Winkel		sp^3 -Kohlenstoff	
C7 - C9 - C13	121.1(3)	C25 - C22 - C27	112.8(3)			105-110°	
C10 - C9 - C13	111.4(3)	C22 - C23 - C24	109.3(3)				
C9 - C10 - S	112.4(2)	C23 - C24 - C25	110.1(3)			sp^2 -Kohlenstoff	
C9 - C10 - C20	128.1(3)	C23 - C24 - C31	110.9(4)			119-120°	
S - C10 - C20	118.9(2)	C25 - C24 - C31	111.0(4)				
C10 - S - C12	91.9(2)	C24 - C25 - C26	111.7(3)				

¹⁾ IX. Mitteil.: F. Vögtle, M. Palmer, E. Fritz, U. Lehmann, K. Meurer, A. Mannschreck, F. Kastner, H. Irlgartinger, U. Huber-Patz, H. Puff und E. Friedrichs, Chem. Ber. **116**, 3112 (1983).

²⁾ S. K. Chaudhary und O. Hernandez, Tetrahedron Lett. **1979**, 99.

³⁾ B. Neises und W. Steglich, Angew. Chem. **90**, 556 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 522 (1978).

⁴⁾ H. Häkli, M. Mintas und A. Mannschreck, Chem. Ber. **112**, 2028 (1979).

⁵⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. A. Mannschreck, Univ. Regensburg, für die Überprüfung der Diastereomerenreinheit von 7a, b.

⁶⁾ Y. Okamoto, S. Honda, I. Okamoto, H. Yuki, S. Murata, R. Noyori und H. Takaya, J. Am. Chem. Soc. **103**, 6971 (1981).

⁷⁾ K. Meurer, A. Aigner und F. Vögtle, J. Incl. Phenom. **3**, 51 (1985), und dort angegebene Literatur.

⁸⁾ Wir danken Prof. Dr. Y. Okamoto für eine Probe von (+)-Poly(triphenylmethyl-methacrylat) [(+)-PTrMA, Chiralpak OT (+)].

⁹⁾ G. Solladié und R. G. Zimmermann, Angew. Chem. **96**, 335 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 348 (1984).

^{10a)} Die vollständigen Daten der Röntgenstrukturanalyse sind unter Nr. 51106 beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, anzufordern. — ^{10b)} P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declerq und M. M. Woolfson, MULTAN 80: A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from X-ray diffraction data, York, 1980. — ^{10c)} G. M. Sheldrick, SHELX 76: Program for crystal structure determination, Cambridge, 1976.