

Abb. 2. NMR-spektroskopischer Nachweis der Cyclodextrin-Abspaltung von **4a** in Trifluoressigsäure: A: **4a**; B: **4a** nach 7 h; C: **4a** nach 60 h; D: **4b**.

### Experimentelles

(11-Methacryloylamino)undecanamido-1,3-benzoldicarbonsäure: Eine Lösung von 6.50 g (0.02 mol) (11-Methacryloyl-amino)undecansäure [9] in 30 mL THF wird mit 2.34 g (0.02 mol) Triethylamin versetzt. Bei  $-15^{\circ}\text{C}$  tropft man 2.60 g (0.02 mol) Chlorameisensäureethylester hinzu. Nach 1 h gibt man noch 0.02 mol silylierter 5-Aminoisophthalsäure in die Suspension und läßt 2 d bei Raumtemperatur rühren.

Silylierung: 4.32 g (0.02 mol) 5-Aminoisophthalsäure suspendiert man in 25 mL  $\text{CHCl}_3$ , versetzt mit 7.60 g (0.07 mol) Trimethylchlorosilan und tropft vorsichtig 7.08 g (0.07 mol) Triethylamin hinzu. Danach wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschieht durch Entfernen des Lösungsmittels und Suspendieren in 200 mL 2 N HCl. Man filtriert ab und wäscht den Rückstand mit Wasser neutral. Ausbeute: 9.04 g (87%).

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 1.13–1.74 (m, 16H), 1.83 (s, 3H), 2.29–2.35 (t, 2H), 3.03–3.11 (m, 2H), 5.27 (s, H), 5.60 (s, 1H), 8.14 (s, 1H), 8.44 (s, 2H); IR (KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 3300–3600 (OH, NH), 3000–3100 (=C-H), 1655 (Amid I), 1535 (Amid II); Elementaranalyse: Gef. C 63.66%, H 7.33%, N 6.41%; ber. für  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6$ : C 63.87%, H 7.46%, N 6.48%.

**1**: (11-Methacrylamino)undecanamido-1,3-benzoldicarbonsäure wird über ein gemischtes Anhydrid mit zwei Äquivalenten 11-Aminoundecansäure und vier Äquivalenten Trimethylchlorosilan und Triethylamin in ähnlicher Form wie oben beschrieben in 72% Ausbeute zu **1** umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 1.19–1.73 (m, 48H), 1.92 (s, 3H), 2.27–2.33 (t, 4H), 2.36–2.43 (t, 2H), 3.18–3.24 (t, 2H), 3.34–3.39 (t, 4H), 5.34 (s, 1H), 5.66 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 8.13 (s, 2H); IR (KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 3300–3600 (OH, NH), 3000–3100 (=C-H), 2860, 2930 ( $\text{CH}_2$ -Valenz), 1715 (C=O), 1600 (C=C), 1640–1655 (Amid I), 1530–1550 (Amid II); Elementaranalyse: Gef. C 67.72%, H 9.37%, N 7.16%; ber. für  $\text{C}_{45}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_8$ : C 67.63%, H 9.33%, N 7.017%.

**2**: 3.34 g (4.2 mmol) **1** werden in 15 mL THF gelöst und anschließend 2.21 mL (21 mmol) Methylmethacrylat (MMA), 0.16 g (3 Mol-%) Dodecanthiol und 0.13 g (3 Mol-%) AIBN zugegeben. Bei  $60^{\circ}\text{C}$  läßt man unter  $\text{N}_2$  4 d polymerisieren. Die Lösung wird dann in 100 mL Aceton eingetropft, filtriert und das feste Produkt bei  $60^{\circ}\text{C}$  getrocknet ( $\eta_{\text{sp}}c^{-1}$  = 27 mL g $^{-1}$ ;  $c$  =  $1.0 \times 10^{-3}$  g mL $^{-1}$ ; THF;  $25^{\circ}\text{C}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 0.73–2.04 (m, 73.5H), 2.14–2.20 (t, 4H), 2.27–2.31 (t, 2H), 2.97–3.07 (m, 2H), 3.22–3.25 (m, 4H), 3.54 (s, 12.3H), 7.89 (s, 1H), 8.12 (s, 2H). Durch Integration der Signale der Protonen bei  $\delta$  = 2.14–2.20, die den Säurefunktionen benachbart sind, und den MMA-Esterprotonen bei  $\delta$  = 3.54 ergibt sich ein Zusammensetzungsverhältnis des Copolymers von 1:4.1. IR (KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 3300–3600 (OH, NH), 3000–3100 (=C-H), 2860, 2930 ( $\text{CH}_2$ -Valenz), 1715–1725 (C=O, Säure, Ester), 1630–1655 (Amid I), 1530–1555 (Amid II); Elementaranalyse: Gef. C 65.04%, H 8.89%, N 4.63%; ber. für  $(\text{C}_{45}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_8)_1/(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2)_{4.1}$ : C 64.83%, H 8.97%, N 4.51%.

**4a**: 1.45 g (1.2 mmol) **2** werden in einem Gemisch aus 15 mL THF und 5 mL Wasser gelöst und anschließend 4.90 g **3a** (enthält 1.09 g (2.6 mmol) **3b**) zugegeben. Bei  $0^{\circ}\text{C}$  wird die Lösung mit 0.50 g (2.6 mmol) EDC versetzt. Bei Raumtemperatur läßt man noch 4 d rühren. Danach tropft man langsam in 300 mL Wasser ein, filtriert ab und trocknet den Rückstand mehrere Tage im Vakuum über Silicagel ( $\eta_{\text{sp}}c^{-1}$  = 22 mL/g;  $c$  =  $1.0 \times 10^{-3}$  g mL $^{-1}$ ; THF;  $25^{\circ}\text{C}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.72–2.00 (m, 73.5H), 2.10–2.17 (m, 4H), 2.24–2.51 (m, 6H), 2.67–2.73 (breit, 4H), 7.13–7.25 (m, 34H), 7.46–7.51 (breit,  $\alpha$ -H,  $\alpha'$ -H), 7.91–8.34 (breit,  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$ ,  $\text{H}_c$ ) Cyclodextrin-Signale:  $\delta$  = 3.39 (s, C6-

$\text{OCH}_3$ ), 3.63 (s, C2- $\text{OCH}_3$ ), 4.98–5.07 (m, C1-H, C3-OH); IR (KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 3300–3600 (OH-Cyclodextrin, NH), 2840–2930 ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ -Valenz), 1725 (C=O, Ester), 1635–1670 (Amid I), 1520–1555 (Amid II); Elementaranalyse: Gef. C 59.73%, H 8.00%, N 2.58%; ber. für  $(\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_{78})_1/(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_{4.1}$ : C 60.47%, H 7.75%, N 2.40%.

**4b**: Analog **4a**, jedoch unter Einsatz von 1.09 g (2.6 mmol) **3b** ( $\eta_{\text{sp}}c^{-1}$  = 27 mL g $^{-1}$ ;  $c$  =  $1.0 \times 10^{-3}$  g mL $^{-1}$ ; THF;  $25^{\circ}\text{C}$ ).

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.72–2.04 (m, 73.5H), 2.12–2.16 (m, 4H), 2.24–2.55 (m, 6H), 2.65–2.73 (breit, 4H), 2.97–3.06 (breit, 2H), 3.25–3.49 (m, 10H), 3.59 (s, 12.3H der MMA-Esterprotonen), 7.14–7.25 (m, 34H), 7.41–7.43 (d,  $\alpha$ -H,  $\alpha'$ -H), 8.01 (s, 1H); IR (KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 3280–3400 (NH), 3000–3100 (=C-H), 2860, 2920 ( $\text{CH}_2$ -Valenz), 1725 (C=O, Ester), 1630–1655 (Amid I), 1530–1555 (Amid II); Elementaranalyse: Gef. C 72.95%, H 8.02%, N 5.28%; ber. für  $(\text{C}_{103}\text{H}_{126}\text{N}_8\text{O}_8)_1/(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_{4.1}$ : C 73.63%, H 7.94%, N 5.56%.

Eingegangen am 19. April.  
veränderte Fassung am 30. August 1994 [Z 6860]

**Stichworte:** Cyclodextrine · Polymethacrylat · Polyrotaxane · Supramolekulare Chemie

- [1] G. Schill, H. Zollenkopf, *Nachr. Chem. Tech.* **1967**, 79, 149.
- [2] Übersicht: J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 860; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 846.
- [3] G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 197.
- [4] A. Harada, M. Kamachi, *Macromolecules* **1990**, 23, 2821.
- [5] Überblick: H. W. Gibson, H. Marand, *Adv. Mater.* **1993**, 1, 11; Y. X. Shen, D. Xie, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 537.
- [6] M. Born, H. Ritter, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, 12, 471.
- [7] M. Born, T. Koch, H. Ritter, *Acta Polym.* **1994**, 45, 68.
- [8] M. Born, T. Koch, H. Ritter, *Makromol. Chem.*, im Druck.
- [9] H. Rehse, H. Ritter, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 529.

## Bildung und Nachweis enantiomerenangereicherter und konfigurationsstabiler $\alpha$ -Thioalkyllithium-Verbindungen\*\*

Bernd Kaiser und Dieter Hoppe\*

Professor Wolfgang Lüttke zum 75. Geburtstag gewidmet

Chirale  $\alpha$ -Alkylthioalkyllithium-Verbindungen sind anders als ihre  $\alpha$ -Alkoxyanaloga selbst bei  $-80^{\circ}\text{C}$  nicht konfigurationsstabil<sup>[1]</sup>. Die Ursachen und die Mechanismen der Konfigurationsumwandlung wurden eingehend untersucht<sup>[2]</sup>. So wiesen Hoffmann et al.<sup>[1f]</sup> an racemischen 1-Alkylthioalkyllithium-Verbindungen nach, daß sterisch anspruchsvolle Arylreste am Schwefelatom die Barriere der Konfigurationsumkehr erhöhen und die Torsion um die C-S-Bindung hierbei geschwindigkeitsbestimmend ist. Enantiomerenangereicherte  $\alpha$ -Thioalkyllithium-Verbindungen, deren Chiralität allein durch das stereogene, carbanionische Zentrum hervorgerufen wird, sind unseres Wissens noch nicht hergestellt worden. Wir berichten hier über eine Methode zur Bildung enantiomerenangereicherter, konfigurationslabiler Ionenpaare und über die Synthese einer konfigurationsstabilen  $\alpha$ -Thioalkyllithium-Verbindung.

Wie wir festgestellt haben<sup>[3]</sup>, werden einige Carbamidsäurealkylester (**2** mit O statt S) unter dem Einfluß des chiralen Additivs (–)-Sparteine unter wirkungsvoller Differenzierung zwi-

[\*] Prof. Dr. D. Hoppe, B. Kaiser  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-48159 Münster  
Telefax: Int. + 251/83-9772

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

schen den enantiotopen Protonen *pro-S-H* und *pro-R-H* lithiiert; die Komplexe (**3** mit O statt S) sind konfigurationsstabil, und die Substitution durch Elektrophile führt unter Retention der Konfiguration zu den Produkten (**4** mit O statt S) mit  $>95\%$  *ee*<sup>[3e]</sup>. Die entsprechenden *S*-Alkylthiocarbamate **2** aus 1,3-Oxazolidin-3-carbonylchlorid **1**<sup>[4]</sup> und Natriumthiolaten<sup>[5]</sup> wurden unter gleichen Bedingungen in Diethylether deprotoniert und mit unterschiedlichen Elektrophilen zu den Substitutionsprodukten **4–6**<sup>[6, 7]</sup> abgefangen (Tabelle 1). Die Enantiomerenüberschüsse lagen zwischen 40 und 60% *ee* und sind nahezu unabhängig vom verwendeten Elektrophil.

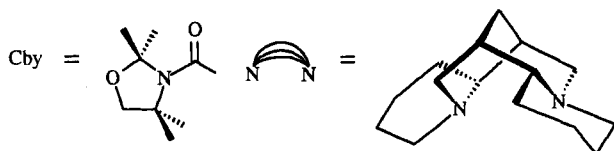
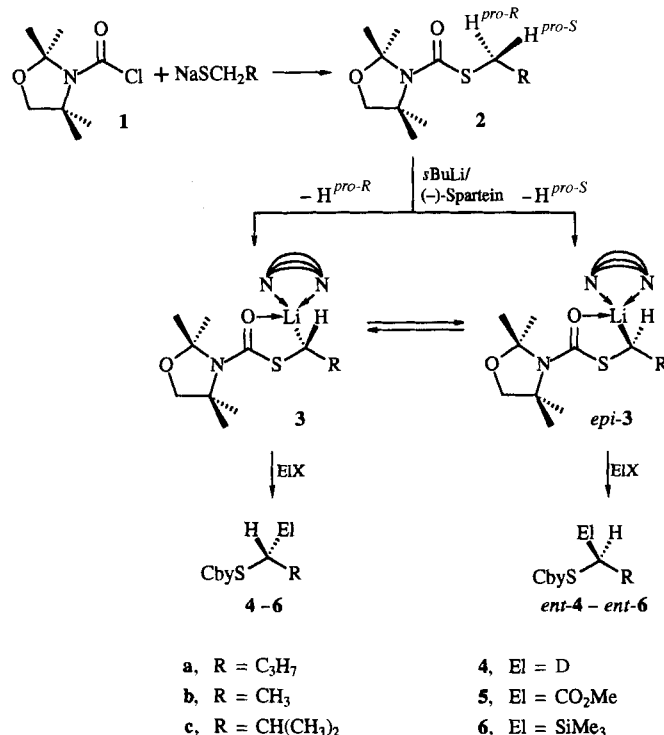


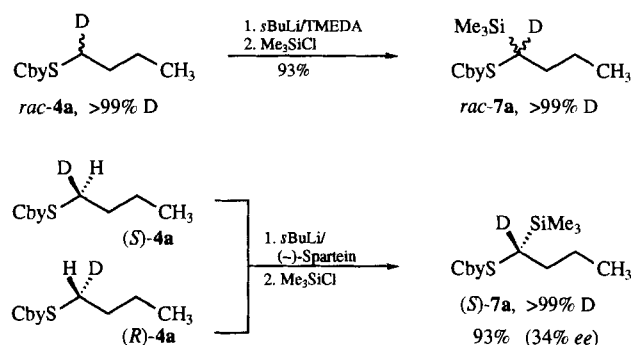
Tabelle 1. Reaktionsbedingungen und Eigenschaften der Alkylthiocarbamate **4–6**.

Edukt	Diamin	ElX	Produkt	Ausbeute [%]	<i>ee</i> [%]	$[\alpha]_D^{20}$ [b] (c)
<b>2a</b>	TMEDA	MeOD	<b>4a</b>	91		
<b>2a</b>	TMEDA	CO <sub>2</sub> [a]	<i>rac</i> - <b>5a</b>	92		
<b>2a</b>	(–)-Sparteine	CO <sub>2</sub> [a]	<b>5a</b>	91	47 [c]	–19.4 (1.33)
<b>2a</b>	TMEDA	Me <sub>3</sub> SiCl	<i>rac</i> - <b>6a</b>	92		
<b>2a</b>	(–)-Sparteine	Me <sub>3</sub> SiCl	<b>6a</b>	91	46 [d]	+5.3 (1.26)
<b>2b</b>	TMEDA	CO <sub>2</sub> [a]	<i>rac</i> - <b>5b</b>	71		
<b>2b</b>	(–)-Sparteine	CO <sub>2</sub> [a]	<b>5b</b>	89	40 [c]	–25.2 (1.64)
<b>2b</b>	TMEDA	Me <sub>3</sub> SiCl	<i>rac</i> - <b>6b</b>	86		
<b>2b</b>	(–)-Sparteine	Me <sub>3</sub> SiCl	<b>6b</b>	95	40 [d]	+18.4 (1.71)
<b>2c</b>	TMEDA	CO <sub>2</sub> [a]	<i>rac</i> - <b>5c</b>	88		
<b>2c</b>	(–)-Sparteine	CO <sub>2</sub> [a]	<b>5c</b>	77	60 [c]	–34.4 (1.87)
<b>2c</b>	TMEDA	Me <sub>3</sub> SiCl	<i>rac</i> - <b>6c</b>	56		
<b>2c</b>	(–)-Sparteine	Me <sub>3</sub> SiCl	<b>6c</b>	–[e]		

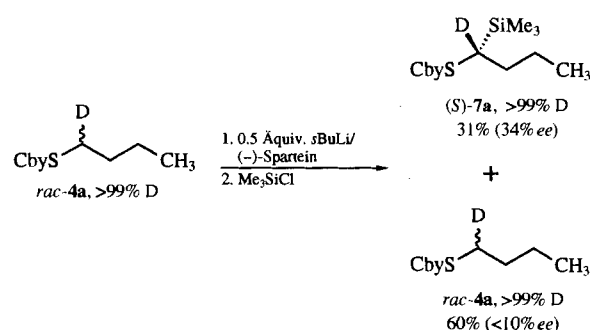
[a] Nur El. Anschließend Veresterung der Säure mit Diazomethan. [b] Drehwert der partiell enantiomerenangereicherten Probe in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. [c] Je 10 mg Tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethyl)-(+)-camphorato]europium(III) [Eu(hfc)]. [d] Je 10 mg Substanz mit 5 mg [Pr(hfc)]. [e] Keine Reaktion.

Zwei Deutungen für die vergleichsweise geringen Enantiomerenüberschüsse sind möglich: 1) Die diastereomeren Ionenpaare **3** und *epi*-**3** sind konfiguratil labil; sie stehen miteinander im Gleichgewicht und ihr Verhältnis zueinander ist thermodynamisch bestimmt<sup>[8]</sup>. 2) **3** und *epi*-**3** sind unter den Reaktionsbedingungen konfigurationsstabil, aber das chirale Reagens differenziert nur unzureichend zwischen den enantiotopen Protonen der Ausgangsverbindungen **2**.

Zur Prüfung der Erklärungsmöglichkeiten nutzten wir den kürzlich beobachteten, außerordentlich hohen kinetischen H/D-Isotopeneffekt bei der Deprotonierung ähnlicher Verbindungen<sup>[9]</sup>. Im Kontrollexperiment wurde bei der Deprotonierung von *rac*-**4a** unter achiralen Bedingungen (*s*BuLi/*N,N,N',N'*-Tetramethylethan-1,2-diamin (TMEDA)) mit nachfolgender Silylierung zu *rac*-**7a** weniger als 1% D verloren<sup>[10]</sup>; dies entspricht einem Isotopeneffekt  $k_H/k_D \geq 100$ . Beim analogen Experiment mit dem chiralen Komplexbildner (–)-Sparteine wurde (*S*)-**7a** in 93% Ausbeute, mit einem Deuterierungsgrad von  $>99\%$  und mit 34% *ee* gewonnen. Wegen des Enantiomerenüberschusses

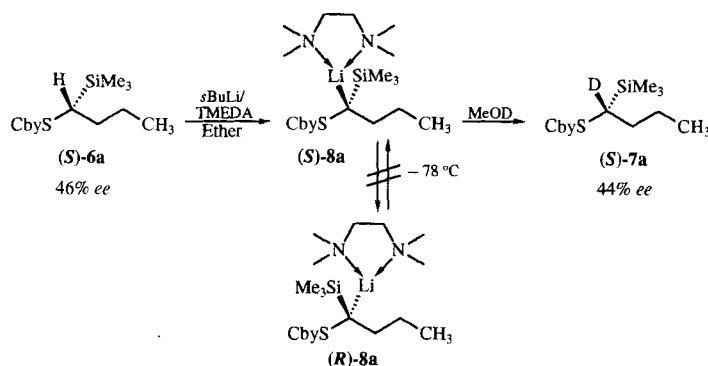


ist die Deutung 1 zutreffend, nach der intermediär eine auch bei  $-78^\circ\text{C}$  konfigurationslabile lithiierte Spezies vorliegt. Ähnliche Äquilibrierungen wurden bereits für die Lithium/(–)-Sparteine-Komplexe von primären Allyl-<sup>[8a, b]</sup> und Benzyl-Anionen<sup>[8c]</sup> festgestellt. Wir schreiben die verminderte Konfigurationsstabilität von **3** im Vergleich zu der der O-Analoga einer geringeren Rigidität des Chelatkomplexes zu, die bedingt ist durch eine bessere Stabilisierung der negativen Ladung durch das Schwefelatom<sup>[11]</sup>, sowie der größeren Bindungslänge (C–S ca. 180 pm, C–O ca. 140 pm)<sup>[12]</sup>. Darüber hinaus ist die gute Ausbeute ein Hinweis auf eine unzureichend enantiotop-differenzierende Deprotonierung des Carbamates **4a**. Würde die chirale Base hier wirkungsvoll zwischen den enantiotopen Protonen differenzieren, müßte (*R*)-**4a**, das ein zum *pro-S-H* in **2a** topologisch äquivalentes Proton aufweist, unter kinetischer Racematspaltung<sup>[13]</sup> rascher reagieren. Um die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der H-Abstraktion in den enantiotopen Posi-



tionen abzuschätzen, wurde das Racemat **4a** in Gegenwart von nur 0.5 Äquivalenten der chiralen Base anionisiert und die gebildeten Carbanionen mit Chlortrimethylsilan abgefangen. Im anschließend isolierten Edukt **4a** (60%) wurde das Enantiomerenverhältnis (*R*)-**4a**:(*S*)-**4a** <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch<sup>[14]</sup> zu 45:55 bestimmt; das *pro-S*-Proton in **2** wird also nur geringfügig bevorzugt abgespalten.

Da die lithiierten primären Thiocarbamate vom Typ **3** somit bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Ether nicht konfigurationsstabil sind, prüften wir, ob eine sterisch anspruchsvollere Gruppe am carbanionischen Zentrum zu einer höheren konfigurativen Stabilität führt. Dazu wurde (*S*)-**6a** (46% *ee*) mit *s*BuLi/TMEDA unter den genannten Bedingungen deprotoniert, 2.5 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  belassen und das gebildete Ionenpaar mit [D<sub>1</sub>]Methanol abgefangen. Man erhielt das  $\alpha$ -deuterierte Silan (*S*)-**7a** mit 44% *ee*<sup>[15]</sup>. Trotz der



zusätzlichen Stabilisierung der negativen Ladung am carbanionischen Zentrum durch die Trimethylsilylgruppe resultiert eine synthetisch nutzbare Konfigurationsstabilität. Damit gelang also erstmals die Bildung einer konfigurativen stabilen enantiomerenangereicherten  $\alpha$ -Thioalkyllithium-Verbindung.

### Experimentelles

Zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 352 mg (1.5 mmol) (–)-Sparteine oder 174 mg (1.5 mmol) TMEDA in 10 mL Ether tropfte man 1.25 mmol einer etwa 1.4 M Lösung von *sec*-Butyllithium in Isopentan/Cyclohexan. Nach 10 min Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  fügte man 1.0 mmol des Carbamates (**2a–c**, **4a**, **6a**) langsam hinzu und rührte weitere 2.5 h. Anschließend spritzte man 3.0 mmol des jeweiligen Elektrophils zu und rührte das Gemisch noch 4 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$ . Zur Aufarbeitung wurde die Lösung in ein Gemisch aus je 20 mL 2 N HCl und Ether gegossen und wie üblich gereinigt. Bei den so hergestellten Carbonsäuren schloß sich eine Umsetzung des Rohproduktes mit Diazomethan unter Bildung der Methylester **5a–c** an.

Eingegangen am 22. August 1994 [Z 7259]

**Stichworte:** Chiralität · Lithiumverbindungen · Thioether

- [1] H. J. Reich, M. D. Bowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8994; b) H. J. Reich, R. R. Dykstra, *ibid.* **1993**, *115*, 7041; c) T. Cohen, M. Bhupathy, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 152; d) K. Brinckmann, R. Brückner, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1227; e) P. G. McDougal, B. D. Condon, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 789; f) T. Ruhland, R. Dress, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1467; R. W. Hoffmann, M. Julius, F. Chemia, T. Ruhland, G. Frenzen, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6049; g) H. J. Reich, R. R. Dykstra, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1469; H. J. Reich, J. B. Borst, R. R. Dykstra, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 5869.
- [2] Kurze Übersicht: V. K. Aggarwal, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 175.
- [3] a) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 5872; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1422; b) A. Carstens, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6097; c) kurze Übersicht: P. Knochel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1459; d) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, M. Paetow, H. Ahrens, J. Schwerdtfeger, P. Sommerfeld, J. Haller, W. Guarnieri, S. Kolczewski, T. Hense, I. Hoppe, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1479; e) zur An-

wendung auf  $\alpha$ -aminosubstituierte Alkylolithium-Verbindungen siehe: S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9708; D. J. Gallagher, S. T. Kerrick, P. Beak, *ibid.* **1992**, *114*, 5872.

- [4] F. Hintze, D. Hoppe, *Synthesis* **1992**, 1216.
- [5] Die Thiocarbamate **2a** (95%), **2b** (87%) und **2c** (88%) wurden aus den entsprechenden Alkanthiolen mit 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-oxazolidin-3-carbonylchlorid nach dem Natriumhydridverfahren [4] hergestellt.
- [6] Sämtliche Produkte wurden spektroskopisch vollständig charakterisiert und durch korrekte Elementaranalysen abgesichert.
- [7] a) Zur stereochemischen Korrelation wurde (*S*)-Milchsäuremethylester durch eine Mitsunobu-Reaktion in (*R*)-2-(Acetylthio)propionsäuremethylester überführt [7b], die *S*-Acetylgruppe entfernt [7c] und der Enantiomerenüberschuß der bekannten (*R*)-2-Thiopropionsäure [7d] über eine Drehwertkorrelation zu  $>95\%$  *ee* bestimmt. Anschließend wurde die Carbamatgruppe eingeführt (Cesiumcarbonat/THF). Der Drehwert  $[\alpha]_D^{20} = +36.4$  ( $c = 1.41$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) für *ent*-**5b** (85% *ee*) korrespondiert gut mit dem der durch Deprotonierung gewonnenen Probe **5b** (47% *ee*):  $[\alpha]_D^{20} = -19.4$  ( $c = 1.33$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); b) R. P. Volante, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3119; c) L. N. Owen, M. B. Rahman, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 2432; d) B. Strijveen, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3664.
- [8] a) D. Hoppe, T. Krämer, J.-R. Schwark, O. Zschage, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1999; b) M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 321; c) P. Beak, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2516.
- [9] D. Hoppe, M. Paetow, F. Hintze, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 430; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 394.
- [10] Der Deuterierungsgrad von **7a** wurde durch GC-MS-Kopplung unter chemischer Ionisation mit  $\text{NH}_3$  bestimmt.
- [11] a) J. M. Lehn, G. Wipff, J. Demuynck, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1239; b) F. Bernardi, A. Bottoni, A. Venturini, A. Mangini, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8171.
- [12] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, New York, **1992**, Kap. 1.
- [13] O. Zschage, J.-R. Schwark, T. Krämer, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 8377.
- [14] <sup>1</sup>H-NMR-Bedingungen: 360 MHz, 10 mg **4a** + 0.9 mg Tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethyl)-(-)-camphorato]europium(III)  $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$  in 0.6 mL  $\text{CDCl}_3$ ; das Signal des  $\alpha$ -Protons bei  $\delta = 6.4$  spaltet um ca. 0.02 ppm auf.
- [15] 75% Ausbeute an (*S*)-**7a**;  $[\alpha]_D^{20} = +5.3$  ( $c = 1.90$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 44% *ee*); <sup>1</sup>H-NMR-Bedingungen: 10 mg **6a** + 10 mg  $[\text{Pr}(\text{hfc})_3]$  in 0.6 mL  $\text{CDCl}_3$ .

## Ein hoch stereoselektiver optischer Schaltprozeß auf der Basis von Donor-Acceptor-substituierten dissymmetrischen Alkenen\*\*

Wolter F. Jäger, Johannes C. de Jong, Ben de Lange, Nina P. M. Huck, Auke Meetsma und Ben L. Feringa\*

Zur Entwicklung organischer Materialien für optische Datenspeicherung und für molekulare optische Funktionseinheiten benötigt man Komponenten, deren physikalische Eigenschaften durch die Einwirkung von Licht verändert werden<sup>[1]</sup>. Mit einigen bistabilen Systemen, die auf Photocyclisierungen beruhen, konnten bereits eindrucksvolle Ergebnisse erzielt werden<sup>[2]</sup>. Bislang wurden bistabile Moleküle hauptsächlich UV/VIS-spektroskopisch detektiert (Photochromismus)<sup>[1,2]</sup>, obwohl die Detektion der Veränderungen anderer Moleküleigenschaften wie Brechungsindex<sup>[3]</sup> und Leitfähigkeit<sup>[4]</sup> ebenfalls aussagekräftig ist.

[\*] Prof. Dr. B. L. Feringa, Dr. W. F. Jäger, Dr. J. C. de Jong, Dr. B. de Lange, Drs. N. P. M. Huck, Drs. A. Meetsma  
Department of Organic and Molecular Inorganic Chemistry  
Groningen Centre for Catalysis and Synthesis  
University of Groningen  
Nyenborgh 4, NL-9747 AG Groningen (Niederlande)  
Telefax: Int. + 50/634296

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Technology Foundation (STW) und der Dutch Foundation for Scientific Research (NWO) gefördert und in Zusammenarbeit mit den Philips Research Laboratories (Niederlande) durchgeführt.