

Mit starken Basen wie Kalium-tert.-butanolat in Tetrahydrofuran bei -60°C werden die 2-Alkylthio-oxazoline (2) in α -Stellung zur Carbonylgruppe anionisiert. Die Anionen (3) erleiden Ringöffnung^[3] zum S -Alkyl-N-vinyl-thiourethan-Anion (4). Nach dem Ansäuern mit Eisessig lassen sich die α -(*N*-Alkylthiocarbonyl-amino)acrylsäure-äthylester (5) durch Chromatographie oder Kristallisation isolieren (Tabelle 1).

Diastereomere Oxazoline [$\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ in (2)] ergeben *E/Z*-Gemische der Amino-acrylester (5), welche chromatographisch über Kieselgel mit Äther/Petroläther leicht zu trennen sind. Wie zu erwarten verläuft die Ringöffnung nicht stereospezifisch: So entsteht aus *trans*-(2e) der Acrylester (5e) im *E/Z*-Verhältnis 1:3.3.

Die Verbindungen (5) dürften als Ausgangsstoffe für die Aminosäure-Synthese interessant sein, zumal sich die Alkylthiocarbonyl-Gruppe selektiv entfernen lässt^[4].

Tabelle 1. Synthetisierte 2-Alkylthio-2-oxazolin-4-carbonsäure-äthylester (2) und α -(*N*-Alkylthiocarbonyl-amino)acrylsäure-äthylester (5).

	R^1	R^2	R^3	X	Ausb. [%]	(2) Kp [°C/Torr] (<i>cis/trans</i>)	Ausb. [%]	(5) Fp [°C] (<i>E/Z</i>)
(a)	CH_3	CH_3	CH_3	J	65 [a, c]	83–86/0.5	47 [d]	77–77.5
(b)	CH_3	CH_3	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Br	77 [b, c]	130–135/0.05	80 [d]	91.0–91.5
(c)	— $(\text{CH}_2)_4$ —		$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Br	71 [a, c]	120–125/0.1	47 [d]	61
(d)	— $(\text{CH}_2)_5$ —		$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Br	78 [a, e]	—	70 [e]	76.5–77.0
(e)	H	C_6H_5	CH_3	J	98 [a, f]	(1:2.3)	82 [d]	(1:3.0)
	H	C_6H_5	CH_3	J	56 [e]	(<5:100)	98 [f]	(1:3.3)

[a] Mit Kalium-tert.-butanolat.

[b] Mit Natriumhydrid.

[c] Nach destillativer Reinigung.

[d] Nach Reinigung durch Umkristallisation.

[e] Nach chromatographischer Reinigung.

[f] Rohprodukt.

Die Amino-acrylsäureester ergaben befriedigende CH-Analysen. Sie wurden durch ihre NMR- und IR-Spektren [3300 (NH), 1710–1720 (CO_2R), 1640 u. 1500 (NCOSR) u. 1600–1650 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)] charakterisiert.

2-Benzylthio-5,5-dimethyl-2-oxazolin-4-carbonsäure-äthylester (2b)

Zu 0.98 g (40 mmol) feinpulvrigem Natriumhydrid in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (unter N_2) tropfte man innerhalb von 30 min unter Röhren bei 20 – 30°C 5.8 g (40 mmol) Isothiocyan-essigsäure-äthylester und 2.4 g (40 mmol) Aceton in 20 ml Tetrahydrofuran^[1]. Man rührte bei dieser Temperatur bis die Wasserstoffentwicklung beendet war (1 h), kühlte das Gemisch auf -20°C , entfernte das Kühlbad und fügte 6.8 g (40 mmol) Benzylbromid hinzu. Nach 30 min Röhren bei Raumtemperatur zog man das Solvens im Wasserstrahl-Vakuum ab und nahm den Rückstand mit 100 ml Chloroform und 30 ml Eis/Wasser auf. Man wusch noch zweimal mit je 30 ml Wasser, trocknete die Chloroform-Lösung über Natriumsulfat und engte am Rotations-Verdampfer ein. Destillation ergab 9.0 g (2b). – IR (Film): 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 1590 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau=5.82$ (s, 4-H), 8.54 (s) u. 8.74 (s) (gem. CH_3).

α -(*N*-Benzylthiocarbonyl-amino)- β,β -dimethylacrylsäure-äthylester (5b)

Zu 3.4 g (30 mmol) Kalium-tert.-butanolat in 30 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (unter N_2) tropfte man bei -60°C unter Röhren 5.8 g (20 mmol) (2b). Nach 30 min spritzte

man 1.8 g (30 mmol) Eisessig ein und entfernte das Kühlbad. Man arbeitete wie unter (2b) beschrieben auf, jedoch mit 100 ml Diäthyläther als Solvens, und erhielt 5.4 g (93%) rohes (5b) (weiße Nadeln). Umkristallisation aus Petroläther (40 – 60°C)/Äther (2:1) ergab 4.6 g (80%) (5b). – IR (KBr): 3230 (NH), 1720 u. 1630 ($\text{C}=\text{O}$), 1500 (Amid II) u. 1640 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau=3.2$ (s, NH), 7.85 u. 8.15 (je s, CH_3).

Ein eingegangen am 7. Mai 1973 [Z 837 b]

[1] D. Hoppe, Angew. Chem. 84, 956 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 933 (1972).

[2] D. Hoppe, Angew. Chem. 85, 659 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, Nr. 8 (1973).

[3] Als elektrocyclische Ringöffnung eines „Cyclopentenyl-Anions“ zum „Pentadienyl-Anion“ zu verstehen: siehe U. Schöllkopf, F. Gerhart, R. Schröder u. D. Hoppe, Liebigs Ann. Chem. 766, 116 (1972).

[4] Übersicht siehe: E. Schröder u. K. Lübke: The Peptides. Academic Press, New York 1965, Bd. 1, S. 41.

Statistische Synthese und intraannulare Reaktion eines Rotaxans^{[**][1]}

Von Gottfried Schill, Wolfgang Beckmann und Walter Vetter^[1]

Von den Varianten statistischer Rotaxansynthesen^[2] sind bisher zwei verwirklicht worden^[3]. Wir berichten über eine statistische Synthese des Rotaxans (8), ausgehend von dem 28-gliedrigen makrocyclischen Diol (1) und dem langkettigen α,ω -bifunktionellen Keton (2).

Die Ketalisierung von (1) (Gemisch aus *meso*- und *racem*-Form) mit (2) unter Zusatz von *p*-Toluolsulfonsäure^[4] ergab das Ketal (3), das in einem extra-intraannularen Konformeren-Gleichgewicht mit (4) stehen dürfte. Das erhaltene Gemisch wurde bei -15 bis -20°C mit Triphenyl-methyl-lithium^[5] zu (5) und dem Prärotaxan (6) umgesetzt. Durch säurekatalysierte Hydrolyse des Gemisches wurden das Ausgangsdiol (1), die Achse (7) und das Rotaxan (8) erhalten. Das Rotaxan (8) ließ sich durch säulen- und dünnenschichtchromatographische Auftrennung des Reaktionsgemisches in 0.12-proz. Ausbeute [bezogen

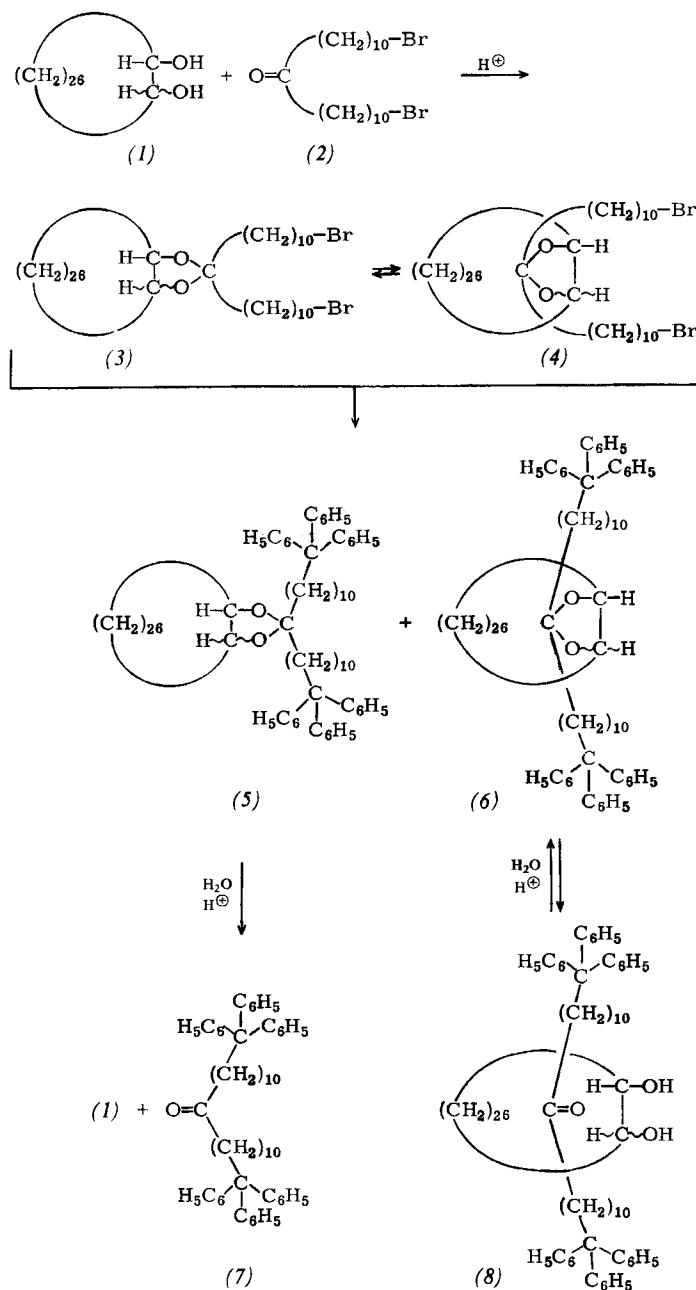
[*] Prof. Dr. G. Schill und Dipl.-Chem. W. Beckmann
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

Dr. W. Vetter
Physikalische Abteilung der Hoffmann-La Roche & Co. AG
Basel (Schweiz)

[**] G. S. und W. B. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, der Bayer AG, der Farbwerke Hoechst AG und der Chemische Werke Hüls AG danken sie für Chemikalien.

auf (5) + (6)] als farbloses Öl isolieren. In einem zweiten Ansatz betrug die Ausbeute 0.13%. Es erscheint im Dünnschichtchromatogramm in allen bisher verwendeten Laufmitteln als ein einziger Fleck.

Das Rotaxan (8) wurde durch das Massen-, NMR- und IR-Spektrum charakterisiert.



Im Massenspektrum lassen sich wegen der herausragenden Intensität der Massenlinie für das Tritylion, $m/e = 243$ (100%) (keine andere Massenlinie, außer der seines Isotops und seiner Folgeionen $m/e = 165$ (5%) und 167 (5%), erreicht eine Höhe von 4% des Basis-Signals) nur einige Massenlinien von relativ geringer Intensität auf die Rotaxanstruktur des Moleküls zurückführen.

Das Molekülion M^+ ($m/e = 1218$) ist kaum erkennbar. Den Abschluß des Spektrums nach oben bildet eine Reihe etwa gleich hoher Massenlinien bei $m/e = 1214$ bis 1218 (0.005% des intensivsten Signals), die auf M - und ($M - H$)-Massenlinien von Dehydrierungsprodukten zurückzuführen sind, wie sie bei großen, stark fragmentierenden Mole-

külen häufig zu beobachten sind. Charakteristische Massenlinien liegen bei $m/e = 1200$ (0.05%) und 1182 (0.10%). Sie entsprechen dem Verlust von ein bzw. zwei Molekülen Wasser aus dem Molekülion des Rotaxans^[6]. Der Massenbereich unterhalb dieser Signale ist leer bis zu $m/e = 795$.

Das Ion $m/e = 795$ (0.48%) entspricht der protonierten Achse und ist ein für alle mechanisch gebundenen Moleküle typisches Fragment^[2]. Es entsteht durch Übertragung eines Wasserstoff-Atoms vom Ring auf die Achse innerhalb desselben Moleküls, wobei sich am Ring ein radikalisches Zentrum bildet, das zur Fragmentierung des Rings und damit zur Freisetzung der Achse führen kann. Die protonierte Achse zeigt eine charakteristisch kationische Fragmentierung: sie eliminiert in zwei Schritten zwei Moleküle Benzol, was zu zwei Massenlinien bei $m/e = 717$ (2.2%) und 639 (0.4%) führt. Diese sind von außergewöhnlich intensiven Signalen der entsprechenden metastabilen Ionen begleitet.

Das Diol (1) wird durch Massenlinien bei $m/e = 423$ ($M - H$, 0.15%) und 407 ($M + H - H_2O$, 0.34%) repräsentiert. Das Auftreten dieser Ionen ist typisch für die Fragmentierung protonierter Alkohole, wie sie nach chemischer Ionisation beobachtet wird^[7], und deutet hier auf eine H-Übertragung von der Achse auf den Ring.

¹H-NMR-Spektrum in CCl₄ (100 MHz, TMS intern): $\delta = 7.16$ (m, 30 Aryl-H), 4.30 (t, 2H-C-O), 2.48 (t, 4CH₂-Trityl), 2.30 (t, 4CH₂-CO), 1.47 (s, 2OH), 1.26 ppm (m, 84 CH₂). IR-Spektrum (Film): 3400 (OH), 1710 cm^{-1} (C=O).

Durch Reketalisierung von (8) mit *p*-Toluolsulfinsäure in Gegenwart von Molekularsieb 5 Å^[8] wurde in 55-proz. Ausbeute das Prärotaxan (6) in reiner Form als farbloses Öl erhalten. Es wurde durch das Massenspektrum charakterisiert [$m/e = 1200$, 0.17% (M^+), 817 , 52% ($M - \text{Trityldecyrestes}$), 243 , 100% (Trityl)].

Die Synthese von (6) aus (8) ist das erste Beispiel einer intraannularen^[9] Reaktion.

Eingegangen am 23. Mai 1973 [Z 842]

- [1] Rotaxan-Verbindungen, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: G. Schill, C. Zürcher u. W. Vetter, Chem. Ber. 106, 228 (1973).
- [2] G. Schill: Catenanes, Rotaxanes and Knots. Academic Press, New York 1971, S. 141.
- [3] I. T. Harrison u. S. Harrison, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5723 (1967); I. T. Harrison, Chem. Commun. 1972, 231.
- [4] E. J. Salmi, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 71, 1803 (1938).
- [5] H. Gilman u. B. J. Gaj, J. Org. Chem. 27, 1725 (1963).
- [6] Daß es sich beim Ion $m/e = 1200$ nicht um das Molekülion des Ketals (6) handelt, folgt aus dem Fehlen der typischen Fragment-Massenlinie des Ketals bei $m/e = 817$ (Verlust eines Trityldecyrestes).
- [7] F. H. Field, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2672 (1970).
- [8] D. P. Roelofsen, E. R. Wils u. H. van Bekkum, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 1141 (1971).
- [9] A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach u. F. M. Henglein, Liebigs Ann. Chem. 613, 185 (1958), dort Fußnote 3.

Te₃Cl₁₃: Ein neuer Ionentyp als Abbauprodukt des cubanartigen (TeCl₄)₄^[**]

Von Bernt Krebs und Volker Paulat^[*]

Die stereochemische Aktivität des inerten Elektronenpaares am Te-Atom führt bei Tellur(IV)-Halogenverbindungen

[*] Prof. Dr. B. Krebs und Dipl.-Chem. V. Paulat
Institut für Anorganische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.