

bevorzugt. Neben der Röntgenstrukturanalyse hat sich jedoch im vergangenen Jahrzehnt eine andere physikalische Methode, die kernmagnetische Resonanzspektroskopie, als außerordentlich nützlich zur Konformationsbestimmung bei gelösten Stoffen erwiesen. In zahlreichen Fällen konnten äußerst detaillierte Konformationsanalysen durchgeführt werden. Ein einfaches Beispiel, das große Folgen für die Kohlenhydratchemiker hatte, ist die Arbeit von Lemieux und seinen Kollegen [48].

Bei einer Enzymreaktion reagiert ein großes Molekül – das Enzym – mit einem relativ kleinen Partner, dem Substrat. Um die Wirkungsweise eines Enzyms vollständig zu verstehen, muß man die Konformationen des Substrats und des Enzyms sowie die Reaktivität der funktionellen Gruppen kennen. Wir sind

[48] R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein u. W. G. Schneider, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6098 (1958).

heutzutage so weit, daß wir für die meisten Substrate die in einer bestimmten Reaktion bevorzugte Konformation beschreiben können. Die Konformationen von Steroid-Substraten wird man schon in sehr naher Zukunft sehr genau bestimmen können, und dieses Wissen muß zu wichtigen Konsequenzen in der Biologie führen.

Daß vor kurzem zwei ausgezeichnete Monographien über die Konformationsanalyse erschienen sind [41, 49], die unser gegenwärtiges Wissen über dieses Gebiet zusammenfassen, ist ein Beweis, daß die Konformationsanalyse inzwischen mündig geworden ist. Im Rückblick ist es interessant, festzustellen, wie eine Hypothese als Samenkorn sich zu einem Baum des Wissens entwickelt hat.

Eingegangen am 25. Februar 1970 [A 789]
Übersetzt von Dr. Henning Hopf, Karlsruhe

[49] M. Hanack: Conformation Theory. Academic Press, New York 1965.

ZUSCHRIFTEN

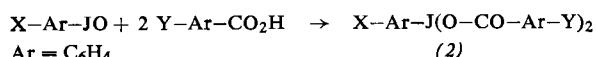
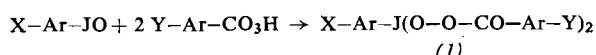
Synthese und Reaktionen substituierter (Dibenzoyldioxyjod)benzole, einer neuen Klasse organischer Oxidantien^[**]

Von Božo Plesničar und Glen A. Russell^[*]

Durch Reaktion von Jodosylbenzolen mit substituierten Perbenzoësäuren in Chloroform/Methanol (8:1) bei 0 °C bilden sich die sehr reaktiven (Dibenzoyldioxyjod)benzole (1) mit dreiwertigem Jod.

Die Verbindungen (1) sind farblose oder gelbe amorphe Substanzen, die bei 80–120 °C detonieren und die schon bei Raumtemperatur im festen Zustand zu Selbstentzündung und zum Detonieren neigen. 1 mol (1) setzt mit Jodidionen 3 mol Jod frei.

In der Tabelle sind die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen (1) und der entsprechenden sauerstoffärmeren (Dibenzoyloxyjod)benzole (2) [erhalten aus Jodosylbenzolen und Benzoësäuren in Chloroform/Methanol (5:1)] zusammengestellt.

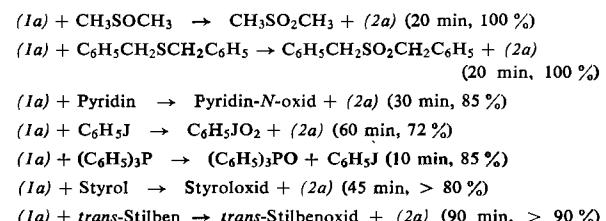


X	Y	Ausb. (%)	Fp (°C)	ν_{CO} (cm ⁻¹) [a]	Akt. Sauerstoff (%) ber.	gef. [b]	
(1a)	H	m-Cl	70	93 (Zers.)	1744st, 1725st	8.77	8.7
(2a)	H	m-Cl	60	136–137	1650st, 1630s	3.10	3.2
(1a)	H	p-NO ₂	70	115 (Zers.)	1749st, 1729st	8.44	8.4
(2a)	H	p-NO ₂	63	211–212 [c]	1651	2.98	2.8
(1a)	p-Cl	m-Cl	83	78 (Zers.)	1735st, 1720st	8.25	8.1
(2a)	p-Cl	m-Cl	58	164–165	1655st, 1630s	2.91	2.8
(1a)	p-Cl	p-NO ₂	70	103 (Zers.)	1747st, 1726st	7.94	8.0
(2a)	p-Cl	p-NO ₂	49	213–214	1665s, 1642st	2.80	2.7
(1a)	o-CH ₃	p-NO ₂	79	98 (Zers.)	1740	8.24	8.3

[a] In Nujol. [b] Jodometrisch bestimmt. [c] Fp = 209 °C [1].

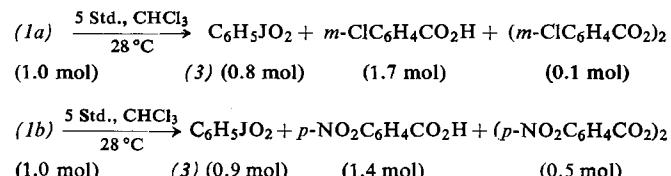
Zu unserer Überraschung ließen sich die (Dibenzoyldioxyjod)benzole (1) isolieren. Sie sind wirkungsvollere Oxidantien als die Peroxysäuren. Darüber hinaus scheinen sie an Substrate wie Sulfide oder Jodbenzole zwei Sauerstoffatome

zu übertragen (Schema 1). (1) geht dabei in (2) über; Ausnahmen sind die Oxidation des Jodidions (s.o.) und des Triphenylphosphins, bei der Jodbenzol entsteht. Dibenzylsulfid und Jodbenzol werden selbst bei großem Substratüberschluß zum Sulfon bzw. zu Jodylbenzol oxidiert. Die Reaktionen wurden NMR-spektroskopisch verfolgt.



Schema 1. Reaktionen von [Bis(m-chlorbenzoyldioxyjod)benzol (1a) bei 28 °C in CH₂Cl₂, 20 % Überschuß an (1a) [unter der Annahme berechnet, daß (1a) zwei aktive Sauerstoffatome enthält].

Die schlechte Löslichkeit der (Dibenzoyldioxyjod)benzole (1) erschwerte die Untersuchung der Zersetzung in homogener Phase. 0.02 M Lösungen von (1a) oder (1b) in Dichlormethan/Chloroform lieferten nach einigen Stunden bei Raumtemperatur Jodylbenzol (3), das Diaroylperoxid und die Arenkarbonsäure. In Chloroform verlief die Zersetzung schneller als in Dichlormethan; das Biphenyl oder Kohlenstoffdioxid wurden nicht entdeckt. Dies legt nahe, daß die (Dibenzoyldioxyjod)benzole (1) sich ausgezeichnet zum Abfangen von Aroyloxy-Radikalen eignen. Die Hydrolyse der Verbindungen (1) durch Feuchtigkeitsspuren kann zwar zu Komplikationen führen [2], doch halten wir eine homolytische Zersetzung für den wahrscheinlichsten Weg.



Allgemeine Arbeitsvorschrift für (Dibenzoyldioxyjod)benzole (1)

Die substituierte Perbenzoësäure (15 mmol) löst man bei 0–5 °C in 100 ml Chloroform/Methanol (8:1) und setzt unter Röhren Jodosylbenzol (5 mmol) zu. Nach 15 min Röhren

wird das Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer zum größten Teil entfernt. Der Rückstand wird zweimal mit zusammen 20 ml 5-proz. NaHCO₃-Lösung und einmal mit Äther gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Das Rohprodukt enthielt laut IR-Spektrum 98–99 % (1). Zur Reinigung wurde es in Dichlormethan gelöst und die Lösung schnell filtriert, um Spuren Jodosylbenzol und/oder Jodylbenzol zu entfernen. Das Lösungsmittel wurde schnell verdampft und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Warnung: Alle (Dibenzoyldioxyjod)benzole (1) sind im trockenen Zustand explosiv; sie sollten weder mit Metallspateln berührt noch erhitzt werden.

Eingegangen am 27. Juli 1970 [Z 255]

[*] Dr. B. Plesničar
Oddelek za Kemijo, Univerza v Ljubljani,
Murnikova 6, Ljubljana (Jugoslawien)

Prof. Dr. G. A. Russell
Department of Chemistry, Iowa State University
Ames, Iowa 50010 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.

[1] R. Bell u. K. J. Morgan, J. Chem. Soc. 1960, 1209.

[2] D. H. Hey, J. M. Stirling u. G. H. Williams, J. Chem. Soc. 1956, 1475.

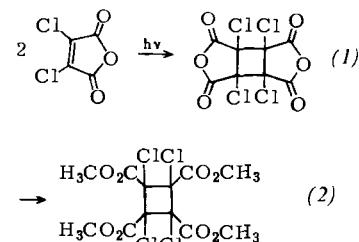
[1,2,3,4-Tetrakis(methoxycarbonyl)cyclobutadien]-tetracarbonylmolybdän[**]

Von H. D. Scharf und K. R. Stahlke [*]

Vor einiger Zeit beschrieben wir die photochemische (2 + 2)-Cyclodimerisierung von Dichlor- und Dibrommaleinsäureimiden in Dioxan^[1]. Unter den dabei angewandten Konzentrationen (0.2 M Lösungen) treten bei den entsprechenden Maleinsäureanhydriden keine Dimerisierungsprodukte auf.

Wir fanden nun, daß eine konzentrierte Lösung von Dichlormaleinsäureanhydrid in Aceton (optimale Konzentration 2.5–3 mol/l) bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda > 290$ nm^[2] bei Raumtemperatur ein dimeres Dichlormaleinsäureanhydrid (1) ergibt, Fp = 280 °C (Dioxan)^[3]; IR-Spektrum: $\tilde{\nu} = 1800$ (C=O), 1880 (C=O), 785 cm⁻¹ (C—Cl).

Da die Reaktion durch Triplet-Quencher nicht gelöscht wird und nur ein Isomeres von (1) entsteht, nehmen wir an, daß es sich um eine Singulett-Reaktion handelt. Wegen der sehr kleinen Lebensdauer singulettangeregter Moleküle ist es verständlich, daß die Dimerisation nur in konzentrierten Lösungen zu beobachten ist.

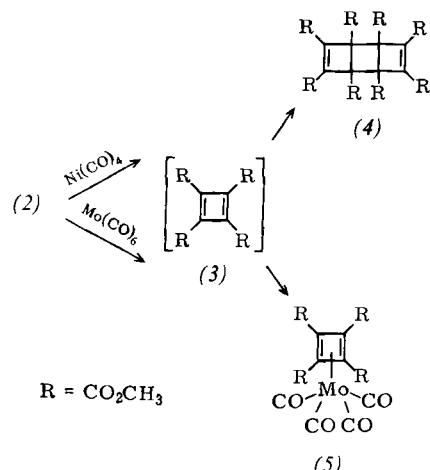


Aus (1) läßt sich mit Diazomethan der Tetramethylester (2) herstellen, Fp = 106 °C (Methanol); IR-Spektrum: $\tilde{\nu} = 2840$ (Methyl-Streckschwingung), 1750 (C=O), 1250 (C—O—C), 710 cm⁻¹ (C—Cl); ¹H-NMR-Spektrum: $\tau = 6.15$ (s)^[4].

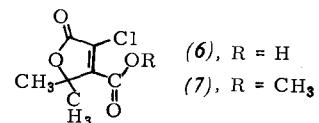
Es war interessant, den Einfluß elektronegativer Substituenten^[5], hier der Estergruppierung, auf die Stabilität des Cyclobutadien-Systems zu untersuchen. Bei der Enthalogenierung von (2) mit Ni(CO)₄ konnten wir nur den Tricyclus (4) erhalten, Fp = 158 °C (Methanol); IR-Spek-

trum: $\tilde{\nu} = 1730$ (C=O), 1630 cm⁻¹ (C=C); ¹H-NMR-Spektrum: $\tau = 6.14$ (12 H/s), 6.30 (12 H/s).

Bei der Enthalogenierung von (2) mit Mo(CO)₆ gelingt es, das Tetrakis(methoxycarbonyl)cyclobutadien (3) in geringen Mengen als Tetracarbonylmolybdän-Komplex (5) abzufangen. Die leuchtend roten, quadratischen Kristalle schmelzen bei 180–182 °C (Methanol); IR-Spektrum: $\tilde{\nu} = 1910$ und 1990 cm⁻¹ (symmetrische und antisymmetrische CO-Schwingung)^[6]; ¹H-NMR-Spektrum: $\tau = 6.5$ (s).



Dem bei längerer Bestrahlung von Dichlormaleinsäureanhydrid auftretenden Nebenprodukt (6), Fp = 104–105 °C (CCl₄), ordnen wir aufgrund der Spektren^[7] die Struktur der α -Chlordehydroterebinsäure zu. Die Säure (6) läßt sich mit Diazomethan zu (7) verestern. Die Bildung von (6) erinnert an die unter ähnlichen Bedingungen ablaufende Synthese der Terebinsäure aus Isopropanol und Maleinsäure^[8].



1,2,3,4-Tetrachlorcyclobutan-tetracarbonylsäuredianhydrid (1)

52 g mehrfach sublimiertes Dichlormaleinsäureanhydrid in 100 ml wasserfreiem Aceton werden drei Tage bestrahlt^[2]; danach wird das Dimere (1) abfiltriert und aus wasserfreiem Dioxan umkristallisiert. Durch 200-stündiges Bestrahen des Filtrats läßt sich die Ausbeute auf insgesamt 6 g (12 %) steigern. Die Ausbeute hängt von der Sauberkeit des Dichlormaleinsäureanhydrids ab.

Eingegangen am 31. Juli 1970 [Z 265]

[*] Prof. Dr. H. D. Scharf und Dipl.-Chem. K. R. Stahlke
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] H. D. Scharf u. F. Korte, Chem. Ber. 98, 764 (1965).

[2] Hg-Hochdruckbrenner HPK 125 Philips, Pyrexfilter.

[3] Die Elementaranalysen der Verbindungen (1)–(7) sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen.

[4] Varian-A 60-Kernresonanzgerät, Lösungsmittel CCl₄ oder CDCl₃, TMS interner Standard.

[5] Siehe auch R. Criegee u. R. Huber, Chem. Ber. 103, 1862 (1970).

[6] R. A. Friedel u. J. Wender, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3951 (1955).

[7] Beide Substanzen ergeben im Massenspektrum als Basismasse M—CO. Wir danken Herrn Dr. A. W. Fehlhaber, Bonn, für die Aufnahme der Massenspektren.

[8] G. O. Schenk u. G. Koltzenburg, Angew. Chem. 69, 177 (1957).