

- [7] Die Bestimmung der Struktur (Nahordnung) wird mit der Methode der radialen Verteilungsfunktionen durchgeführt.
- [8] J. A. McCleverty, N. M. Atherton, J. Locke, E. J. Wharton, C. J. Wiscom, J. Am. Chem. Soc. 89, 6082 (1967).
- [9] Bei längerem Einleiten von NO findet Weiterreaktion zum strukturell weniger interessanten Dinitrosylkomplex $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{WS}_4]$ statt; vgl. F. N. Tebbe, E. L. Muettterties, Inorg. Chem. 9, 629 (1970); A. R. Hendrickson, R. K. Y. Ho, R. L. Martin, *ibid.* 13, 1279 (1974) im Falle anderer schwefelhaltiger Liganden.

α -Thiolactone aus Thioketenen

Von *Ernst Schaumann* und *Ulrich Behrens*^[*]

Während die Chemie der α -Lactame gut untersucht ist^[1] und α -Lactone in Lösung nachgewiesen werden konnten^[2], sind α -Thiolactone (3) bisher unbekannt. In der Oxidation sterisch anspruchsvoll substituierter Thioketene (1)^[3] mit Nitronen vom 1-Pyrrolin-1-oxid-Typ (2) fanden wir jetzt einen einfachen Zugang zu (3).

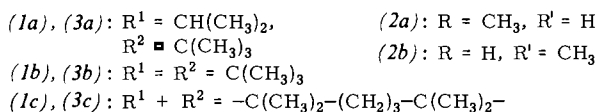
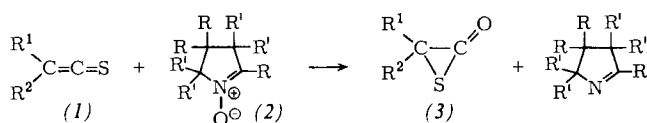


Tabelle 1. Synthesebedingungen, Ausbeuten, physikalische und wichtige IR-Daten von (3)–(6), (9).

	T [°C]	Reaktions- dauer	Lösungs- mittel	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [cm ⁻¹]
(3a)	0	3 h	Ether [b]	45 [d]	Öl	1800 (C=O)
(3b)	25	8 w	ohne [b]	36 [d]	65–76 (Zers.)	1810, 1785 (C=O)
(3c)	20	3 h	Ether [a]	92 [d]	107–111 (Zers.)	1785 (C=O)
	20	4 h	Ether [b]	84 [d]		
(4)	75	9 h	CCl ₄	88	Öl [e]	1130 (C=S)
(5)	65	2 h	CH ₃ OH [c]	60	114–118	2590 (SH), 1720 (Ester-C=O)
(6)	20	3 d	Ether	13 [d]	117–120	2550 (SH), 1635 (Amid-C=O)
(9)	35	14 h	Ether [b]	59 [d]	56–58	1140, 1055 (S=O)

[a] Umsetzung mit (2a). [b] Umsetzung mit (2b). [c] Zusatz einer katalytischen Menge konz. Schwefelsäure. [d] Isoliert durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel PF 254 [Laufmittel Dichlormethan/Petrolether (1:9) oder Essigester/Petrolether (1:9)]. [e] Rot, Kp=92°C/19 Torr.

Die Thiolactone (3) unterscheiden sich in allen Daten eindeutig von den klassischen Oxidationsprodukten von (1), den Thioketen-S-oxiden^[4]. In Einklang mit der Struktur (3) sind eine bei hoher Wellenzahl beobachtete C=O-Valenzschwingung (Tabelle 1) und ein Carbonsignal im ¹³C-NMR-Spektrum (für (3c) $\delta = 186.9$ in CDCl₃). Den Strukturbeispielen am Beispiel von (3c) eine Röntgen-Strukturanalyse^[5] (vgl. Abb. 1). Sechs- und der mit der kristallographischen Spiegelebene zusammenfallende Dreiring sind entsprechend der Spiroverknüpfung senkrecht zueinander angeordnet, wobei der Schwefel eine quasi-äquatoriale Position einnimmt. Die Ringspannung im Dreiring wird offenbar in besonderem Maße durch das Schwefelatom aufgefangen, wie sich in dem extrem langen S—C²-Abstand und in dem kleinen Bindungswinkel am Schwefel dokumentiert.

[*] Prof. Dr. E. Schaumann [†]

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

Dr. U. Behrens

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

[⁺] Korrespondenzautor.

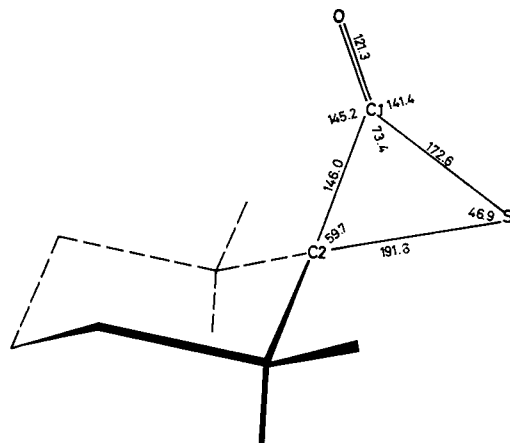
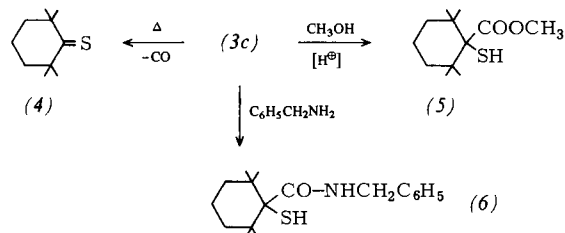


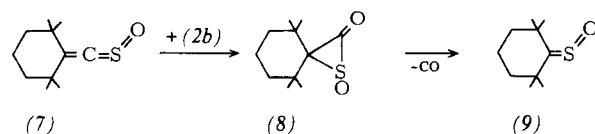
Abb. 1. Wichtige Bindungslängen [pm] (Standardabweichung 0.8 pm) und -winkel [°] (Standardabweichung 0.7°) in (3c).

Beim Erwärmen decarbonyliert das beispielhaft untersuchte (3c) quantitativ zum Thioketon (4) (Halbwertszeit in Acetonitril 1.5 h, in Tetrachlormethan 2.9 h bei 75°C). Gegen Hydrolyse und Solvolysen ist (3c) wahrscheinlich wegen des sperrigen Alkyl-Restes relativ stabil; erst in der Wärme bilden sich unter Schwefelabspaltung Derivate des (1c) entsprechenden Ketens. Nur mit Methanol und Benzylamin werden Additionsprodukte von (3) erhalten, die aufgrund der IR-Daten (Tabelle 1) und von Abbaureaktionen als α -Mercaptocarbonsäurederivate (5) bzw. (6) zu formulieren sind. Somit reagiert (3) hier



unter 1,2-Bindungsöffnung, während α -Lactame^[1] und das (3b) entsprechende α -Lacton^[2a] von protonischen Reagentien bevorzugt an der 1,3-Bindung angegriffen werden.

Der vom üblichen Reaktionsverhalten der Nitron^[6] abweichende Verlauf der Umsetzung mit den Heteroallen (1) wird auch bei der Umsetzung des Thioketen-S-oxids (7)^[4] mit (2b) beobachtet. Hier läßt sich das α -Thiolacton-S-oxid



(8) jedoch nicht fassen, sondern wandelt sich im Gegensatz zu (3) bereits in situ unter CO-Abspaltung in das Thioketonoxid (9) um.

Eingegangen am 18. Juli 1977 [Z 796]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 54439-99-5 / (1b): 16797-75-4 / (1c): 54440-00-5 / (2a): 6931-11-9 / (2b): 10135-38-3 / (3a): 63702-81-8 / (3b): 63702-82-9 / (3c): 63702-83-0 / (4): 63702-84-1 / (5): 63702-85-2 / (6): 63702-85-2 / (7): 63702-87-4 / (8): 63702-88-5 / (9): 63702-89-6.

- [1] I. Lengyel, J. C. Sheehan, *Angew. Chem.* 80, 27 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7, 25 (1968).
 [2] a) R. Wheland, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6057 (1970); b) W. Adam, J.-C. Liu, O. Rodriguez, *J. Org. Chem.* 38, 2269 (1973).
 [3] E. Schaumann, W. Walter, *Chem. Ber.* 107, 3562 (1974).
 [4] E. Schaumann, W.-R. Klein, unveröffentlicht.
 [5] a = 1139.1(5), b = 911.7(4), c = 962.1(4) pm, $\beta = 146.69(1)^\circ$, Raumgruppe Cm, Z = 2, 656 unabhängige Beugungsdaten ($F > 3\sigma$); $R = 0.047$. Messung: $\theta/2\theta$ -Scan-Technik an einem Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer (Hilger-Watts) mit monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Lösung: Paterson-Methode.
 [6] D. St. C. Black, R. F. Crozier, V. C. Davis, *Synthesis* 1975, 205.

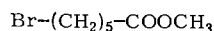
Einschluß von Anionen in makrotricyclische quartäre Ammoniumsalze^[**]

Von Franz P. Schmidtchen^[*]

Im Gegensatz zur Vielfalt^[1] der Einschlußkomplexbildner für Kationen sind nur wenige synthetische Gastgerbmoleküle (abiotische Rezeptoren^[2]) für organische und anorganische Anionen bekannt^[3]. Da mindestens zwei Drittel aller Enzyme negativ geladene Substrate oder Cofaktoren umsetzen, läßt die Konstruktion und das Komplexierungsverhalten abiotischer Rezeptoren für Anionen interessante Vergleichsmöglichkeiten mit der Substratbindung in Enzymtaschen und an Zellwandrezeptoren erwarten.

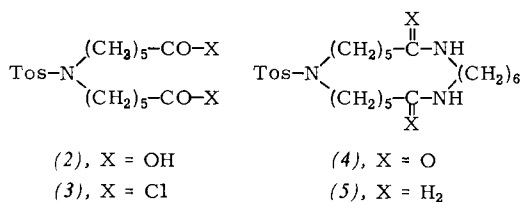
In den Gastgerbmolekülen (12) bis (14) sollte die Bindung von Anionen vorwiegend elektrostatischer Anziehung zuzuschreiben sein.

Während (12) durch Quarternisierung (*p*-Toluolsulfonsäuremethylester) des bekannten^[4] Aminopolyethers erhalten wurde, synthetisierten wir die quartären Ammoniumsalze (13) und (14) nach folgendem Schema: Alkylierung von Tosylamid mit dem ϵ -Bromester (1) (NaH/DMSO) und anschließende



(1)

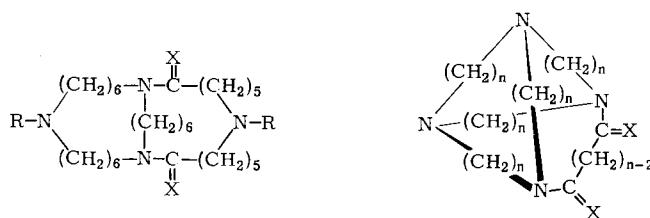
Hydrolyse ergab die Dicarbonsäure (2) (50 %), die mit Oxalylchlorid in das Säurechlorid (3) (95 %) übergeführt wurde. Kondensation von (3) mit Hexamethyldiamin unter Anwendung des Verdünnungsprinzips lieferte das cyclische Amid (4) (40 %), das mit Diboran in THF zum Amin (5) reduziert wurde (95 %). Kondensation von (5) mit (3) in großer Ver-



[*] Dr. F. P. Schmidtchen
 Lehrstuhl für organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität
 Arcisstraße 21, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

dünnung ergab das bicyclische Amid (6) (50 %). Nacheinander wurden mit Diboran die Carbonsäureamidgruppen reduziert [(7), 90 %] und die Tosylgruppen mit Lithium in flüssigem Ammoniak abgespalten [(8), (90 %)]. Ringschluß zwischen



(6), X = O, R = Tos

(7), X = H₂, R = Tos

(8), X = H₂, R = H

(9), X = O, n = 6

(10), X = H₂, n = 6

(11), X = H₂, n = 8

den beiden sekundären Aminofunktionen in (8) wurde durch Reaktion mit Adipinsäurechlorid zum tricyclischen Amid (9) erreicht (40 %), das wiederum mit Diboran/THF zum tetraedrischen Tetraamin (10) reduziert werden konnte (65 %). Auf dem gleichen Weg wurde das Tetraamin (11) erhalten. Die Struktur dieser Käfigmoleküle ist durch Elementaranalyse, ¹H-, ¹³C-NMR- und Massenspektren gesichert.

Quarternisierung mit Fluoroschwefelsäuremethylester oder *p*-Toluolsulfonsäuremethylester in Nitromethan überführte (10) und (11) in die Tetraammoniumsalze (13) und (14), die entweder kristallin (Fluorosulfate) oder als farblose Öle (Tosylate) erhalten wurden. Durch Anionenaustausch ließen sich aus den Ölen die kristallinen Tetrafluorborate gewinnen.

Die „Höhlenmoleküle“ (12), (13) und (14) bieten erstmalig die Möglichkeit, die Einschlußkomplexbildung mit Anionen unabhängig von Konfigurations- und Protonierungsgleichgewichten an den Stickstoffatomen^[3] zu untersuchen. Modellbetrachtungen zeigen, daß bei den maximal möglichen Höhlenradien [(12) 1.95 Å; (13) 2.3 Å; (14) 3.8 Å] von den Halogeniden (Ionen-Radien: Cl⁻ 1.81 Å; Br⁻ 1.96 Å; I⁻ 2.26 Å) die Verbindung (12) Chlorid und Bromid binden könnte, während (13) und (14) auch Iodid aufnehmen sollten.

Bei Zugabe von 100 Mol-% Alkalimetallhalogenid zu Lösungen der Käfigmoleküle (12), (13) und (14) in Wasser

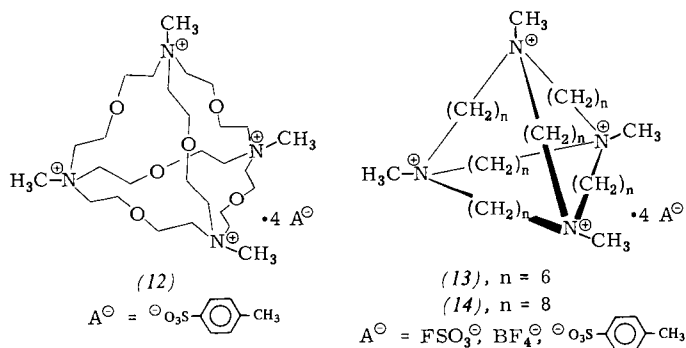


Tabelle 1. Stabilitätskonstanten (lg K_s) der Einschlußkomplexe [a] von Halogeniden mit (12), (13) und (14) in Wasser und 95proz. Methanol.

Anion	Lösungs- mittel	(12)	Komplex mit (13)	(14)
Cl ⁻	H ₂ O	1.0 [b]	1.3 [b]	<0.5 [c]
Br ⁻	H ₂ O	1.8 [b]	2.45 [b]	2.45 [c]
	95 % CH ₃ OH	2.7 [c]	3.7 [c]	3.9 [c]
I ⁻	H ₂ O		2.2 [c]	2.4 [c]
	95 % CH ₃ OH		3.1 [c]	5.0 [c]

[a] Gemessen mit Hilfe von Halogenid-Elektroden bei Ligandenkonzentrationen von 5 · 10⁻³ mol/l.

[b] KNO₃ als Leitelektrolyt.

[c] KF als Leitelektrolyt.