

Die gelbe, kristalline Verbindung (2), $F_p = 40.5^\circ\text{C}$, ist im Vakuum bei Raumtemperatur sublimierbar. Sie wurde durch Elementaranalyse und durch das Massenspektrum charakterisiert: $m/e = 120$ Molekül-Ion (rel. Int. 12 %), 92 M – CO (1), 78 M – NCO (25), 74 M – NS (1), 64 M – N_2CO (7), 46 M – NSCO (38), 32 M – N_2SCO (20), 28 M – S_2CO oder M – N_2S_2 (100). In CHCl_3 liegt (2) monomer vor (osmometrische Molekulargewichtsbestimmung: 128). Das IR-Spektrum zeigt als charakteristische starke Bande die CO-Valenzschwingung bei 1727 cm^{-1} ; übrige Absorptionen erscheinen in dem für SN-Schwingungen erwarteten Bereich.

Arbeitsvorschrift:

In die Suspension von 7.4 g (0.018 mol) $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}_2\text{N}_4\text{S}_4$ in 300 ml CCl_4 wird unter Rühren bei Raumtemperatur COF_2 eingeleitet (1 h). Das Lösungsmittel wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Aus dem Rückstand sublimieren im Ölumpenvakuum bereits bei Raumtemperatur gelbe, quaderförmige Kristalle der Zusammensetzung $\text{N}_2\text{S}_2\text{CO}$; Ausbeute 1.75 g (48.7 %).

Eingegangen am 28. April 1975 [Z 239]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 50661-48-8 / (2): 55590-17-5 / Carbonyldifluorid: 353-50-4 / Phosgen: 75-44-5.

[1] H. W. Roesky u. H. Wiezer, Angew. Chem. 85, 722 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 674 (1973).

Dreifach verklammerte helikale Triphenylmethan-Systeme^{**}

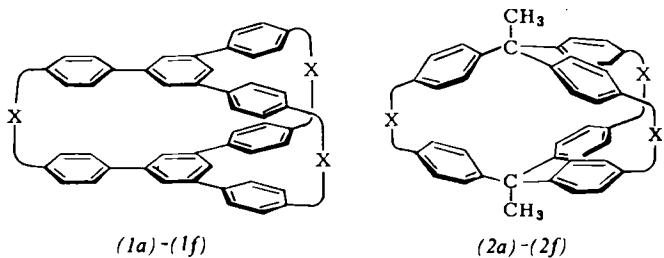
Von Fritz Vögtle und Gerd Hohner^[*]

In parallelen Ebenen aufeinandergepreßte Benzolringe lassen sich besonders gut im Bereich der Helicene^[1] und Cyclophane^[2] verwirklichen. Wir berichten in dieser Arbeit über Bemühungen, größere π -Systeme wie Triphenylbenzol und Triphenylmethan in „face to face“-Anordnung^[3, 4] zu bringen. In diesem Zusammenhang war die Frage zu klären, ob durch Überbrückung des Triphenylmethan-Systems dessen Propellerkonformation fixiert werden kann, so daß ein chirales (helikales)^[5] Gerüst entsteht.

Ausgangspunkte unserer Synthesen sind die dreifach verbrückten Systeme (1a)–(3a). Analog dem früher von uns beschriebenen (1a)^[6], das wir zur Ausarbeitung der Reaktionsfolge (a) → (f) heranzogen, wurden (2a) und (3a) durch Umsetzung von 1,1,1-Tris-[4-(brommethyl)phenyl]äthan, $F_p = 199\text{--}200^\circ\text{C}$ ^[7], mit den entsprechenden Tris(mercaptomethyl)-Verbindungen nach der Verdünnungsmethode synthetisiert^[8].

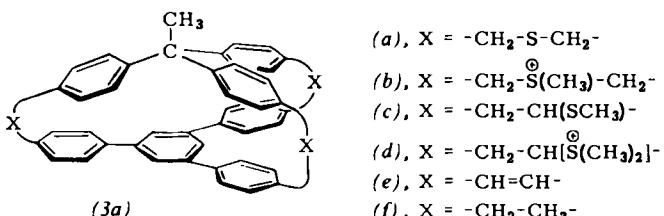
Schwefelextrusion via S-Methylierung, Stevens-Umlagerung, erneute Methylierung und Eliminierung^[4] führen zu den gewünschten Trienen (1e) und (2e); (3e) konnte auf diesem Wege bisher nicht erhalten werden. Hydrierung mit H_2/Pt liefert die Kohlenwasserstoffe (1f) und (2f)^[9]. (2f) entsteht auch aus (2c) durch Entschwefelung mit Raney-Nickel.

Die beim Übergang von den Trisulfiden (a) zu den Trienen (e) eintretenden Strukturänderungen kommen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren besonders deutlich zum Ausdruck (Abb. 1). Die Trithiaverbindung (2a) zeigt im Aromatenbereich erwar-



(1a)–(1f)

(2a)–(2f)



(a), $X = -\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$

(b), $X = -\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$

(c), $X = -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SCH}_3)-$

(d), $X = -\text{CH}_2-\text{CH}(\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{CH}_3)_2)-$

(e), $X = -\text{CH}=\text{CH}-$

(f), $X = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

tungsgemäß ein geringfügig nach höherer Feldstärke verschobenes AA'BB'-System; hingegen werden für die entsprechenden Protonen des Triens (2e) zwei AA'BB'-Systeme gefunden, eines bei ungewöhnlich hoher Feldstärke (zentriert um $\delta = 5.84 \text{ ppm}$), das andere in dem für aromatische Protonen üblichen Bereich. Ein symmetrischer Aufbau des Moleküls aus zwei spiegelbildlich ausgerichteten Triphenyläthan-Einheiten muß daher ausgeschlossen werden; vielmehr ist eine gegenüberliegende Anordnung der beiden in der Propellerform fixierten Triphenyläthan-Systeme anzunehmen, in der nur jeweils zwei – benachbarte – Protonen jedes Benzolrings (H_x und H_y in Abb. 1) in den Anisotropiebereich des gegenüberliegenden Kerns geraten und damit bei typisch hoher

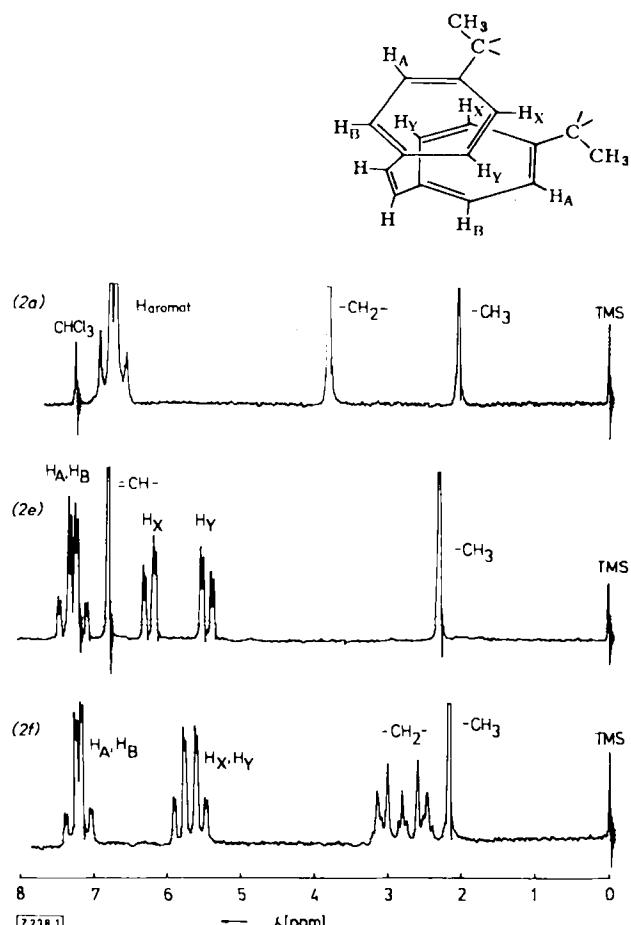


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (2a), (2e) und (2f) (in CDCl_3 , 60 MHz).

[*] Prof. Dr. F. Vögtle [*] und Dipl.-Chem. G. Hohner
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

[+] Korrespondenzautor.

[**] Auszugsweise vorgetragen in Basel am 7. Febr. 1975. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Feldstärke absorbieren. Da die jeweils paarweise komplementären aromatischen Ringe nicht in exakt parallelen Ebenen liegen, sondern nach der Molekülperipherie hin aufeinander zu streben, sollte die anisotrope Abschirmung der „inneren“ Protonen H_x und damit die Hochfeldverschiebung der zugehörigen Signale weniger stark ausgeprägt sein als bei den „äußeren“ Protonen H_y . Im Einklang hiermit findet man für die Differenz $\delta H_x - \delta H_y$ der chemischen Verschiebungen den relativ hohen Wert von 0.76 ppm.

Die entsprechenden AA'BB'-Systeme von (2f) befinden sich bei noch etwas höherer Feldstärke. Darüber hinaus wird für die Brücken- CH_2 -Protonen ein AA'BB'-System gefunden, das die fixierte Verdrillung der Phenylringe untermauert.

Die Protonenresonanz der beiden Propellermoleküle (2e) und (2f) ist bis über 130°C (in CDBr_3) nicht temperaturabhängig. Als Konsequenz ergibt sich ein neuartiger Typ eines helikal-chiralen Molekülgerüsts^[10], das sich als chirospezifischer Molekülrezeptor^[11] eignen könnte.

Weniger auffallende Unterschiede in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beobachtet man beim Übergang von (1a) zu den Kohlenwasserstoffen (1e) und (1f). Die Protonen der para-Phenylenringe absorbieren als Singulett [(1a)] bzw. als diesem gegenüber nur um 0.14 ppm [(1e)] und 0.24 ppm [(1f)] diamagnetisch verschobene AA'BB'-Systeme.

Eingegangen am 8. April 1975,
in gekürzter Form am 24. April 1975 [Z 238]

- [1] Übersicht: R. H. Martin, Angew. Chem. 86, 727 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 649 (1974).
- [2] Übersichten: a) F. Vögtle u. P. Neumann, Angew. Chem. 84, 75 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 73 (1972); b) Top. Curr. Chem. 48, 67 (1974); c) D. J. Cram u. J. M. Cram, Accounts Chem. Research 4, 204 (1971).
- [3] D. J. Cram u. H. Steinberg, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5691 (1951).
- [4] a) V. Boekelheide u. R. A. Hollins, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3512 (1970); b) M. Haenel u. H. A. Staab, Chem. Ber. 106, 2203 (1973).
- [5] Vgl. K. Mislow, D. Gust, P. Finocchiaro u. R. J. Boettcher, Top. Curr. Chem. 47, 1 (1974).
- [6] F. Vögtle, G. Hohner u. E. Weber, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 366.
- [7] Von allen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen oder hochauflöste Massenspektren erhalten.
- [8] Methodik s. F. Vögtle, Liebigs Ann. Chem. 735, 193 (1970); Chem.-Ztg. 96, 396 (1972); R. G. Lichtenhaller u. F. Vögtle, Chem. Ber. 106, 1319 (1973).
- [9] (1a), (2a), (3a), (1e) und (1f) schmelzen oberhalb 410°C, (2e) und (2f) zersetzen sich bei 330 bzw. 390°C.
- [10] Die Cyclen (2e) und (2f) gehören der seltenen Punktgruppe D_3 an. Bis heute sind nur zwei konfigurationsstabile organische Propellermoleküle mit dieser Symmetrieeigenschaft bekannt: M. Farina, Tetrahedron Lett. 1963, 2097; R. K. Hill u. D. W. Ladner, ibid. 1975, 989.
- [11] B. Dietrich, J. M. Lehn u. J. Simon, Angew. Chem. 86, 443 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 406 (1974).

Stereoselektiver Wasserstoffaustausch an der Methylengruppe des Glycins im ΛR -(N-Benzylglycinato)bis(äthyldiamin)kobalt(III)-Ion^[**]

Von Bernard T. Golding, Graeme J. Gainsford, Anthony J. Herlt und Alan M. Sargeson^[*]

Die Methylengruppe von Glycin nimmt an mehreren enzymatischen Prozessen teil. Da Glycin ein prochirales Molekül

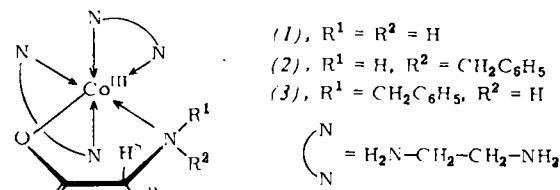
[*] Dr. B. T. Golding []

Department of Molecular Sciences, University of Warwick,
Coventry CV4 7AL (England) (1973 Gastdozent an der Australian National University)
Dr. G. J. Gainsford, A. J. Herlt und Dr. A. M. Sargeson
Research School of Chemistry,
The Australian National University, Canberra 2600 (Australien)

['] Korrespondenzautor.

[**] ΛR bezieht sich auf die absolute Konfiguration bei Kobalt [Λ vgl. Inorg. Chem. 9, 1 (1970)] und Stickstoff (R).

ist, läßt sich erwarten, daß diese Reaktionen ausschließlich am Pro-R- oder am Pro-S-Wasserstoffatom stattfinden. Eine derartige Spezifität kann in der „konventionellen“ Chemie (im Gegensatz zur Enzymchemie) nur schwer reproduziert werden^[11]. Wir haben versucht, eine nichtenzymatische Synthese von optisch reinen chiralen Glycinen durch gezielten Austausch eines der Methylenwasserstoffatome zu entwickeln. Unter „chiralen Glycinen“ verstehen wir $(2R)^{-2}\text{H}$ (oder ^3H)-Glycin und $(2S)^{-2}\text{H}$ (oder ^3H)-Glycin. Wir zeigen hier, wie dieses Ziel unter Verwendung von Kobalt(III)-Komplexen N-substituierter Glycine erreicht werden könnte.



Das α -Wasserstoffatom von Aminosäuren, die an Bis(äthyldiamin)kobalt(III) koordiniert sind, wird in schwach alkalischer wässriger Lösung schnell ausgetauscht^[2]. Im chiralen Kation Bis(äthyldiamin)glycinatokobalt(III) (1) sind die Wasserstoffatome in der Methylengruppe des Glycinatrestes diastereotop und sollten selbst bei achiraler Katalyse verschiedene schnell ausgetauscht werden. Der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Nachweis gelang jedoch nicht^[3]. Wir haben deshalb das ΛR -(N-Benzylglycinato)bis(äthyldiamin)kobalt(III)-Ion (2) dargestellt und den Austausch mit PO_4^{3-} -haltigem D_2O bei $\text{pH} = 10.5$ verfolgt. Es wurde angenommen, daß ein sperriger N-Substituent die Deprotonierung der benachbarten Methylengruppe und die Reprotonierung des entstehenden Carbanions vorzugsweise auf der dem N-Substituenten gegenüberliegenden Seite des Ringes bewirkt (d. h. das Pro-S-Wasserstoffatom H^s wird ausgetauscht).

Ein Komplex, an dem chirale Glycine synthetisiert werden können, muß vier Bedingungen erfüllen:

1. Er muß sich leicht (in racemischer Form) darstellen und in die Enantiomeren zerlegen lassen.
2. Das N-substituierte Glycin muß sich hoch regioselektiv an das Kobalt(III)-Ion anlagern, so daß nur eines der beiden möglichen Paare enantiomerer Diastereomerer entsteht.
3. Der Austausch der Methylenwasserstoffatome muß eine „enzymähnliche“ Stereoselektivität aufweisen.
4. Das markierte Glycin muß sich leicht vom Kobaltkomplex entfernen lassen; ebenso sollte der N-Substituent leicht abzuspalten sein.

Die Bedingungen 1 und 2 werden in der vorliegenden Arbeit erfüllt, die Bedingungen 3 und 4 bis jetzt nur zum Teil.

Das Dibromid des racemischen Kations (2) $[(2)2\text{Br}]^{[4]}$ kristallisiert direkt (60 %) aus einer Lösung, die durch Rückflußkochen von 120 ml Methanol mit je 10 mmol N-Benzylglyciniumchlorid und trans-Bis(äthyldiamin)dibromokobalt(III)-bromid sowie 20 mmol Lithiumhydroxid erhalten wurde. Das Dibromid wurde mit 2 Äquiv. Silberacetat in das wasserlösliche Diacetat $(2)2\text{AcO}$ überführt. Zur Trennung wurden die Enantiomeren mit Monolithiumtartrat in Wasser umgesetzt und das schwerer lösliche diastereomere Bis(hydrogentartrat) bis zur Konstanz des Drehwerts umkristallisiert. Die Rückumwandlung mit überschüssigem Natriumbromid in Wasser ergab nach weiterem Umkristallisieren bis zur Konstanz des Drehwerts $(+)_M^{58}-(N\text{-Benzylglycinato})\text{bis}(\text{äthyldiamin})\text{kobalt(III)}\text{-dibromid}$ $(2)2\text{Br}$: $[\alpha]_{D}^{25} = +550^\circ$, $[\alpha]_{D}^{25} = -926^\circ$. Schließlich entstanden durch Umwandlung in das Dichlorid, dessen Umkristallisation aus Wasser und die Umsetzung mit basischem D_2O Kristalle von deuteriertem $(2)2\text{Cl}$. Struktur und absolute Konfiguration des Komplexes $(2)2\text{Cl}$ (Abb. 1) wurden durch Röntgen-Strukturanalyse mit