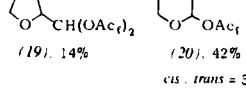
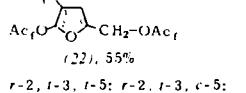


selektiv α,β -Oxidation unter Bildung von α,β -Bis(trifluoracetoxyl)-Derivaten vom Typ (5) eintritt. Bleitetraacetat reagiert nur mit sekundären Ethern^[2] unter α,β -Oxidation.

Tabelle 1. Oxidation von Alkanen und Ethern mit Iod-tris(trifluoracetat) (1) bei Raumtemperatur.

Alkan oder Ether	Zeit, Lösungsmittel	Produkte [a] und Ausbeuten [b]
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	14 d (7)	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OAc}_f}{\underset{\text{OAc}_f}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (8), 11% $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OAc}_f}{\underset{\text{OAc}_f}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ (9), 26% <i>meso, racem</i> = 44 : 56
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OAc}_f}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1 h (11)	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OAc}_f}{\underset{\text{OAc}_f}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (10), 3%
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OAc}_f}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1 h CH_2Cl_2 (11)	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OAc}_f}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (12), < 1% $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OAc}_f}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (13), 60%
Norbornan	2d CH_2Cl_2	2-Norbornyltrifluoracetat, 68% <i>exo: endo</i> = 99.9 : 0.1
	10 min Pentan	 (15), 73%
Adamantan	30 min Pentan	1-Adamantyltrifluoracetat, 95%
	10 min Pentan	 (17), 64% <i>cis, trans</i> = 12 : 88
	10 min Pentan	 (19), 14% (20), 42% <i>cis, trans</i> = 50 : 50
	10 min Pentan	 (22), 55% <i>r-2, t-3, t-5; r-2, t-3, c-5; r-2, t-3, t-5; r-2, c-3, c-5=</i> 32 : 49 : 11 : 8

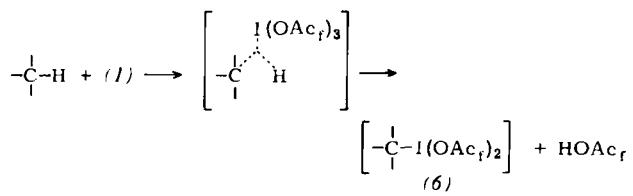
[a] Strukturen in Einklang mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

[b] Die Ausbeuten wurden z.T. durch Auswiegen (bei einheitlichen Fraktionen), z.T. durch quantitative Gaschromatographie unter Heranziehung authentischer Proben (bei Mischfraktionen) bestimmt und beziehen sich auf (1) und dessen Reduktion zu Iod.

Die Geschwindigkeit, mit der Alkane (und andere Verbindungen) oxidiert werden, steigt mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten am Iod, wie u.a. Versuche mit Cyclohexan zeigen: Jodtriacetat^[3] reagiert damit überhaupt nicht, Jod-tris(trifluoracetat) (1) in etwa drei Tagen und Jod-tris(trifluormethansulfonat)^[4] momentan.

Die Reaktionen werden vermutlich durch einen elektrophilen Angriff auf die C—H-Bindung eingeleitet, deren σ -Basizität vielfach belegt ist^[5]. Ob hierbei (1), $\text{I}(\text{OAc}_f)_2$ oder gar IOAc_f angreift, ist unklar.

Derivate von (Dihydroxyiod)alkanen, z.B. (6), sind instabil (es sei denn, die Alkylgruppe ist perfluoriert^[6]) und erleiden eine 1,1-Eliminierung zu Alkylenbis(trifluoracetaten), z.B. (2), oder eine 1,2-Eliminierung, wobei ein Alken entsteht, das stereoselektiv zu Alkylenbis(trifluoracetaten), z.B. (3), oxidiert wird^[1].



Für einen Verlauf der Reaktion über Bis(trifluoracetoxy)iodalkane (6) spricht die Beobachtung, daß 2-Iodbutan mit (1) die gleichen Produkte wie Butan ergibt.

Eingegangen am 8. April 1976.
in gekürzter Form am 26. April 1976 [Z 458]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 14353-86-7 / (2): 1549-45-7 / *cis*-(3): 41049-51-8 / *trans*-(3): 27088-69-3 / (4): 60-29-7 / (5): 59368-01-3 / (7): 106-97-8 / (8): 1536-78-3 / *meso*-(9): 41049-49-4 / *racem*-(9): 41049-50-7 / (10): 59368-02-4 / (11): 75-28-5 / (12): 400-52-2 / (13): 41049-48-3 / (14): 2825-83-4 / (15): 59368-03-5 / (16): 110-00-9 / *cis*-(17): 59368-04-6 / *trans*-(17): 59368-05-7 / (18): 142-68-7 / (19): 59368-06-8 / *cis*-(20): 59368-07-9 / *trans*-(20): 59368-08-0 / Norbornan: 279-23-2 / exo-2-Norbornyltrifluoracetat: 31024-13-2 / endo-2-Norbornyltrifluoracetat: 31076-61-6 / Adamantan: 281-23-2 / 1-Adamantyltrifluoracetat: 58652-54-3.

[1] J. Buddrus, Angew. Chem. 85, 175 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 163 (1973).

[2] Zusammenfassungen: a) R. Criegee in K. B. Wiberg: Oxidation in Organic Chemistry, Part A. Academic Press, New York 1965, S. 319; b) D. G. Lee in R. L. Augustine: Oxidation. Band 1. Marcel Dekker, New York 1969, S. 56.

[3] Darstellung: N. Fouqué, Chem.-Ztg. 38, 680 (1914).

[4] Darstellung: M. Schmeisser, P. Sartori u. B. Lippmeier, Z. Naturforsch. 28b, 573 (1973).

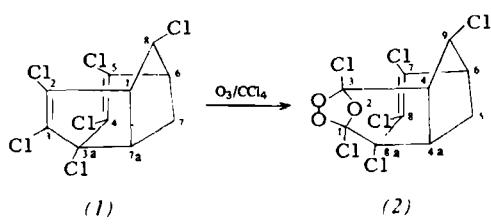
[5] Zusammenfassung: G. A. Olah, Angew. Chem. 85, 183 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 173 (1973).

[6] V. V. Lyalin, V. V. Orda, L. A. Alekseeva u. L. M. Yagupolskii, Zh. Org. Khim. 6, 329 (1970); 8, 1019 (1972).

Ozonolyse von 2,3,3a,4,5,8-Hexachlor-3a,6,7,7a-tetrahydro-1,6-methano-1H-inden: Isolierung eines stabilen Ozonids mit 3,5-Dichlor-1,2,4-trioxolanstruktur

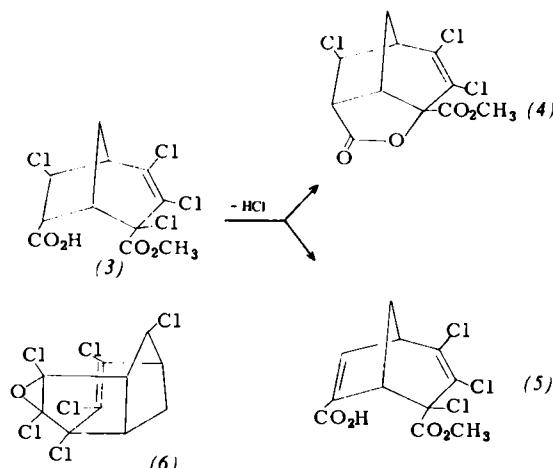
Von Siegmar Gäß, Siegfried Nitz, Harun Parlar und Friedhelm Korte^[*]

Während stabile monomere Ozonide (1,2,4-Trioxolane) in großer Zahl bekannt sind^[1], gab es bisher noch keine definierten Additionsverbindungen aus Ozon und chlorierten Olefinen^[2]. Durch Umsetzung von 2,3,3a,4,5,8-Hexachlor-3a,6,7,7a-tetrahydro-1,6-methano-1H-inden (1)^[3] mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff konnten wir nun eine Verbindung mit 3,5-Dichlor-1,2,4-trioxolanstruktur isolieren.



[*] Dr. S. Gäß, Dr. S. Nitz, Dr. H. Parlar und Prof. Dr. F. Korte
Institut für Ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH München
8051 Attaching
und
Technische Universität München, Lehrstuhl für Ökologische Chemie,
Institut für Chemie, Weihenstephan

Das farblose 1,3,7,8,8a,9-Hexachlor-4a,5,6,8a-tetrahydro-1,3-epidioxy-4,6-methanoisochroman (2), $F_p = 100\text{--}101^\circ\text{C}$, ist bei Raumtemperatur beständig. Erst unter Einwirkung von Feuchtigkeit tritt langsame Zersetzung ein. Durch reduktive Öffnung mit KI in Methanol erhält man den Monomethylester (3). Die Strukturzuordnung von (2) beruht auf den spektroskopischen Daten und auf der Strukturanalyse von (3) und dessen Dehydrohalogenierungsprodukten (4) und (5)^[4].



Daß Verbindung (2) kein Primärozonid ist, ergibt sich aus den ^{13}C -NMR-Daten des Epoxids (6)^[5].

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 1 g (1) in 100 ml CCl_4 wird bei Raumtemperatur bis zur Blaufärbung ozonisiert. Nach 2 h wird überschüssiges Ozon mit N_2 vertrieben und das Lösungsmittel abgezogen. Der ölige Rückstand wird durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Petrolether) gereinigt und aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 0.85 g (75 %) (2).

Eingegangen am 20. April 1976 [Z 460]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 56641-38-4 / (2): 59473-46-0 / Ozon: 10028-15-6.

- [1] R. Criegee, Angew. Chem. 87, 765 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 745 (1975); zit. Lit.
- [2] K. Griesbaum u. J. Brüggemann, Chem. Ber. 105, 3638 (1972); K. Griesbaum u. P. Hofmann, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [3] Brit. Pat. 940679 (1964), Velsicol Chemical Corp.; Chem. Abstr. 60, 9167f (1964); S. Gäß, H. Parlar, W. P. Cochran, H. G. Fitzky, D. Wendisch u. F. Korte, Liebigs Ann. Chem. 1976, 1.
- [4] Bei der Reaktion von (2) mit KI in CH_3OH entstehen (3) und (4) im Verhältnis 1:1.5. Verbindung (3) wird durch Chromatographie an Kieselgel quantitativ in (4) überführt. Durch Erwärmen einer acetonischen Lösung von (3) auf ca. 50°C wird ausschließlich Verbindung (5) gebildet.
- [5] Verbindung (6) wird durch Umsetzung von (1) mit CrO_3 in Eisessig hergestellt.

4,6-Diphenyl-thieno[3,4-*d*][1,3]dioxol-2-on-5,5-dioxid, ein neuartiges Aktivierungsmittel für Peptidsynthesen^[**]

Von Oswald Hollitzer, Alfred Seewald und Wolfgang Steglich^[*]
Das durch Umsetzung des Sulfons (1)^[1] mit Phosgen/Pyridin leicht zugängliche 4,6-Diphenyl-thieno[3,4-*d*][1,3]dioxol-2-

[*] Dr. O. Hollitzer, Dipl.-Chem. A. Seewald und Prof. Dr. W. Steglich
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

[**] Diese Arbeit wurde durch das ERP-Sondervermögen unterstützt.

on-5,5-dioxid (2) ist als doppelt aktivierter cyclischer Kohlensäureester [IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1895\text{ cm}^{-1}$] von präparativem Interesse.

Wie wir fanden, reagiert (2) mit Carbonsäuren und Pyridin in wasserfreien, aprotischen Lösungsmitteln glatt zu den Estern (3) (Tabelle 1), die als gemischte Anhydride einer vinylogen Sulfonsäure [IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1780\text{--}1775$ und 1720 cm^{-1}] ausgezeichnete Acylüberträger sind. Einfache Ester (3) können auch direkt aus (1) mit den üblichen Acylierungsmethoden hergestellt werden, jedoch ist (2) bei *N*-Acylaminosäuren wegen der hohen Ausbeuten und milden Reaktionsbedingungen vorzuziehen.

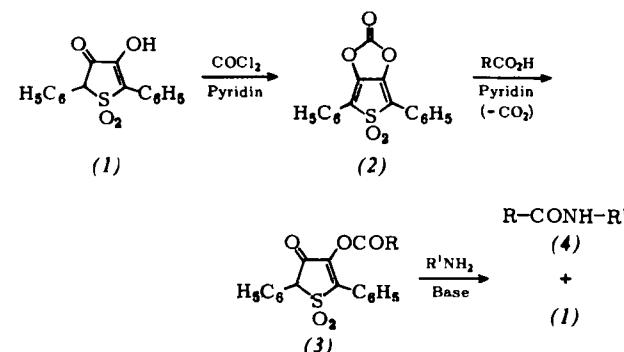


Tabelle 1. 4-Acyloxy-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxide (3)

Verb.	RCO	Ausb. [%] [b]	Methode [c]	F_p [°C] [d]	$[\alpha]_D^{20}$ [°] [d]
(3a)	$\text{H}_5\text{C}_2\text{CO}$	70	C	101–102	—
(3b)	$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}$	91	C	177–178	—
(3c)	Z-Val	95	A	161–163	43.5
		82	B		
(3d)	Z-Pro	99	A	104–106	54.3
(3e)	Boc-Pro	98	A	158–159	55.7
(3f)	Boc-Phe	96	A	170	39.0
(3g)	Boc-Met	91	A	193–194	37.4

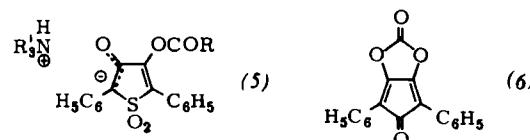
[a] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

[b] Rohausbeuten an spektroskopisch reinen Verbindungen.

[c] A: aus Carbonsäure, Pyridin und (2); B: aus Carbonsäure, (1) und Dicyclohexylcarbodiimid; C: aus Carbonsäurechlorid, (1) und Pyridin.

[d] Werte für die umkristallisierten analysenreinen Verbindungen. (3c)–(3g) liegen als Diastereoisomerengemische vor. $[\alpha]_D = c = 1$ in Dichlormethan.

Die aktivierten Ester (3) sind gut kristallisierende, haltbare Verbindungen, die mit Aminen in Gegenwart von 1 mol Pyridin oder Triethylamin rasch Amide (4) liefern. Der Basenzusatz verhindert eine Verlangsamung der Reaktion durch das freigesetzte saure Sulfon (1)^[2]. Besonders vorteilhaft ist, daß die Ester (3) bei Zugabe der Aminkomponente orangefarbene Anionen (5) bilden^[3], deren Verschwinden unter Farbwechsel nach Hellgelb das Ende der Umsetzung anzeigen. Das neben dem Amid (4) entstehende Sulfon (1) ist durch Ausschütteln mit wäßrigem Hydrogencarbonat leicht zu entfernen^[4]. Die Aktivierung mit (2) und die Amidkopplung zu (4) können auch ohne Isolierung der aktivierten Ester (3) als Eintopfreaktion durchgeführt werden.



Wie Tabelle 2 zeigt, entstehen auch sterisch anspruchsvollere Dipeptidderivate (4) innerhalb weniger min in nahezu quantitativen Ausbeuten. Die Produkte wurden ohne Umkristallisa-