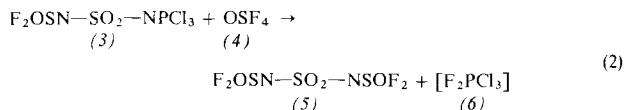
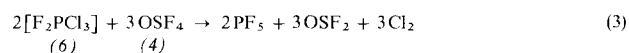


bei 1415, 1365, 1240, 1190, 880, 850, 775, 630, 600, 555, 540 und 510  $\text{cm}^{-1}$ .

Weder die Reaktion von Sulfonylchlorid mit (1), noch die von Sulfamid sowie zweifach symmetrisch silyliertem Sulfamid oder von  $\text{F}_2\text{OSN}-\text{SO}_2-\text{NCO}$ <sup>[3]</sup> mit Schwefeloxidtetrafluorid (4)<sup>[5]</sup> führten bisher zu Sulfonyl-bis(imidoschwefeloxiddifluorid) (5). Durch Spaltung der Trichlorphosphazogruppe in (3) mit  $\text{OSF}_4$  konnten wir nunmehr (5) erhalten.



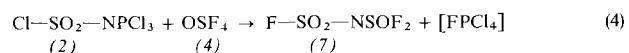
Dabei entsteht vermutlich (6), das jedoch mit (4) weiterreagiert, wie aus der Bestimmung der Nebenprodukte hervorgeht.



Demnach sollte ein entsprechender Überschuß an (4) die Ausbeute von (5) verbessern, was aber nicht zutrifft.

Erhitzt man 0.1 mol (3) mit 0.1 mol (4) in einem 100 ml-Autoklaven 10 h auf 80 °C, zieht nach Abkühlen auf Normaltemperatur die flüchtigen Produkte in eine Kühlzelle ab und destilliert sie zusammen mit der im Autoklaven verbliebenen Flüssigkeit, so erhält man mit geringer Ausbeute (7.5%) etwa 2 g (5),  $K_p = 49^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$ . – Identifiziert wurde die Substanz durch Elementaranalyse und das Massenspektrum:  $m/e = 266/264$  Molekül-Ion (rel. Int. 2.7/14.5%), 166/164  $\text{F}_2\text{OSN}-\text{SO}_2$  (10.9/100), 100  $\text{NSOF}_2$  (9.1), 86  $\text{OSF}_2$  (1.8), 83  $\text{SO}_2\text{F}$  (1.6), 67  $\text{SOF}$  (12.8), 64  $\text{SO}_2$  (1.8), 48  $\text{SO}$  (2.7) und 46  $\text{SN}$  (2.7). Der Übergang 264 → 164 wird durch ein metastabiles Signal bei 101.9 belegt. – Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum weist bei -46.2 ppm in  $\text{CFCl}_3$  (ext. Standard) ein Singulett auf, die Banden des IR-Spektrums erscheinen bei 1435, 1265, 1090, 880, 815, 730, 708, 695, 550 und 532  $\text{cm}^{-1}$ .

Einen Hinweis auf den Reaktionsverlauf nach Gl. (2) und auf die Bildung von Fluorphosphoränen wie (6) ergab auch die Umsetzung von Triphenylphosphazodervaten, z. B.  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>[6]</sup> oder  $\text{Cl}-\text{SO}_2-\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  mit  $\text{OSF}_4$ , wobei sich statt Triphenyl-oxophosphoran das Triphenyl-difluorophosphoran bildet. Die Übertragung dieser Reaktion auf Trichlorphosphazodervate erschließt nunmehr eine weitere Methode zur Darstellung von Imidoschwefeloxiddifluoriden. So reagiert z. B. (2) mit (4) nach



zu Fluorsulfonyl-imidoschwefeloxiddifluorid (7)<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 11. Dezember 1973 [Z 4]

[1] K. Seppelt u. W. Sundermeyer, Angew. Chem. 82, 931 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 905 (1970).

[2] W. Sundermeyer, A. Roland u. K. Seppelt, Angew. Chem. 83, 443 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 419 (1971).

[3] A. Roland u. W. Sundermeyer, Z. Naturforsch. 27 b, 1102 (1972).

[4] A. V. Kirsanov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1950, 426; Chem. Abstr. 45, 1503d (1951).

[5] A. Roland, Dissertation, Universität Heidelberg 1972.

[6] W. Lidy, unveröffentlichte Versuche.

[7] O. Glemser, H. W. Roesky u. P. R. Heinze, Angew. Chem. 79, 723 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 710 (1967).

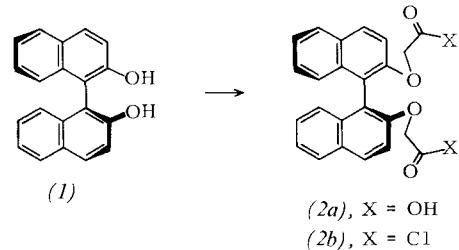
## Chirale makrobicyclische und makrotricyclische Liganden<sup>[\*\*]</sup>

Von *Bernard Dietrich, Jean-Marie Lehn und Jacques Simon*<sup>[\*]</sup>

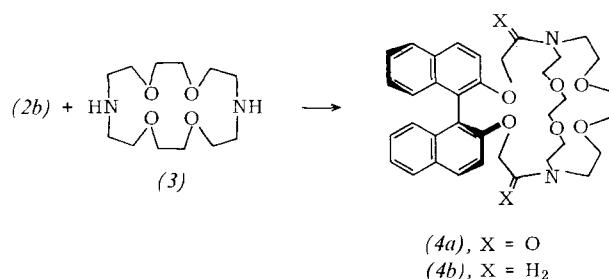
Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Kationen<sup>[1]</sup> bilden mit makrobicyclischen<sup>[2]</sup>, makrobicyclischen<sup>[1, 3]</sup> und makrotricyclischen Liganden<sup>[4–6]</sup> Einschlußkomplexe vom Kryptat-Typ<sup>[3]</sup>. Die Entwicklung von Molekül-Rezeptoren, welche andere Moleküle erkennen können, ist der nächste Schritt auf dem Weg zu synthetischen Liganden, die ein gegebenes Substrat-Molekül selektiv komplexieren<sup>[5, 6]</sup>. Ein interessanter Spezialfall ist die Entwicklung von optisch aktiven Verbindungen, die sich als *chirospezifische Molekül-Rezeptoren* eignen; das sind Verbindungen, die bei der Komplexbildung einen optischen Antipoden eines Substrats bevorzugen.

Kürzlich sind optisch aktive makrobicyclische Aminoäther<sup>[7]</sup> und Polyäther-Liganden<sup>[8, 9]</sup> beschrieben worden; die letztgenannten zeigen deutliche Selektivität bei der Komplexierung chiraler Verbindungen<sup>[9]</sup>. Solches Verhalten kennt man auch von den natürlichen makrobicyclischen Cyclodextrinen<sup>[10]</sup>.

Wir berichten hier über die Synthese und einige Eigenschaften der chiralen makrobicyclischen und makrotricyclischen Moleküle (4) und (6), die sich als Liganden für Metall-Ionen<sup>[1, 3, 6]</sup> und für Moleküle<sup>[6]</sup> eignen. Die Binaphthyl-Gruppe wurde wie bei den kürzlich synthetisierten chiralen makrobicyclischen Polyäthern<sup>[8, 9]</sup> als Chiralitätszentrum gewählt. Sie verleiht dem Molekül nicht nur Chiralität und Lipophilie, sondern ermöglicht auch eine einfache Darstellung und Enantiomeren-trennung<sup>[11]</sup>. Weitere chirale Gruppen könnten zu ähnlichen Zwecken benutzt werden<sup>[12]</sup>.



Optisch aktives (*S*)-(–)-1,1'-Bi-2-naphthol (1) [ $\text{Fp} = 206^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_{D}^{25} = -40^\circ$  ( $c = 0.5$  in THF);  $-39.6^\circ$  ( $c = 1.05$  in THF)<sup>[11]</sup>] wurde durch Trennung seiner Enantiomeren Phosphorsäure-Derivate mit Cinchonin<sup>[11]</sup> erhalten und aus Toluol umkristallisiert. Die Kondensation von (1) mit Bromessigsäure in siedendem Methanol in Gegenwart von Kaliumcarbonat ergab die optisch aktive Dicarbonsäure (2a) [ $\text{Fp}$  (Racemat)  $\approx 210^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_{D}^{25} = -36^\circ$  ( $c = 0.22$  in Aceton); Ausb. 95%]. Das Dichlorid (2b) wird aus (2a) und Oxalylchlorid in Benzol

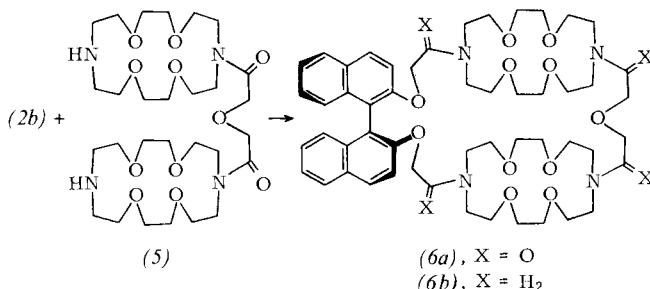


[\*] Dr. B. Dietrich, Prof. Dr. J.-M. Lehn und J. Simon  
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur  
1, rue Blaise Pascal, F-67 Strasbourg (Frankreich)  
ERA 265 du C.N.R.S.

[\*\*] Molekül-Rezeptoren, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: [6]. Teilweise vorgelesen auf dem First Fall Organic Chemistry Meeting der American Chemical Society, Okt. 1973, North Falmouth, Mass.

in quantitativer Ausbeute (NMR-Spektrum) als Öl erhalten und ungereinigt weiterverwendet. Kristallines, racemisches (2b) schmilzt bei 73–75°C.

Die Kondensation von (2b) mit dem makrocyclischen Diamin (3)<sup>[31]</sup> in stark verdünnter Lösung (Bedingungen s.<sup>[31]</sup>) führt zum makrobicyclischen Diamid (4a) [Fp=190–192°C;  $[\alpha]_D^{25} = -92^\circ$  (c=0.41 in  $\text{CHCl}_3$ ); Ausb. 60%]. (4a) läßt sich mit Diboran in THF<sup>[31]</sup> zum optisch aktiven makrobicyclischen Diamin (4b) reduzieren [Öl;  $[\alpha]_D^{25} = -151^\circ$  (c=0.39, in  $\text{CHCl}_3$ ); Ausb. 90%].



Bei der Kondensation von (2b) mit dem Diamin (5)<sup>[51]</sup> in stark verdünnter Lösung<sup>[31]</sup> entsteht das Tetraamid (6a) [glasartig;  $[\alpha]_D^{25} = -42^\circ$  (c=0.23 in Aceton); Ausb. 50%]. Die Reduktion von (6a) mit Diboran<sup>[31]</sup> ergibt das optisch aktive makrotricyclische Tetraamin (6b) [Öl;  $[\alpha]_D^{25} = -68^\circ$  (c=0.17 in  $\text{CHCl}_3$ ); Ausb. 90%]. Die Verbindungen (4b) und (6b) wurden durch Lyophilisierung in Benzol/Methanol (9:1) weiter gereinigt. Die Spektren (NMR, MS) und analytischen Daten der beschriebenen Verbindungen sind mit den Strukturen (2), (4) und (6) im Einklang. Kontrollversuche bestätigten, daß während der Kondensation und Reduktion zu (2a), (4b) und (6b) keine Racemisierung auftritt.

Die Boran-Amin-Addukte, die sich bei der Reduktion mit Diboran bilden, wurden nicht (wie in<sup>[31]</sup>) unter Rückfluß, sondern durch einstündige Behandlung mit THF/9 N HCl (1:1) bei 25°C hydrolysiert. Nachdem die Lösung alkalisch gemacht worden war, wurden die Amine (4b) und (6b) mit Toluol extrahiert.

Die Verbindungen (4) und (6) sind die ersten optisch aktiven, synthetischen makrobicyclischen und makrotricyclischen Stoffe. Makrotricyclische Systeme haben einen großen Hohlraum, der sich zur Aufnahme von Substrat-Molekülen eignen sollte<sup>[5, 6]</sup>. Molekülmödelle zeigen, daß sich im Inneren der Verbindungen (6) eine tiefe (ca. 8 Å) chirale Tasche befindet. Wie ihre bekannten achiralen Analoga<sup>[1, 3, 5]</sup> bilden (4b) und (6b) Komplexe mit Metall-Ionen.

Die Komplexierung von (4b) mit Natrium-, Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumbromid verändert das NMR- sowie das UV-Spektrum des Liganden. Bei der optischen Drehung tritt ein interessanter Effekt auf. Die Chiralität von (4b) wird durch den Winkel zwischen den beiden Naphthalinsystemen im Binaphthyl-Fragment hervorgerufen. Der Einschluß eines Metall-Ions im Hohlraum sollte die optische Aktivität von (4b) sowohl durch elektronische Effekte als auch über den Diederwinkel beeinflussen. Dieser Winkel sollte sich graduell verändern, wenn die Größe des eingeschlossenen Kations vom Natrium zum Cäsium zunimmt und das Kation den Liganden bei gleichbleibender Ladung deformiert. Dies wird tatsächlich beobachtet:  $[\alpha]_D^{25} = +36, -9, -130$  bzw.  $215^\circ$  (in  $\text{CHCl}_3$ ) für die Kryptat-Komplexe von (4b) mit NaBr, KBr, RbBr bzw. CsBr. Wenn man annimmt, daß der für  $\text{Na}^+$  gemessene Wert sowohl der Ladung des Kations als auch der Konformationsänderung des Liganden bei der Aufnahme des Kations Rechnung trägt, können die für  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  beobachte-

ten Änderungen der Aufweitung des Diederwinkels aufgrund der Größe des Kations zugeschrieben werden. Durch die Komplexbildung wurde auch das CD-Spektrum des Liganden stark beeinflußt.

Auch beim makrotricyclischen Liganden (6b) ändert sich das NMR-Spektrum durch die Komplexbildung mit  $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$  erheblich. Der spezifische Drehwert der Komplexe mit  $\text{Na}^+$  bzw.  $\text{K}^+$  beträgt  $-25$  bzw.  $0^\circ$ . (6a) bildet wie die beschriebenen Tetraamide<sup>[5, 6]</sup> keine stabilen Komplexe mit Alkalimetall-Ionen. (6a) enthält jedoch Äther- und Amid-Bindungszentren (wie Peptide) und kann Ammoniumsalze aus wässriger Lösung in Chloroform überführen<sup>[1, 3]</sup>. Eine solche Ionenpaarbindung hängt vermutlich sowohl von den Eigenschaften des Kations als auch von denen des Anions ab. Bis jetzt gelang nur eine geringfügige Racemattrennung (ca. 10% optische Reinheit)<sup>[1, 3]</sup>.

Auf Wunsch können in diese Liganden weitere Strukturmerkmale eingeführt werden, z. B. kationische oder anionische Zentren, wenn die Erzeugung von Ionenpaaren aus Substrat und Ligand beabsichtigt ist, oder Zentren für die Katalyse spezifischer Reaktionen. Makrocyclische Polyäther (Carboxylat-Zentren)<sup>[8, 9]</sup> und makropolycyclische Aminoäther (Carboxylat-, Imidazol- und Hydroxamat-Zentren) sind bereits auf diese Weise modifiziert worden<sup>[14]</sup>.

Eingegangen am 1. April 1974 [Z 23]

- [1] J. M. Lehn, *Struct. Bonding* 16, 1 (1973).
- [2] C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* 84, 16 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 16 (1972).
- [3] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage u. J. Blanzat, *Tetrahedron* 29, 1629 (1973); B. Dietrich, J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, *ibid.* 29, 1647 (1973), und dort zit. Lit.
- [4] J. Cheney, J. M. Lehn, J. P. Sauvage u. M. E. Stubbs, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 1100.
- [5] J. M. Lehn, J. Simon u. J. Wagner, *Angew. Chem.* 85, 621 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 578 (1973).
- [6] J. M. Lehn, J. Simon u. J. Wagner, *Angew. Chem.* 85, 622 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 579 (1973).
- [7] F. Wudl u. F. Gaeta, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 107.
- [8] E. P. Kyba, M. G. Siegel, L. R. Sousa, G. D. Y. Sogah u. D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 2691 (1973); R. C. Helgeson, J. M. Timko u. D. J. Cram, *ibid.* 95, 3023 (1973); G. M. Gokel u. D. J. Cram, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 481.
- [9] E. P. Kyba, K. Koga, L. R. Sousa, M. G. Siegel u. D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 2692 (1973); R. C. Helgeson, K. Koga, J. M. Timko u. D. J. Cram, *ibid.* 95, 3021 (1973).
- [10] F. Cramer, *Angew. Chem.* 68, 115 (1956); F. Cramer u. G. Mackensen, *Angew. Chem.* 78, 641 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 601 (1966); *Naturwissenschaften* 54, 625 (1967), und dort zit. Lit.; R. Breslow, *Chem. Soc. Rev.* 1, 553 (1972); H. P. Benschop u. G. R. Van den Berg, *Chem. Commun.* 1970, 1431; M. Mikolajczyk, J. Drabowicz u. F. Cramer, *ibid.* 1971, 317.
- [11] J. Jacques, C. Fouquey u. R. Viterbo, *Tetrahedron Lett.* 1971, 4617.
- [12] V. Prelog, persönliche Mitteilung.
- [13] J. M. Lehn u. J. Simon, noch unveröffentlicht.
- [14] J. M. Lehn, F. Montavon, P. Vitali u. J. Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse.

### Neue Tropinon-Synthese<sup>\*\*</sup>

Von *Gérard Fierz, Ross Chidsey und H. M. R. Hoffmann*<sup>†</sup>  
Wir haben eine verblüffend einfache und vielseitige Tropinon-Synthese entwickelt, bei der leicht zugängliche Ausgangsstoffe in neutraler Lösung bei Raumtemperatur umgesetzt werden.

[†] Dr. H. M. R. Hoffmann, Dr. G. Fierz und R. Chidsey  
Department of Chemistry  
University College, London WC1H OAJ (England)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Royal Society durch eine „European Exchange Fellowship“ (für G. F.) und vom Science Research Council und der Imperial Chemical Industries Limited durch einen „award in pure science“ (für R. C.) unterstützt. Herrn D. O. Slack danken wir für Hilfe bei den Experimenten.