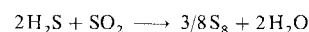


Homogenkatalysatoren für den Claus-Prozeß – Synthese und Struktur des katalytisch aktiven Intermediats *cis*-[(PPh₃)₂PtS₃O]**

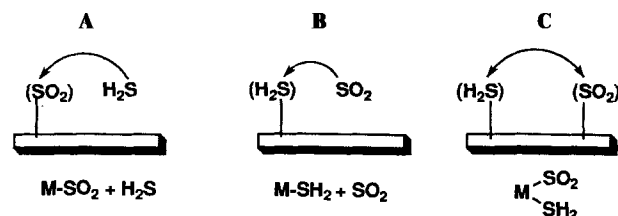
Alan Shaver*, Mohammad El-khateeb und
Anne-Marie Lebuvis

Die Entschwefelung von Rohöl und Erdgas ist zur Zeit der vielleicht bedeutendste industrielle Prozeß zur Vermeidung der Umweltverschmutzung. Die Hydrodesulfurierung (HDS)^[1] schwefelhaltiger Verbindungen ergibt Kohlenwasserstoffe und das giftige, gasförmige H₂S, das durch den Claus-Prozeß entsorgt wird^[2]. Hierbei werden mit hoher Effizienz H₂S und SO₂, das durch partielle Oxidation von H₂S gewonnen wird, an Aluminiumoxid bei 300 °C zu elementarem Schwefel und Wasser umgesetzt:

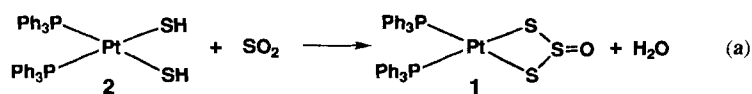


Zahlreiche Materialien katalysieren diese Reaktion, die sogar in Wasser stattfindet. Untersuchungen zur stufenweisen Adsorption und zu den Reaktionen von SO₂ und H₂S an Aluminiumoxid liefern meist keine eindeutigen Ergebnisse^[3]. Einzelheiten des Reaktionsmechanismus sind nur zum Teil verstanden. Klar 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 H₂S adsorbiertes SO₂ an, in Modell B SO₂ adsorbiertes H₂S, und in Modell C werden



beide Gase adsorbiert, bevor die Reaktion abläuft. Hier berichten wir über die Reaktion von *cis*-[(PPh₃)₂Pt(SH)₂] *cis*-2 mit SO₂, die nach Modell B zu [(PPh₃)₂PtS₃O] **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. Lebuvis
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.

- [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) J. 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, 1118–1191; *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-β-D-mannopyranose und 3,4,6-Tri-O-acetyl-2-desoxy-2-phthalimido-β-D-glucopyranosyl-trichloracetimidat, CH₂Cl₂, Molekularsieb 4 Å, BF₃·Et₂O (59%); b) Hydrazinacetat, DMF (85%); c) CCl₃CN, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), CH₂Cl₂ (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-β-Asn-Bindung ohne Einsatz von Edelmetallen: a) A. Y. Khorlin, S. E. Zurabayan, R. G. Macharadze, *Carbohydr. Res.* **1990**, 85, 201–208; b) T. Inazu, K. Kobayashi *Synlett.* **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**); [α]_D²⁵ = –9,1° (0,5, H₂O); ¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ = 5,19 (d, J_{1,2} < 1,0 Hz, 1H, H-1⁴), 5,12 (d, J_{1,2} = 9,7 Hz, 1H, H-1¹), 5,01 (d, J_{1,2} < 1,0 Hz, 1H, H-1⁴), 4,83 (d, J_{1,2} < 1,0 Hz, 1H, H-1¹), 4,69–4,65 (m, 3H, H-1², H-1⁵, H-1⁵), 4,505, 4,502 (2d, J_{1,2} = 7,8 Hz, 2H, H-1⁶, H-1⁶), 4,31 (dd, J_{2,3} = 1,9 Hz, H-2³), 4,25 (dd, J_{2,3} = 1,9 Hz, H-2⁴), 4,17 (dd, J_{2,3} = 1,9 Hz, H-2⁴), 3,00 (dd, J_{gem} = 17,2 Hz, J_{vic} = 4,2 Hz, 1H, β-CHa-Asn), 2,92 (dd, J_{vic} = 7,0 Hz, 1H, β-CHb-Asn), 2,76–2,71 (m, 2H, H-3eq^N, H-3eq^N), 2,14, 2,13, 2,09, 2,07, 2,06 (5s, 18H, NAc), 1,78 (t, J_{gem} = 12,1 Hz, 2H, H-3ax^N, H-3ax^N). ¹³C-NMR (125 MHz, D₂O, [D₆]DMSO als interner Standard; die chemischen Verschiebungen wurden aus einem HMQC-Spektrum ermittelt: δ = 104,8 C-1⁶, C-1⁶, 102,6 C-1², 101,8 C-1³, 100,7 C-1⁴, 100,6 C-1⁵, C-1⁵, 98,1 C-1⁴, 81,9 C-4⁵, C-4⁵, 81,8 C-3³, 80,9 C-4², 80,2 C-4¹, 79,4 C-1¹, 77,8 C-2⁴, 77,6 C-2⁴, 77,5 C-5¹, 75,7 C-5², C-5², C-5³, C-5⁵, C-5⁵, 75,0 C-5⁶, C-5⁶, 74,9 C-5⁴, 74,1 C-5⁴, 74,0 C-3¹, 73,8 C-3⁶, C-3⁶, C-3^N, 73,3 C-3², C-3⁵, C-3⁵, 73,0 C-8^N, C-8^N, 72,0 C-2⁶, C-2⁶, 71,4 C-2³, 70,7 C-3⁴, C-3⁴, 69,7 C-7^N, C-7^N, 69,6 C-4⁶, C-4⁶, 69,4 C-4^N, C-4^N, 68,6 C-4⁴, C-4⁴, 67,1 C-6³, 67,0 C-4³, 64,6 C-6⁶, C-6⁶, 64,0 C-9^N, C-9^N, 62,9 C-6⁴, C-6⁴, 61,5 C-6⁵, C-6⁵, 61,2 C-6², 61,1 C-6¹, 56,2 C-2², 55,9 C-2⁵, C-2⁵, 54,9 C-2¹, 53,2 C-5^N, C-5^N, 52,1 αC-Asn, 39,0 C-3^N, C-3^N, 36,3 βC-Asn, 23,9, 23,8, 23,7 NAc.
- [24] L. Dorland, J. Haverkamp, B. L. Schut, J. F. G. Vliegthart, *FEBS Lett.* **1977**, 77, 15–20.
- [25] ESI-MS: (50proz. 0,01 M NH₄OAc–50proz. Acetonitril): C₈₈H₁₄₄N₈O₆₄ 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.

Die Umsetzung von *cis*-**2**^[4] mit einem Äquivalent SO₂ in CH₂Cl₂ ergab der Komplex **1** in 82% Ausbeute. Wasser konnte im ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches im korrekten Integralverhältnis nachgewiesen werden. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **1** im Kristall. Der PtS1S2S3-Vierring ist gefaltet und weist einen Diederwinkel von 22.3° zwischen der P1P2PtS1S3- und der S1S2S3-Ebene^[6] auf.

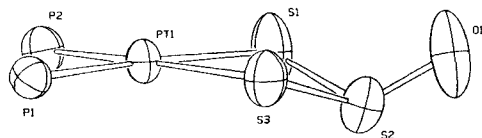
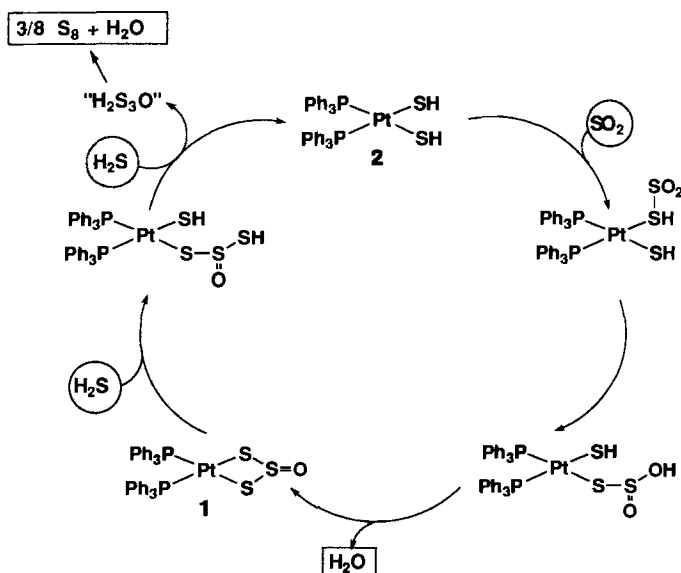


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von [(PPh₃)₂Pt(SO₂)]·CH₂Cl₂, 1·CH₂Cl₂, im Kristall ohne Phenylringe der PPh₃-Liganden und ohne Lösungsmittelatome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt-S1, 2.341(3); Pt-S3, 2.318(2); Pt-P1, 2.271(2); Pt-P2, 2.299(2); S1-S2, 2.042(2); S2-S3, 2.110(4); S2-O, 1.436(7); S1-Pt-S3, 80.73(9); P1-Pt-P2, 98.47(8); S1-Pt-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 H₂S 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 H₂S und SO₂ umzusetzen. Diese Reaktionen wurden in wasserfreiem CH₂Cl₂ in gründlich getrockneten Reaktionsgefäßen durchgeführt, die zuvor mit Me₂SiCl₂ behandelt worden 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^[7]. Die Komplexe *cis*-**2**, **1** und *cis*-[(PPh₃)₂Pt(SCHMe₂)₂] lieferten hohe Ausbeuten an Schwefel, *cis*-[(PPh₃)₂PtCl₂] dagegen nur mäßige und *trans*-**2**^[8] nur vernachlässigbar kleine. Dieser Komplex wurde nach Behandeln mit reinem SO₂ unverändert zurückgewonnen. Setzt man den Lösungen der katalytisch aktiven Komplexe weiterhin das Gasgemisch zu, so wird mehr Schwefel gebildet. Eine Lösung von *cis*-[(PPh₃)₂Pt(SCHMe₂)₂] zeigt nach Behandeln mit H₂S auch die ¹H- und ³¹P-NMR-Signale von *cis*-**2**. Anhand der ³¹P-NMR-Spektren, die wir von festen Rückständen der Katalysen aufnahmen, lassen sich bei *cis*-**2** und *cis*-[(PPh₃)₂Pt(SCHMe₂)₂] der Thiolkomplex und **1** nachweisen. Ph₃PS wurde ebenfalls gefunden.

Eller und Kubas^[9] konnten zeigen, daß [(PPh₃)₂Pt(SPh)₂] mit flüssigem SO₂ labile Addukte des Typs [(PPh₃)₂Pt{S(SO₂)Ph}₂] bildet. Nach unseren Beobachtungen ändern Lösungen der Komplexe [(PPh₃)₂Pt(SR)₂] (R = CMe₃, CHMe₂ und 4-C₆H₄Me) in Gegenwart von SO₂ die Farbe (von gelb nach tiefrot). Durch Zugabe von SO₂-gesättigtem Hexan wurden orangerote Feststoffe gefällt, die leicht unter Abgabe von SO₂ zurückreagieren und daher nur in Lösung untersucht werden konnten. Wir nehmen an, daß es sich um Bis-SO₂-Addukte des Typs [(PPh₃)₂Pt{S(SO₂)R}₂] handelt.

Die Synthese von **1** erfolgt durch direkte Reaktion zwischen SO₂ und dem Thiolkomplex **2**. Dabei werden zwei Schwefel-Schwefel-Bindungen geknüpft und ein Sauerstoffatom übertragen (analog zu einem Schritt des Claus-Prozesses)^[10]. In Einklang mit dem für die Claus-Reaktion vorgeschlagenen Katalysezyklus wird bei der Umsetzung von **1** mit H₂S der Thiolkomplex **2** zurückgebildet (Schema 1). Nach der Bildung eines Adduktes zwischen *cis*-**2** und SO₂ inseriert SO₂ in die SH-Bindung. Durch anschließende Eliminierung von H₂O entsteht **1**, das mit H₂S unter Bruch der Platin-Schwefel-Bindungen wieder zum



Schema 1. Postulierter Mechanismus für die *cis*-[(PPh₃)₂Pt(SH)₂]-Katalyse.

Ausgangskomplex *cis*-**2** reagiert. Das zweite Produkt konnte nicht nachgewiesen werden, ist aber laut Reaktionsstöchiometrie als „H₂S₃O“ zu formulieren. Dieses wird als ein entscheidendes Intermediat im Claus-Prozeß angesehen^[11], 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 CH₂Cl₂ wurde bei Raumtemperatur 30 min mit SO₂-Gas behandelt und weitere 3 h gerührt. 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): $\tilde{\nu}_{\text{SO}_2}$ = 1065(s) cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 7.26 (m, PPh₃); ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 18.5 ($J_{\text{Pt-P}}$ = 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 C₃₆H₃₀OP₂PtS₃·CH₂Cl₂: C 48.57, H 3.52; gef.: C 47.98, H 3.53.

Katalysierte Reaktionen von H₂S mit SO₂: H₂S wurde über eine Säule von P₂O₅ getrocknet. SO₂ wurde durch konzentrierte Schwefelsäure und über eine P₂O₅-Säule geleitet. Die verwendeten Schlenk-Kolben (100 mL) wurden unter Stickstoff 12 h mit Me₂SiCl₂ (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 × 10⁻² mmol) wurde unter Stickstoff CH₂Cl₂ (20 mL) gegeben und zuerst H₂S (2.06 mmol, 50.0 mL), dann SO₂ (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. Cavell, T. W. Tower, Z. M. George, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 443; b) A. Datta, R. G. Cavell, *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. Wickramasinghe, *Can. J. Chem.* **1985**, 63, 2555.
- [5] Kristallographische Daten von 1·CH₂Cl₂: C₃₇H₃₂O₂S₃Pt₂Cl₂, M_r = 916.78, gelbe rautenförmige Kristalle (0.27 × 0.15 × 0.10 mm), triklin, $P1$, a = 10.852(3), b = 13.411(3), c = 13.847(7) Å, α = 80.76(3), β = 86.56(4).

$\gamma = 68.01(2)^\circ$, $V = 1844(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.651 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 904$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$, $\mu = 42.7 \text{ cm}^{-1}$. 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 PtS_3 -Ringes ist über S2 und S2a (Besetzungsfaktoren 0.73 bzw. 0.27) fehlgeordnet, die sich oberhalb bzw. unterhalb der PtS_3 -Ebene befinden. Das Sauerstoffatom in der weniger besetzten Position (Oa) 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 CH_2Cl_2 -Moleküls ist ebenfalls über zwei Positionen fehlgeordnet (Besetzungsfaktoren 0.66 und 0.33). Alle Nichtwasserstoffatome (mit Ausnahme von S2a und den Solvens-Kohlenstoffatomen CS1 und CS2) 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 Strukturaktoren) 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 CB2 1EZ (Telefax Int. +1223/336 033; E-mail: teched@chemcrs.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 SO_2 und H_2S (1:2) in Gegenwart des jeweiligen Pt-Komplexes betrug: Komplex (Ausbeute in %): Kontroll-experiment (8), *cis*-2 (92), *cis*-1 (93), *cis*-(PPh_3) $_2$ Pt(SCHMe $_2$) $_2$ (98), *cis*-(PPh_3) $_2$ PtCl $_2$) (50), *trans*-2 (9). Der Kontrollwert entspricht dem Mittel aus drei Versuchen. Die Katalyse erfolgte auch in Gegenwart von wasserfreiem 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 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.

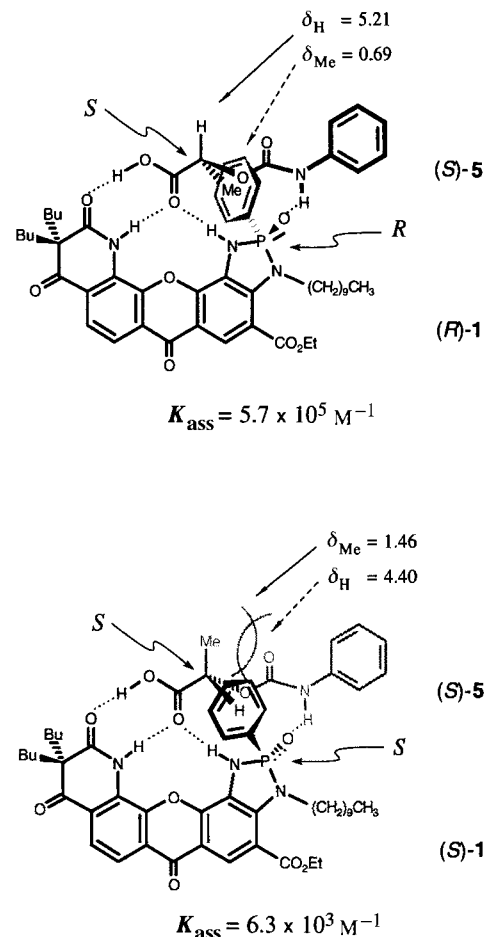
Effiziente molekulare Erkennung von chiralen Carbamoyl- α -hydroxysäuren durch einen spaltenförmigen Rezeptor**

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^[1]. Die molekulare Erkennung α -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.^[2] beschrieben wurde, kann durch einen geeigneten Xanthon-Spacer^[3] (wie im Rezeptor **1**) beseitigt werden, dessen funktionelle Gruppen für zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen zur α -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. + 23/294574
E-mail: mgrande@gugu.usal.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.).



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**^[3] 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 CDCl_3 zugefügt, werden die ^1H -NMR-Signale von **1** zunehmend aufgespalten, wie es für die Bildung zweier diastereomerer Komplexe erwartet wird^[4]. Erste Versuche, deren relativen Stabilitäten abzuschätzen, indem die NMR-Signallagen der Wirtverbindung in den beiden diastereomeren Wirt-Gast-Komplexen gegeneinander aufgetragen wurden^[5], ergaben ein Verhältnis der Assoziationskonstanten von größer als 20. Durch Komplexbildung sollten also die Enantiomere des Rezeptors getrennt werden können^[6]. 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 Et_2O) imprägniert, können die hellgelben enantiomeren Rezeptoren leicht getrennt werden ($R_f((R)\text{-1}) = 0.8$, $R_f((S)\text{-1}) = 0.1$). Die große Differenz der R_f -Werte kann mit der kompakten Struktur des Komplexes