

- [5] a) T. Ogawa, M. Sugimoto, T. Kitajima, K. K. Sadozai, T. Nukada, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5739–5742; b) Y. Nakahara, S. Shibayama, Y. Nakahara, T. Ogawa, *Carbohydr. Res.* **1996**, *280*, 67–84; c) I. Matsuo, Y. Nakahara, Y. Ito, T. Nukada, Y. Nakahara, T. Ogawa, *Bioorg. Med. Chem.* **1995**, *3*, 1455–1463.
- [6] Übersicht: H. Paulsen, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 851–857; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 823–839.
- [7] H. G. Garg, K. von dem Bruch, H. Kunz, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1994**, *50*, 277–310.
- [8] Übersicht zu enzymatischen Glycosylierungen: C.-H. Wong, R. L. Halcomb, Y. Ichikawa, T. Kajimoto, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 453–474, 569–593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 412–432, 521–546.
- [9] C. Unverzagt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1170–1173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1102–1104.
- [10] a) H. Kunz, W. Günther, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1118–1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1086–1087; b) W. Günther, H. Kunz, *Carbohydr. Res.* **1992**, *228*, 217–241.
- [11] R. R. Schmidt, W. Kinzy in *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, Vol. 50 (Hrsg.: D. Horton), Academic Press, New York, **1994**, S. 21.
- [12] Der Donor 4 [9] wurde im 20-g-Maßstab durch folgende Reaktionssequenz erhalten: a) 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-mannopyranose und 3,4,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido- $\beta$ -D-glucopyranosyl-trichloracetimidat,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Molekularsieb 4 Å,  $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$  (59%); b) Hydrazinacetat, DMF (85%); c)  $\text{CCl}_3\text{CN}$ , 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (89%).
- [13] H. Paulsen, B. Helpap, *Carbohydr. Res.* **1991**, *216*, 289–313.
- [14] F. Cramer, N. Hennrich, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 976–989.
- [15] S. Hünig, H. R. Müller, W. Thier, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 368–377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 271–280.
- [16] O. Kanie, S. C. Crawley, M. M. Palcic, O. Hindsgaul, *Carbohydr. Res.* **1993**, *243*, 139–164.
- [17] Darstellung von 2 nach: M. Green, J. Bermann, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5851–5852.
- [18] Verfahren zum Aufbau der GlcNAc- $\beta$ -Asn-Bindung ohne Einsatz von Edelmetallen: a) A. Y. Khorlin, S. E. Zurabany, R. G. Macharadze, *Carbohydr. Res.* **1990**, *205*, 201–208; b) T. Inazu, K. Kobayashi *Synthet.* **1993**, 869–870; c) S. T. Cohen-Anisfield, P. T. Lansbury Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10531–10537.
- [19] a) A. Bayley, D. N. Standring, J. R. Knowles, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 3633–3634. b) Nach diesem Verfahren wurde simultan ein Anthracensulfonamid gespalten und eine Azidofunktion reduziert: J. Y. Roberge, X. Beebe, S. J. Danishefsky, *Science* **1995**, *269*, 202–204.
- [20] a) L. J. Berliner, M. E. Davis, K. E. Ebner, T. A. Beyer, J. E. Bell, *Mol. Cell Biochem.* **1984**, *62*, 37–42; b) C. Augé, R. Fernandez-Fernandez, C. Gautheron, *Carbohydr. Res.* **1990**, *200*, 257–268; c) J. Lehmann, *Carbohydr. Res.* **1994**, *252*, 325–332.
- [21] a) C. Unverzagt, H. Kunz, J. C. Paulson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9308–9309; b) C. Unverzagt, S. Kelm, J. C. Paulson, *Carbohydr. Res.* **1994**, *251*, 285–301; c) Wir wurden darauf hingewiesen, daß der Einfluß von alkalischer Phosphatase in Galactosylierungen auch von A. Redlitz in einer Diplomarbeit (Berlin, **1988**) untersucht wurde; d) Die verwendeten Glycosyltransferasen und Zuckernukleotide wurden von Sigma bezogen, die alkalische Phosphatase (calf intestine) von Boehringer Mannheim.
- [22] Übersicht: H. Schachter, *Biochem. Cell. Biol.* **1986**, *64*, 163–181.
- [23] I: 5.6 mg Ausbeute (86% aus 13);  $[\delta]_D^{23} = -9.1^\circ$  (0.5,  $\text{H}_2\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 5.19$  (d,  $J_{1,2} < 1.0$  Hz, 1H, H-1 $^\alpha$ ), 5.12 (d,  $J_{1,2} = 9.7$  Hz, 1H, H-1 $^\beta$ ), 5.01 (d,  $J_{1,2} < 1.0$  Hz, 1H, H-1 $^\beta$ ), 4.83 (d,  $J_{1,2} < 1.0$  Hz, 1H, H-1 $^\beta$ ), 4.69–4.65 (m, 3H, H-1 $^\beta$ , H-1 $^\beta$ , H-1 $^\beta$ ), 4.505, 4.502 (2d,  $J_{1,2} = 7.8$  Hz, 2H, H-1 $^\beta$ , H-1 $^\beta$ ), 4.31 (dd,  $J_{2,3} = 1.9$  Hz, H-2 $^\beta$ ), 4.25 (dd,  $J_{2,3} = 1.9$  Hz, H-2 $^\beta$ ), 4.17 (dd,  $J_{2,3} = 1.9$  Hz, H-2 $^\beta$ ), 3.00 (dd,  $J_{\text{gem}} = 17.2$  Hz,  $J_{\text{vic}} = 4.2$  Hz, 1H,  $\beta$ -CH $\text{Asn}$ ), 2.92 (dd,  $J_{\text{vic}} = 7.0$  Hz, 1H,  $\beta$ -CH $\text{b-Asn}$ ), 2.76–2.71 (m, 2H, H-3eq $^\beta$ , H-3eq $^\beta$ ), 2.14, 2.13, 2.09, 2.07, 2.06 (5s, 18H, NAc), 1.78 (t,  $J_{\text{gem}} = 12.1$  Hz, 2H, H-3ax $^\beta$ , H-3ax $^\beta$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $[\text{D}_6\text{DMSO}$  als interner Standard; die chemischen Verschiebungen wurden aus einem HMQC-Spektrum ermittelt:  $\delta = 104.8$  C-1 $^\beta$ , C-1 $^\beta$ , 102.6 C-1 $^\beta$ , 101.8 C-1 $^\beta$ , 100.7 C-1 $^\beta$ , 100.6 C-1 $^\beta$ , C-1 $^\beta$ , 98.1 C-1 $^\beta$ , 81.9 C-4 $^\beta$ , C-4 $^\beta$ , 81.8 C-3 $^\beta$ , 80.9 C-4 $^\beta$ , 80.2 C-4 $^\beta$ , 79.4 C-1 $^\beta$ , 77.8 C-2 $^\beta$ , 77.6 C-2 $^\beta$ , 77.5 C-5 $^\beta$ , 75.7 C-5 $^\beta$ , C-5 $^\beta$ , C-5 $^\beta$ , 75.0 C-5 $^\beta$ , C-5 $^\beta$ , 74.9 C-5 $^\beta$ , 74.1 C-5 $^\beta$ , 74.0 C-3 $^\beta$ , 73.8 C-3 $^\beta$ , C-3 $^\beta$ , C-3 $^\beta$ , C-3 $^\beta$ , 73.3 C-3 $^\beta$ , C-3 $^\beta$ , C-3 $^\beta$ , 73.0 C-8 $^\beta$ , C-8 $^\beta$ , 72.0 C-2 $^\beta$ , C-2 $^\beta$ , 71.4 C-2 $^\beta$ , 70.7 C-3 $^\beta$ , C-3 $^\beta$ , 69.7 C-7 $^\beta$ , C-7 $^\beta$ , 69.6 C-4 $^\beta$ , C-4 $^\beta$ , 69.4 C-4 $^\beta$ , C-4 $^\beta$ , 68.6 C-4 $^\beta$ , C-4 $^\beta$ , 67.1 C-6 $^\beta$ , 67.0 C-4 $^\beta$ , 64.6 C-6 $^\beta$ , C-6 $^\beta$ , 64.0 C-9 $^\beta$ , C-9 $^\beta$ , 62.9 C-6 $^\beta$ , C-6 $^\beta$ , 61.5 C-6 $^\beta$ , C-6 $^\beta$ , 61.2 C-6 $^\beta$ , 61.1 C-6 $^\beta$ , 56.2 C-2 $^\beta$ , 55.9 C-2 $^\beta$ , 54.9 C-2 $^\beta$ , 53.2 C-5 $^\beta$ , C-5 $^\beta$ , 52.1  $\alpha$ -C-Asn, 39.0 C-3 $^\beta$ , C-3 $^\beta$ , 36.3  $\beta$ -C-Asn, 23.9, 23.8, 23.7 NAc.
- [24] L. Dorland, J. Haverkamp, B. L. Schut, J. F. G. Vliegenthart, *FEBS Lett.* **1977**, *77*, 15–20.
- [25] ESI-MS: (50proz. 0.01 M  $\text{NH}_4\text{OAc}$ –50proz. Acetonitril):  $\text{C}_{88}\text{H}_{144}\text{N}_8\text{O}_{64}$   $M_r$  (ber.) 2336.8;  $M_r$  (gef.) = 2337.8 ( $M + 1$ ).
- [26] R. R. Townsend, E. Hilliker, Y.-T. Li, R. A. Laine, W. R. Bell, Y. C. Lee, *J. Biol. Chem.* **1982**, *257*, 9704–9710.

## Homogenkatalysatoren für den Claus-Prozeß – Synthese und Struktur des katalytisch aktiven Intermediats *cis*-[( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub>PtS<sub>3</sub>O]<sup>\*\*</sup>

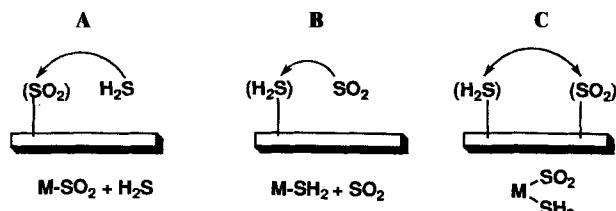
Alan Shaver\*, Mohammad El-khateeb und Anne-Marie Lebuis

Die Entschwefelung von Rohöl und Erdgas ist zur Zeit der vielleicht bedeutendste industrielle Prozeß zur Vermeidung der Umweltverschmutzung. Die Hydrodesulfurierung (HDS)<sup>[1]</sup> schwefelhaltiger Verbindungen ergibt Kohlenwasserstoffe und das giftige, gasförmige  $\text{H}_2\text{S}$ , das durch den Claus-Prozeß entsorgt wird<sup>[2]</sup>. Hierbei werden mit hoher Effizienz  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$ , das durch partielle Oxidation von  $\text{H}_2\text{S}$  gewonnen wird, an Aluminiumoxid bei 300 °C zu elementarem Schwefel und Wasser umgesetzt:

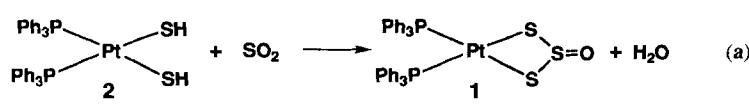


Zahlreiche Materialien katalysieren diese Reaktion, die sogar in Wasser stattfindet. Untersuchungen zur stufenweisen Adsorption und zu den Reaktionen von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  an Aluminiumoxid liefern meist keine eindeutigen Ergebnisse<sup>[3]</sup>. Einzelheiten des Reaktionsmechanismus sind nur zum Teil verstanden. Klar ist, daß ein Sauerstoffatom übertragen und Schwefel-Schwefel-Bindungen geknüpft werden müssen. Die Chemie von Übergangsmetall-Schwefel-Verbindungen in homogener Phase hat für beide Reaktionstypen bislang nur wenige Beispiele hervorgebracht.

Wir interessieren uns für Reaktionen löslicher Metallkomplexe, die mit dem Claus-Prozeß verwandt sind. Dazu haben wir drei Modelle für den oberflächenkatalysierten Prozeß entwickelt und diese auf Reaktionen von Metallkomplexen in homogener Phase übertragen. In Modell A greift  $\text{H}_2\text{S}$  adsorbiertes  $\text{SO}_2$  an, in Modell B  $\text{SO}_2$  adsorbiertes  $\text{H}_2\text{S}$ , und in Modell C werden



beide Gase adsorbiert, bevor die Reaktion abläuft. Hier berichten wir über die Reaktion von *cis*-[( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub>Pt(SH)<sub>2</sub>] **cis-2** mit  $\text{SO}_2$ , die nach Modell B zu [( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub>PtS<sub>3</sub>O] **1** und Wasser führt und damit analog zu einem Schritt des Claus-Prozesses abläuft [Gl. (a)]. Beide Komplexe katalysieren im Unterschied zu *trans*-2 die Claus-Reaktion.



[\*] Prof. A. Shaver, Dr. M. El-khateeb, Dr. A.-M. Lebuis

Department of Chemistry

McGill University

801 Sherbrooke Street West

Montreal, PQ H3A 2K6 (Kanada)

Telefax: Int. + 514/398-3797

E-mail: SHAVER@OMC.LAN.MCGILL.CA

[\*\*] Diese Arbeit wurde von dem National Sciences and Engineering, Research Council of Canada und dem Quebec Department of Education finanziell unterstützt.

Die Umsetzung von *cis*-2<sup>[4]</sup> mit einem Äquivalent SO<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ergab der Komplex **1** in 82 % Ausbeute. Wasser konnte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches im korrekten Integralverhältnis nachgewiesen werden. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **1** im Kristall<sup>[5]</sup>. Der PtS<sub>1</sub>S<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Vierring ist gefaltet und weist einen Diederwinkel von 22.3° zwischen der P1P2PtS1S3- und der S1S2S3-Ebene<sup>[6]</sup> auf.

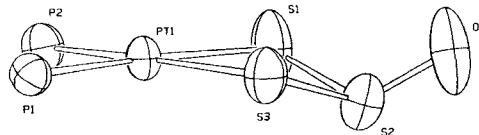
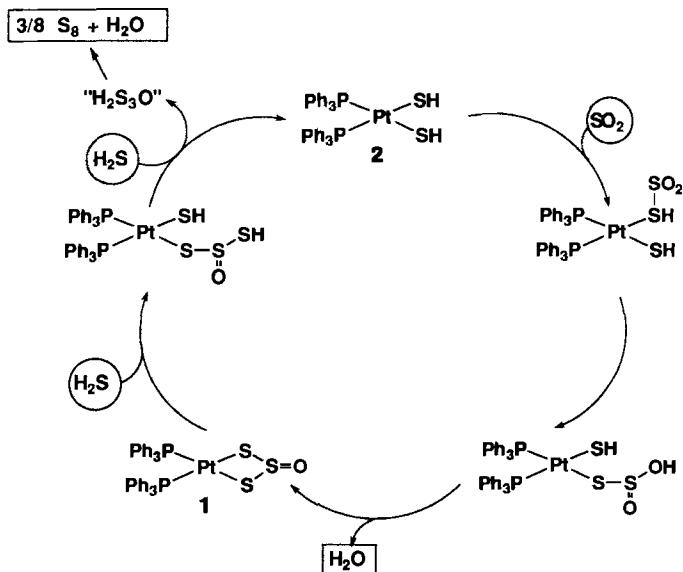


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von  $[(\text{PPPh}_3)_2\text{PtS}_3\text{O}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1 ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , im Kristall ohne Phenylringe der  $\text{PPPh}_3$ -Liganden und ohne Lösungsmittelatome. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Pt-S1, 2.341(3); Pt-S3, 2.318(2); Pt-P1, 2.271(2); Pt-P2, 2.299(2); S1-S2, 2.042(2); S2-S3, 2.110(4); S2-O, 1.436(7); S1-Pt-S3, 80.73(9); Pt1-Pt2, 98.47(8); S1-Pt2-P2, 88.37(8); S3-Pt-P1, 92.33(8); Pt-S1-S2, 91.3(1); S1-S2-S3, 93.2(2); Pt-S3-S2, 90.3(1).

Der Komplex **1** reagiert bei Raumtemperatur in THF mit  $\text{H}_2\text{S}$  zum Thiolkomplex *cis*-**2**, der in Lösung NMR-spektroskopisch nachgewiesen und auch isoliert werden konnte. Dies gab den Anstoß, den Thiolkomplex *cis*-**2** sowie **1** mit einem 2:1-Gemisch aus  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  umzusetzen. Diese Reaktionen wurden in wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in gründlich getrockneten Reaktionsgefäßen durchgeführt, die zuvor mit  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  behandelt wurden waren (unsilyliertes Glas katalysiert ebenfalls die Reaktion). Die Gase wurden in zwanzigfachem Überschuß mit Spritzen zur Lösung des jeweiligen Katalysators gegeben. Nach drei Stunden konnte Schwefel durch Dünnschichtchromatographie nachgewiesen werden<sup>[7]</sup>. Die Komplexe *cis*-**2**, **1** und *cis*-[( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub>Pt(SCHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] lieferten hohe Ausbeuten an Schwefel, *cis*-[( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>] dagegen nur mäßige und *trans*-**2**<sup>[8]</sup> nur vernünftigbare kleine. Dieser Komplex wurde nach Behandeln mit reinem  $\text{SO}_2$  unverändert zurückgewonnen. Setzt man den Lösungen der katalytisch aktiven Komplexe weiterhin das Gasgemisch zu, so wird mehr Schwefel gebildet. Eine Lösung von *cis*-[( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub>Pt(SCHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] zeigt nach Behandeln mit  $\text{H}_2\text{S}$  auch die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Signale von *cis*-**2**. Anhand der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren, die wir von festen Rückständen der Katalysen aufnahmen, lassen sich bei *cis*-**2** und *cis*-[( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub>Pt(SCHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> der Thiolkomplex und **1** nachweisen.  $\text{Ph}_3\text{PS}$  wurde ebenfalls gefunden.

Eller und Kubas<sup>[9]</sup> konnten zeigen, daß  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{SPh}_2)]$  mit flüssigem  $\text{SO}_2$  labile Addukte des Typs  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}\{\text{S}(\text{SO}_2)\text{Ph}\}_2]$  bildet. Nach unseren Beobachtungen ändern Lösungen der Komplexe  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{SR})_2]$  ( $\text{R} = \text{CMe}_3, \text{CHMe}_2$  und  $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$ ) in Gegenwart von  $\text{SO}_2$  die Farbe (von gelb nach tiefrot). Durch Zugabe von  $\text{SO}_2$ -gesättigtem Hexan wurden orangerote Feststoffe gefällt, die leicht unter Abgabe von  $\text{SO}_2$  zurückreagieren und daher nur in Lösung untersucht werden konnten. Wir nehmen an, daß es sich um Bis- $\text{SO}_2$ -Addukte des Typs  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}\{\text{S}(\text{SO}_2)\text{R}\}_2]$  handelt.

Die Synthese von **1** erfolgt durch direkte Reaktion zwischen  $\text{SO}_2$  und dem Thiolkomplex **2**. Dabei werden zwei Schwefel-Schwefel-Bindungen geknüpft und ein Sauerstoffatom übertragen (analog zu einem Schritt des Claus-Prozesses)<sup>[10]</sup>. In Einklang mit dem für die Claus-Reaktion vorgeschlagenen Katalysecyclus wird bei der Umsetzung von **1** mit  $\text{H}_2\text{S}$  der Thiolkomplex **2** zurückgebildet (Schema 1). Nach der Bildung eines Adduktes zwischen *cis*-**2** und  $\text{SO}_2$ , inseriert  $\text{SO}_2$  in die SH-Bindung. Durch anschließende Eliminierung von  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht **1**, das mit  $\text{H}_2\text{S}$  unter Bruch der Platin-Schwefel-Bindungen wieder zum



Schema 1. Postulierter Mechanismus für die *cis*-[PPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Pt(SH)<sub>2</sub>]-Katalyse.

Ausgangskomplex *cis*-2 reagiert. Das zweite Produkt konnte nicht nachgewiesen werden, ist aber laut Reaktionsstöchiometrie als „H<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O“ zu formulieren. Dieses wird als ein entscheidendes Intermediat im Claus-Prozeß angesehen<sup>[11]</sup>, und man nimmt an, daß es rasch zu Wasser und elementarem Schwefel weiterreagiert.

## *Experimentelles*

1: Eine Lösung von *cis*-2 (0.050 g, 0.064 mmol) in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei Raumtemperatur 30 min mit  $\text{SO}_2$ -Gas behandelt und weitere 3 h geführt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff aus einer Dichlormethan/Hexan-Mischung umkristallisiert. Die ausgefallenen gelben Kristalle wurden mit einer Spritze von der Mutterlauge befreit (0.043 g, 82%). Schmp. 262–263 °C; IR (Nujol):  $\tilde{\nu}_{\text{SOI}} = 1065\text{ s cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.26 (m,  $\text{PP}_3$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.5$  ( $J_{\text{P}-\text{P}} = 3200$  Hz). Massenspektrum (FAB in NBA):  $m/z$  832 ( $M^+$ ), 784 ( $M^+ - \text{SO}$ ), 752 ( $M^+ - \text{S}_2\text{O}$ ), 720 ( $M^+ - \text{S}_3\text{O}$ ); C, H-Analyse ber. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{OP}_2\text{PtS}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : C 48.57, H 3.52; gef.: C 47.98, H 3.53.

Katalysierte Reaktionen von  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $\text{SO}_2$ :  $\text{H}_2\text{S}$  wurde über eine Säule von  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet,  $\text{SO}_2$  wurde durch konzentrierte Schwefelsäure und über eine  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Säule geleitet. Die verwendeten Schlenk-Kolben (100 mL) wurden unter Stickstoff 12 h mit  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  (30 mL) behandelt. Dieses wurde mit einer Spritze entfernt und der Kolben über Nacht evakuiert und getrocknet.

Der gebildete Schwefel wurde durch Dünnschichtchromatographie (Aluminiumoxid) und Massenspektrometrie nachgewiesen. Zum festen Katalysator ( $5.15 \times 10^{-2}$  mmol) wurde unter Stickstoff  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) gegeben und zuerst  $\text{H}_2\text{S}$  (2.06 mmol, 50.0 mL), dann  $\text{SO}_2$  (1.03 mmol, 25 mL) mit einer Spritze langsam durch die Lösung geleitet. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung 30 min mit Stickstoff gesättigt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff 4 d im Vakuum getrocknet. Die Menge des gebildeten Schwefels wurde durch Wägen bestimmt.

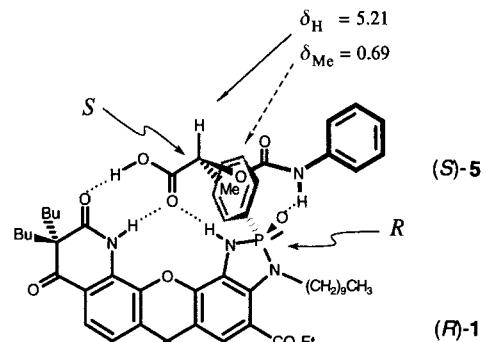
Eingegangen am 23. April 1996 [Z 9064]

**Stichworte:** Claus-Prozeß · Katalyse · Komplexe mit Schwefel-liganden · Platinverbindungen · Schwefelverbindungen

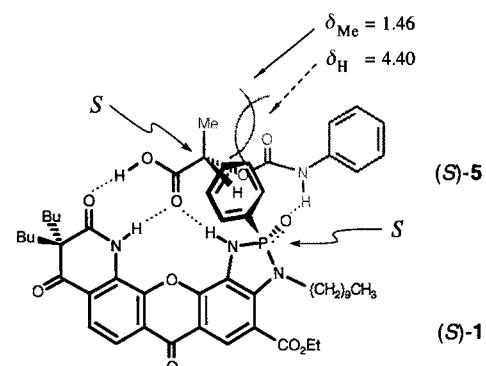
- [1] a) C. M. Friend, J. T. Roberts, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 994; b) R. J. Angelici, *ibid.* **1988**, *21*, 387.  
 [2] a) P. Grancher, *Hydrocarbon Process*, **1978**, *57*, 155; b) *ibid.* **1978**, *57*, 257.  
 [3] a) A. Datta, R. G. Cavel, T. W. Tower, Z. M. George, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 443; b) A. Datta, R. G. Cavel, *ibid.* **1985**, *89*, 450; c) *ibid.* **1985**, *89*, 454; d) H. G. Karge, I. G. Dalla Lana, *ibid.* **1984**, *88*, 1958.  
 [4] A. Shaver, R. D. Lai, P. Bird, W. Wickramasasinghe, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 2555.  
 [5] Kristallographische Daten von **1** ·  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{S}_3\text{Pt}_2\text{Cl}_2$ ,  $M_r = 916.78$ , gelbe rautenförmige Kristalle ( $0.27 \times 0.15 \times 0.10$  mm), triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.852(3)$ ,  $b = 13.411(3)$ ,  $c = 13.847(7)$  Å,  $\alpha = 80.76(3)$ ,  $\beta = 86.56(4)$ .

$\gamma = 68.01(2)$ ,  $V = 1844(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.651 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 904$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 42.7 \text{ cm}^{-1}$ . AFC6S-Diffraktometer, Graphitmonochromator,  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ . 12970 gemessene und 6485 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.067$ ), davon 4265 beobachtet ( $I > 2.5 \sigma(I)$ ). Auswertung (TEX-SAN): Lineare Zerfallskorrektur  $-3.6\%$  und Absorptionskorrektur (Psi-Scans, Transmissionsbereich 0.81 bis 1.00), Strukturlösung mit der Patterson-Methode. Das zentrale Schwefelatom des  $\text{PtS}_3$ -Ringes ist über  $\text{S}2$  und  $\text{S}2\text{a}$  (Besetzungs faktoren 0.73 bzw. 0.27) fehlgeordnet, die sich oberhalb bzw. unterhalb der  $\text{PtS}_3$ -Ebene befinden. Das Sauerstoffatom in der weniger besetzten Position ( $\text{O}a$ ) konnte nicht lokalisiert werden, so daß dem Sauerstoffatom der Vorzugsorientierung die volle Besetzung zugeordnet wurde. Die in der Abbildung angegebenen Bindungslängen beziehen sich ausschließlich auf die Vorzugsorientierung. Das Kohlenstoffatom des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Moleküls ist ebenfalls über zwei Positionen fehlgeordnet (Besetzungs faktoren 0.66 und 0.33). Alle Nichtwasserstoffatome (mit Ausnahme von  $\text{S}2\text{a}$  und den Solvens-Kohlenstoffatomen  $\text{CS}1$  und  $\text{CS}2$ ) wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome in idealisierten Positionen eingerechnet:  $R = 0.040$ ,  $R_w = 0.037$  (418 Parameter),  $S = 1.04$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-94“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax Int. +1223/336033; E-mail: tched@chemistry.cam.ac.uk).

- [6] Über Trithiolanoxide siehe: a) G. Derbesy, D. N. Harpp, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4468, zit. Lit.; b) T. Ghosh, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7499; c) K. Steinle, M. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* **1973**, *28*, 686; d) *ibid.* **1972**, *27*, 83; e) R. Steudel, *ibid.* **1970**, *25*, 156.
- [7] Die Ausbeute an Schwefel bei der Reaktion von  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  (1:2) in Gegenwart des jeweiligen Pt-Komplexes betrug: Komplex (Ausbeute in %): Kontroll- experiment (8), *cis*-2 (92), *cis*-1 (93), *cis*- $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{SCHMe}_2)_2]$  (98), *cis*- $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{Cl}_2)]$  (50), *trans*-2 (9). Der Kontrollwert entspricht dem Mittel aus drei Versuchen. Die Katalyse erfolgte auch in Gegenwart von wasserfreiem  $\text{MgSO}_4$ , was eine Autokatalyse durch das entstandene Wasser ausschließt.
- [8] H.-L. Boily, Dissertation, McGill University, 1995.
- [9] P. G. Eller, G. J. Kubas, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4346.
- [10] Zu einer anderen metallkatalysierten Reduktion von  $\text{SO}_2$  durch einen Thiolkomplex siehe: a) G. J. Kubas, R. R. Ryan, K. A. Kubat-Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7823; b) G. J. Kubas, R. R. Ryan, *ibid.* **1985**, *107*, 6138.
- [11] Y. Drozdova, R. Steudel, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 193.



$$K_{\text{ass}} = 5.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$$



$$K_{\text{ass}} = 6.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$$

Schema 1. Die Komplexe aus den Rezeptoren (R)-1 sowie (S)-1 und (S)-5.

Der Rezeptor **1** wurde als Racemat aus dem bekannten Xanthon **2**<sup>[3]</sup> hergestellt (Schema 2). Carbamoylmilchsäuren wie **5** sollten gute Gastverbindungen für diesen Rezeptor sein (Schema 1). Anhand von Molekülmodellen wird deutlich, daß sich die entsprechenden chiralen Komplexe aus **1** und **5** unterscheiden: Wenn Wirt- und Gastmolekül unterschiedlich konfiguriert sind ((R,S)-, (S,R)-Komplexe), können vier lineare Wasserstoffbrückenbindungen ohne sterische Hinderung gebildet werden. Im Fall der (R,R)- und der (S,S)-Komplexe behindern sich die Methylgruppe der Milchsäureeinheit und die Carbonylgruppe des Carbamats, so daß die Wasserstoffbrückenbindung zwischen der NH-Gruppe des Carbamats und dem Sauerstoffatom der Phosphorylgruppe geschwächt wird (Schema 1, unten).

Diese Sachverhalte wurden experimentell bestätigt. Wird (S)-5 in steigender Menge zu *rac*-**1** in  $\text{CDCl}_3$  zugefügt, werden die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **1** zunehmend aufgespalten, wie es für die Bildung zweier diastereomerer Komplexe erwartet wird<sup>[4]</sup>. Erste Versuche, deren relative Stabilitäten abzuschätzen, indem die NMR-Signallagen der Wirtverbindung in den beiden diastereomeren Wirt-Gast-Komplexen gegeneinander aufgetragen wurden<sup>[5]</sup>, ergaben ein Verhältnis der Assoziationskonstanten von größer als 20. Durch Komplexbildung sollten also die Enantiomere des Rezeptors getrennt werden können<sup>[6]</sup>. Weder Wirt- noch Gastverbindung werden auf Kieselgel-DC-Platten mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (99/1) als Laufmittel getrennt eluiert; wurden die DC-Platten allerdings mit (S)-**5** (1proz. in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) imprägniert, können die hellgelben enantiomeren Rezeptoren leicht getrennt werden ( $R_f(R)-1 = 0.8$ ,  $R_f(S)-1 = 0.1$ ). Die große Differenz der  $R_f$ -Werte kann mit der kompakten Struktur des Komplexes

## Effiziente molekulare Erkennung von chiralen Carbamoyl- $\alpha$ -hydroxysäuren durch einen spaltenförmigen Rezeptor\*\*

Mercedes Martín, César Raposo, Marta Almaraz, Mercedes Crego, Cruz Caballero, Manuel Grande und Joaquín R. Morán\*

Die möglichst gute asymmetrische Erkennung niedermolekularer organischer Verbindungen ist noch immer eine Herausforderung für Organiker<sup>[1]</sup>. Die molekulare Erkennung  $\alpha$ -substituierter, chiraler Carbonsäuren ist schwierig, da die Chiralitätszentren der Säuren und die der Wirtverbindungen in der Regel nicht direkt benachbart sind. Dieser Nachteil, der bereits von Rebek, Jr.<sup>[2]</sup> beschrieben wurde, kann durch einen geeigneten Xanthon-Spacer<sup>[3]</sup> (wie im Rezeptor **1**) beseitigt werden, dessen funktionelle Gruppen für zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen zur  $\alpha$ -funktionalisierten Carbonsäure als Gastmolekül zur Verfügung stehen (Schema 1).

[\*] Prof. J. R. Morán, M. Martín, Dr. C. Raposo, M. Almaraz, Dr. M. Crego, Prof. C. Caballero, Prof. M. Grande  
Departamento de Química Orgánica, Universidad de Salamanca  
Plaza de la Merced 1–5, E-37008 Salamanca (Spanien)  
Telefax: Int. + 34/2945474  
E-mail: mgande@ugr.es

[\*\*] Wir danken der Junta de Castilla y León für ein Stipendium (SA 73/94), Anna Lithgow für die Durchführung der NMR-Titrationsexperimente und der MEC für ein Forschungsstipendium (C. R.).