

Aus den Befunden ist zu folgern, daß auch bei Cyclodextrin-analog ungeladenen und wasserlöslichen Wirtverbindungen wie **1a** ein in den Hohlraum passendes Gastmolekül nicht unbedingt eingebaut wird, auch wenn H-Brücken zur Stabilisierung beitragen können. Wie das Beispiel des 1:1:4-Komplexes zeigt, konkurriert die Gitter-Clathratbildung – die auch bei den Cyclodextrinen auftritt – erfolgreich.

Eingegangen am 11. Februar 1982 [Z 100]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 986-995

- [1] F. Vögtle, H. Sieger, W. M. Müller, *Top. Curr. Chem.* 98 (1981) 107; G. R. Newkome, H. C. R. Taylor, F. R. Fronczek, T. H. Delord, D. K. Kohli, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7376.  
[2] a) **1a** ist in anderem Zusammenhang – mit zu niedriger Fp-Angabe – beschrieben worden: vgl. E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 112 (1979) 546.  
[4] Vgl. die Komplexe von Kronenethern mit einbasigen Phenolen: F. Vögtle, W. M. Müller, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3179; siehe auch [1] sowie D. A. Grossie, W. H. Watson, F. Vögtle, *Acta Crystallogr.* 1982, im Druck.  
[5] a) Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Trialkylsilyl(trifluormethyl)diazene als maßgeschneiderte Reagentien zur nucleophilen Trifluormethylierung\*\*

Von Uwe Hartkopf und Armin de Meijere\*

Methoden zur Einführung von Trifluormethylgruppen in organische Moleküle sind nach wie vor gesucht<sup>[1]</sup>. Die nucleophile Übertragung des Carbanions Trifluormethanid war bis vor kurzem unbekannt<sup>[2]</sup>. Wir konzipierten deshalb die neuartigen Trialkylsilyl(trifluormethyl)diazene **2**, die wegen der ausgezeichneten Elektrophilie heteroatomgebundener Trialkylsilylgruppen zur Erzeugung von  $\text{CF}_3^+$  unter extrem milden Bedingungen geeignet erschienen.

Für die Reaktion mit Trifluornitrosomethan, das primäre Alkylamine in Trifluormethylazoverbindungen umwandelt<sup>[1]</sup>, erwiesen sich Trialkylsilylamine als zu wenig nucleophil. Die Lithiumsilylamide **1** reagieren jedoch glatt mit  $\text{CF}_3\text{NO}$ . Aus Lithiumbis(trimethylsilyl)amid **1a** und Lithium-*tert*-butyldimethylsilylamid **1b** in Diethylether entstanden so blaßrote Lösungen von **2a** bzw. **2b**; allerdings konnte nur **2b** präparativ-gaschromatographisch bis auf 95% Reinheit angereichert werden (Tabelle 1). **2a** zersterte sich beim Isolierungsversuch sehr rasch, und auch **2b** ist extrem hydrolyseempfindlich: Spuren von Luftfeuchtigkeit initiieren die autokatalytische Zersetzung zu Disiloxanen bzw. Silanolen, Trialkylsilylfluoriden und anderen Trialkylsilylderivaten. Auch ethyl- und phenylsubstituierte Verbindungen **2** ließen sich mangels hydrolytischer und /oder thermischer Beständigkeit nur in Lösung erzeugen und durch GC/MS-Kombination nachweisen.

Mit ausreichend voluminösen Gruppen am Silicium wie in **2g** und **2i** sind derartige Diazene jedoch völlig beständig. Das Tri-*tert*-butylsilylderivat **2g** ist ein violetter Feststoff ( $\text{Fp} = 37-38^\circ\text{C}$ ), das himbeerrote kristalline Dimethyl[tris(trimethylsilyl)methyl]silylderivat **2i** ( $\text{Fp} \approx 200^\circ\text{C}$  (Zers.)) kann an der Luft unzerstetzt auf  $\approx 200^\circ\text{C}$  erhitzt werden (Tabelle 1). Demnach können **2g** und **2i** zur Un-

tersuchung der Bindungseigenschaften dieser neuen Substanzklasse dienen.

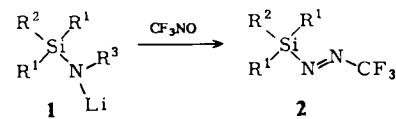
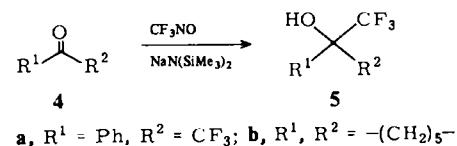


Tabelle 1. Trialkylsilyl(trifluormethyl)diazene **2** aus Lithiumsilylamiden **1** und Trifluornitrosomethan bei  $-80^\circ\text{C}$ .

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	Solvans	Ausb. [%] [a]	$\lambda_{\text{max}}(\varepsilon_{\text{max}})$
a	Me	Me	$\text{SiMe}_3$	Et <sub>2</sub> O; Bu <sub>2</sub> O	—
b	Me	tBu	H	Et <sub>2</sub> O	6 520 (6)
g	tBu	tBu	H	Et <sub>2</sub> O	11 548 (24)
i	Me	C(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	Et <sub>2</sub> O	33 504 (15)

[a] Gaschromatographisch isolierte Ausbeute.

Die beobachtete Hydrolyseempfindlichkeit der anderen Verbindungen **2** wurde als Hinweis darauf gewertet, daß sie wie erwartet unter Freisetzung von  $\text{CF}_3^+$  fragmentieren. Tatsächlich gelang es, **2a** bereits bei  $-100^\circ\text{C}$  zu erzeugen,



seine Fragmentierung in situ einzuleiten und die entstehenden  $\text{CF}_3^+$ -Ionen mit Carbonylverbindungen abzufangen. Dazu tropfte man eine Tetrahydrofuran-Lösung von Natriumbis(trimethylsilyl)amid bei  $-100^\circ\text{C}$  in eine Lösung von  $\text{CF}_3\text{NO}$  und Carbonylverbindung in THF. Aus Trifluoracetophenon **4a** und Cyclohexanon **4b** entstanden so mit 34 bzw. 30% Ausbeute (gaschromatographisch isoliert) die tertiären Alkohole **5a** bzw. **5b** (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, MS).

Diese ausbaufähige, äußerst milde Methode komplementiert den kürzlich publizierten ersten Bericht über eine nucleophile Trifluormethylierung von Carbonylverbindungen<sup>[2]</sup>.

Eingegangen am 26. Februar 1982 [Z 104]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1121-1127

[1] Vgl. P. Gölitz, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 89 (1977) 892; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 854, zit. Lit.

[2] Trifluormethyliodid reagiert mit Zink in Dimethylformamid zu Trifluormethylzinkiodid, das sich an Carbonylverbindungen addiert: Vgl. T. Kitazume, N. Ishikawa, *Chem. Lett.* 1981, 1679, zit. Lit.

### Monomolekulare Membranen aus synthetischen Makrotetroliden\*\*

Von Jürgen-Hinrich Fuhrhop\*, Karin Ellermann, Hans Herrmann David und Joachim Mathieu

Für die Synthese von definierten monomolekularen Membranen mit unterschiedlichen Kopfgruppen sind

[\*] Prof. Dr. J.-H. Fuhrhop, K. Ellermann, H. H. David und J. Mathieu  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

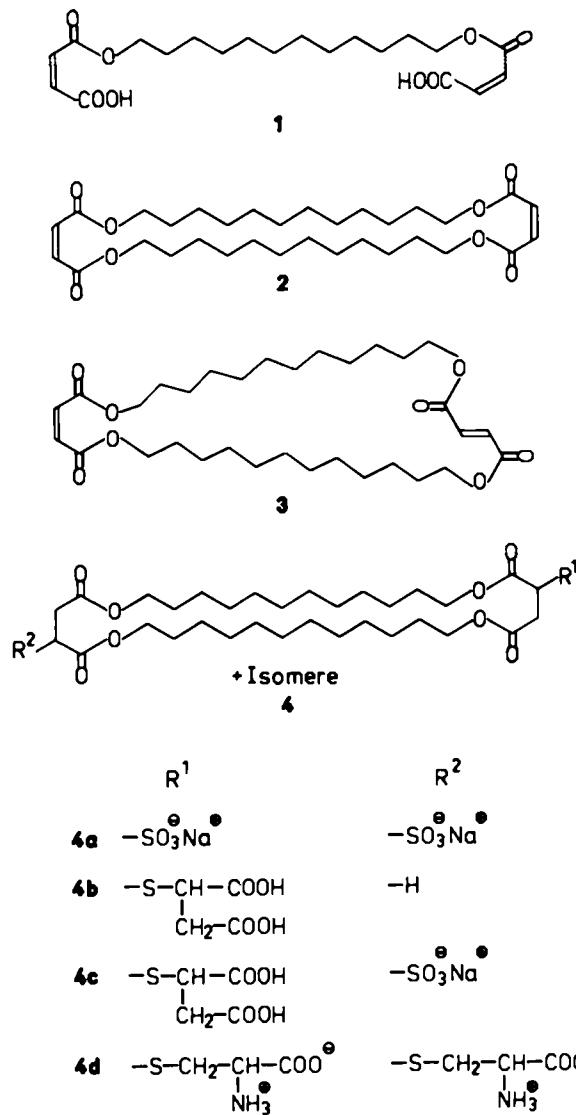
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[\*] Prof. Dr. A. de Meijere, U. Hartkopf

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Fa. Hoechst AG und der Fa. Dynamit Nobel AG unterstützt.

langketige hydrophobe Moleküle nützlich, in die sich zwei  $\alpha, \omega$ -ständige hydrophile Köpfe einführen lassen. Wenn diese „Hydrophilisierung“ in guten Ausbeuten gelingt, kann man die hydrophoben Edukte und amphiphilen Produkte durch einfache Kristallisation trennen. Wir berichten nun über die erste Synthese von Maleinsäuremakrotetroliden, die mit Sulfiden und Sulfiten in guten Ausbeuten leicht isolierbare Membranbildner ergeben.



Maleinsäureanhydrid reagiert mit 1,12-Dodecandiol zur Dicarbonsäure **1** (100%), die mit weiterem 1,12-Dodecandiol zum 36gliedrigen *Z,Z*-Makrotetrolid **2** cyclisiert werden kann. **2** (40%) wird durch einmalige Kristallisation aus Essigester isoliert<sup>[4, 5]</sup>. Durch photochemische Isomerisierung lässt sich das vermutlich keilförmige *E,Z*-Stereoisomer **3** (70%)<sup>[5]</sup>, durch Erhitzen einer ethanolischen Lösung in Gegenwart von Piperidin das *E,E*-Diastereomer<sup>[5]</sup> erhalten.

Umsetzung des Makrotetrolids **2** in Isopropanol-Wasser 4:1 mit Natriumhydrogensulfit ergibt nach Kristallisation aus Methanol-Wasser die analysenreine Disulfonsäure **4a**<sup>[6]</sup>. Addition von Thiobornsteinsäure an **2** führt zum Monoaddukt **4b**<sup>[6]</sup> (90%), das mit Natriumhydrogensulfit zum unsymmetrisch substituierten Makrotetrolid **4c** (80% Gesamtausbeute) reagiert. Aus **2** und Cystein erhielten wir **4d**.

Das in Wasser unlösliche **4c** ergab bei Ultrabeschallung Vesikel; bei **4a** war Vesikelbildung nach Zusatz von Cyclo-

hexylamin und Ultrabeschallung zu beobachten. Molekülmodelle zeigen, daß die Monoschicht-Membranen nur etwa 20 Å dick sein dürfen.

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 113]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 980-985

[4] Alle neuen Verbindungen ergaben befriedigende Elementaranalysen und die erwarteten spektroskopischen Daten ( $^1$ H-NMR, IR, MS) und waren dünnenschichtchromatographisch einheitlich.

[5] Chromatographiert an Silbernitrat-imprägnierten Silicagelplatten.  $^1$ H-NMR: *Z*-Methin:  $\delta = 6.24$ ; *E*-Methin:  $\delta = 6.86$ .

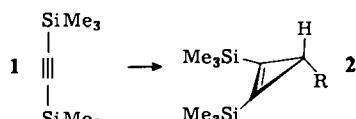
[6]  $^1$ H-NMR: **4a** (in DMSO): dd (AB)  $\delta = 3.65$  für Methinproton neben  $SO_3^{\ominus}$ ; **4b** (in  $CDCl_3$  als Dimethylester): 2 dd (AB) bei  $\delta = 4.09$  und 4.17 für die beiden Methinprotonen neben S.

## Synthese und Eigenschaften von [2,3-Bis(trimethylsilyl)-2-cyclopropen-1-yl]-diazomethan\*\*

Von Günther Maier\*, Manfred Hoppe,  
Hans Peter Reisenauer und Carl Krüger

Substituierte Cyclopropenyliazomethane – potentielle Vorläufer für Tetrahydiane – sind mehrfach untersucht worden. Bisher ist nicht bekannt, wie sich ein Cyclopropenylcarben in Argon bei 10 K verhält. Um die Schwierigkeiten der Synthese zu verringern, haben wir die Trimethylsilyl-Analoga gewählt, in der Hoffnung, die Schutzgruppen am Ende der Synthesesequenz abspalten zu können<sup>[4]</sup>.

Die CuBr-katalysierte Thermolyse von Diazoessigsäuremethylester in Gegenwart von Bis(trimethylsilyl)acetylen **1** ergibt den Cyclopropencarbonsäureester **2a**<sup>[6]</sup>. Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid führt zum Alkohol **2b**, anschließende Oxidation mit Silbercarbonat/Celite zum Aldehyd **2c**. Kondensation mit Tosylhydrazid gibt glatt Tosylhydrazone **2d** (Tabelle 1), welches mit Butyllithium zum Salz **2e** reagiert.



**2a**, R =  $CO_2Me$ ; **2b**, R =  $CH_2OH$ ; **2c**, R =  $CHO$ ;  
**2d**, R =  $CH=N-NHTos$ ; **2e**, R =  $CH=N-NLiTos$ ; **2f**, R =  $CHN_2$

Tabelle 1 (Auszug). **2a-2d**: Ausbeuten, physikalische und spektroskopische Eigenschaften;  $^1$ H-NMR ( $CDCl_3$ ;  $\delta$ -Werte rel. TMS). Alle Substanzen geben korrekte Elementaranalysen.

**2a**: 18%; Öl [6];  $^1$ H-NMR: 0.23 (s, 18 H), 1.86 (s, 1 H), 3.64 (s, 3 H)

**2b**: 90%; Öl;  $Kp = 100^{\circ}C/15$  Torr;  $^1$ H-NMR: 0.20 (s, 18 H), 1.47 (t, 1 H,  $J = 5$  Hz), 1.0-1.5 (br. s, OH), 3.41 (d, 2 H,  $J = 5$  Hz)

**2c**: 73%; Öl;  $Kp = 97^{\circ}C/15$  Torr;  $^1$ H-NMR: 0.13 (s, 18 H), 2.15 (d, 1 H,  $J = 8$  Hz), 8.57 (d, 1 H,  $J = 8$  Hz)

**2d**: 69%;  $Fp = 138-140^{\circ}C$  (*E/Z*-Gemisch);  $^1$ H-NMR: 0.13 (s, 18 H), 1.84/2.00 (d, zus. 1 H,  $J = 8$  Hz), 2.43 (s, 3 H), 5.87/6.52 (d, zus. 1 H,  $J = 8$  Hz), 7.15-8.00 (AA'BB', 4 H)

[\*] Prof. Dr. G. Maier, M. Hoppe, Dr. H. P. Reisenauer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Prof. Dr. C. Krüger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[\*\*] Kleine Ringe, 43. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 42. Mitteilung: G. Maier, T. Sayrac, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.*, im Druck – Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **2f** können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50189, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.