

Abb. 1. ΔH -Bestimmung der Cl^- -Isotopenaustauschreaktion aus der Temperaturabhängigkeit des K_e -Werts.

scherharz oder auf die Festionen des Austauschers zurückzuführen. Solche Isotopenaustausch-Gleichgewichte können daher vielleicht als Indikatoren für Ionenstrukturänderungen geringer Energie dienen.

Bisher wurden nur bei zwei Isotopenpaaren von Kationen in Systemen mit einem stark sauren Kationenaustauscher Reaktionsenthalpien für die unseren Versuchen analogen Isotopenaustauschreaktionen bestimmt. So hat Glaeckauf^[2] aus den experimentellen Ergebnissen von Betts et al.^[3] für $^{22}\text{Na}/^{24}\text{Na}$ den Wert $\Delta H(5.5\text{--}25^\circ\text{C}) = -0.41 \text{ cal/mol}$ und Lee^[4] für $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ den Wert $\Delta H(3\text{--}59^\circ\text{C}) = -2.26 \text{ cal/mol}$ erhalten. In beiden Fällen wurden auch negative ΔS -Werte errechnet. Da die thermodynamischen Daten für das $^{22}\text{Na}/^{24}\text{Na}$ -Paar aus nur zwei Meßpunkten ermittelt wurden, können eigentlich nur die Werte für die Lithiumisotope (vier Meßpunkte) mit unseren Ergebnissen verglichen werden: Bei Li^+ findet man im Gegensatz zu Cl^- keine Änderung des ΔH -Werts im untersuchten Temperaturbereich. Die Enthalpie für die Isotopenaustauschreaktion des Chlorids von $\Delta H(0\text{--}10^\circ\text{C}) = -1.3 \text{ cal/mol}$ stimmt größtenteils mit der des Lithiums überein; der Unterschied röhrt wahrscheinlich von der kleineren Differenz der Ionenradien bei den Chloroisotopen^[5] her.

Eingegangen am 28. Mai,
ergänzt am 18. November 1976 [Z 617]

- [1] K. G. Heumann, R. Hoffmann, Angew. Chem. 88, 54 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 55 (1976).
- [2] E. Glaeckauf, Trans. Faraday Soc. 54, 1203 (1958).
- [3] R. H. Betts, W. E. Harris, M. D. Stevenson, Can. J. Chem. 34, 65 (1956).
- [4] D. A. Lee, J. Phys. Chem. 64, 187 (1960).
- [5] D. N. Knyazev, Russ. J. Phys. Chem. 35, 298 (1961).

Schwere Detonation bei der Herstellung von tert-Butyloxycarbonyl-azid (Boc-Azid)

Von Peter Feyen^[*]

Tert-Butyloxycarbonyl-azid (Boc-Azid) wird als Reagens zum Schutz von Aminogruppen häufig verwendet. Bei seiner

[*] Dr. P. Feyen
Chemisch-wissenschaftliches Laboratorium Pharma
Forschungszentrum Aprath der Bayer AG
D-5600 Wuppertal-Elberfeld

Herstellung ereignete sich kürzlich eine Detonation, bei der glücklicherweise nur Sachschaden entstand.

Boc-Azid wurde durch Umsetzung von *t*-C₄H₉OCO-NH-NH₂ mit HNO₂ in Ether nach^[1] hergestellt. Der Ether wurde bei einer Wasserbadtemperatur von 50 °C bei Normaldruck über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Als etwa die halbe Ethermenge abdestilliert war, also vor der eigentlichen Destillation des Produktes, die normalerweise bei 73 bis 74 °C/70 mm Hg und bei einer Wasserbadtemperatur von 90 bis 95 °C erfolgt, trat eine Detonation ein.

Nach^[1] können Schwermetallazide für die Detonation verantwortlich sein, nicht Boc-Azid selbst. Wie diese entstehen konnten, bleibt fraglich, da alle verwendeten Chemikalien und der Ether nach Angaben der Hersteller Analysen- bzw. DAB-7-Qualität aufwiesen.

Eine Differenzthermoanalyse^[2] des reinen Boc-Azids ergab, daß eine dreistündige Temperierung in einem geschlossenen Glasbehälter bei 80 und 90 °C praktisch keine Zersetzung verursacht. Nach 3 h bei 100 °C war die Zersetzung zu 50 % abgelaufen, nach 3 h bei 110 °C war sie fast vollständig. Die Zersetzungswärme beträgt 46 kcal/mol. Bei einer Heizgeschwindigkeit von 5 °C/min liegt das Zersetzungsmaximum bei 138 °C.

Destillation von Boc-Azid in Ether, der 0.1 Vol.-% Peroxid oder Cu-Ionen enthielt, brachten keine vorzeitige Detonation^[3].

Angesichts dieses Vorfalls und der Tatsache, daß die Fa. Aldrich die Produktion von Boc-Azid eingestellt hat^[4], wird dringend empfohlen, andere Reagentien^[5] zur Einführung der *tert*-Butyloxycarbonyl-Schutzgruppe zu verwenden.

Eingegangen am 7. Januar 1977 [Z 644]

- [1] L. A. Carpinio et al., Org. Synth. 44, 15 (1964); Coll. Vol. V, 157 (1973).
- [2] Untersuchung von Dr. G. Hentze, Ingenieurbereich AP Technische Physik, Bayer AG, Leverkusen.
- [3] Untersuchung von Dr. K. Schöller, ZA Materialprüfung, Bayer AG, Leverkusen.
- [4] H. C. Koppel, Chem. Eng. News 54 (39), 5 (1976).
- [5] T. Nagasawa et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 46, 1269 (1973); U. Ragnarsson, S. M. Karlsson, B. E. Sandberg, L.-E. Sarsson, Org. Synth. 53, 25 (1973); E. Schnabel, H. Herzog, P. Hoffmann, E. Klauke, I. Ugi, Angew. Chem. 80, 396 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 380 (1968); E. Guibe-Jampel et al., Synth. Commun. 3 (2), 111 (1973); G. Bram, Tetrahedron Lett. 1973, 469; Jap. Pat. 4862702 (4. Dez. 1971), Sankyo Co. Ltd.; M. Itoh, D. Hagiwara, T. Hamura, Tetrahedron Lett. 1973, 4393; D. S. Tarbell, Y. Yamamoto, B. M. Pope, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 69, 730 (1972).

Synthese und absolute Konfiguration der enantiomeren reinen D_3 -Trishomocubane (Pentacyclo[6.3.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecan) und Trishomocubanone^[**]

Von Günter Helmchen und Gerhard Staiger^[*]

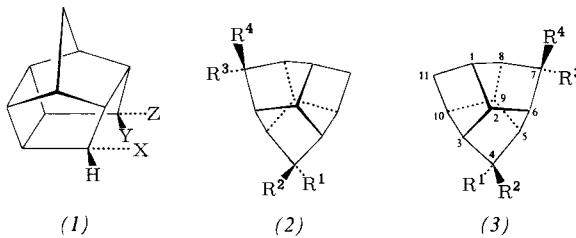
Starren chiralen Kohlenwasserstoffen und Ketone kommen als Testfälle für chiroptische Theorien besonderes Interesse zu. Unter ihnen zeichnen sich die enantiomeren Trishomocubane (*2f*) und (*3f*) dadurch aus, daß sie offenbar die kleinsten stabilen organischen Moleküle der Punktsymmetriegruppe D_3 ^[1] sind.

Während racemisches Trishomocuban über die Umlagerung der Alkohole (*1a*) und (*1b*) mit Iodwasserstoffsäure zu stereoisomeren 4,7-Diodotrishomocubanen und deren Reduktion mit Zink sehr leicht zugänglich ist, bieten sich für seine zur

[*] Dr. G. Helmchen, cand. chem. G. Staiger
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

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

Enantiomerentrennung geeignet erscheinenden Derivate nur relativ langwierige Synthesen an^[2]. Wir fanden nun, daß bei der erstgenannten Umsetzung intermediiär in guter Ausbeute 4-Hydroxy-7-iod-trishomocubane entstehen und diese leicht in die Enantiomere getrennt werden können. Strukturen und Eigenschaften der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt^[3].



(a): X = Y = OH, Z = H

(b): X = Z = OH, Y = H

(c): X, Y = O, Z = H

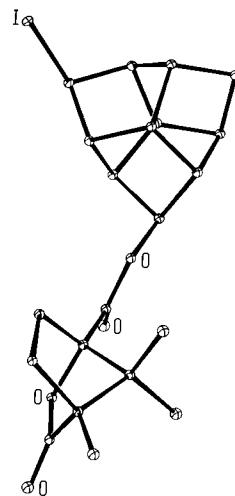


Abb. 1. Molekülstruktur des Esters (2c).

Ester (2c) erhaltenes (–)-(2a) wurde mit (S)-2-Phenylbutyrylchlorid zu (2g) verestert. Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃)

Tabelle 1. Konfiguration und physikalische Eigenschaften von Trishomocuban-Derivaten (2) und (3).

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	abs. Konfi-guration [a] von (2)	Fp [°C] (2, 3)	(2)	(3)	[α] _D ²⁰ [b]
(a)	H	OH	H	3S,4R,7S	132	116	– 65.4°	(c=2, Ethanol)
(b)	H	OH	I	94				
(c)	H	OCOR ⁵ [c]	H	3S,4R,7S		162	138	– 21.8° 20.4° (c=2, Aceton)
(d)	H	OH	H	3S		166	– 147°	(c=2, Ethanol)
(e)	=O		H	3S		159	– 99.1°	(c=2, c-Hexan)
(f)	H	H	H	3S		149	– 164°	(c=1.3, c-Hexan)
(g)	H	OCOR ⁶ [d]	H	1	3S,4R,7S			

[a] Sämtliche Verbindungen besitzen außer den spezifizierten noch weitere Chiralitätszentren, deren Konfiguration logisch folgt.

[b] Aus Meßwerten bei 578 und 546 nm nach der Drude-Gleichung ermittelt.

[c] R⁵—COOH = (–)-Camphansäure.

[d] R⁶—COOH = (+)-(S)-2-Phenylbuttersäure.

Erhitzen eines Gemisches der Diole (1a) und (1b)^[2] mit konzentrierter Iodwasserstoffsäure auf 70°C (15 h) sowie chromatographische Trennung der Reaktionsprodukte ergibt (2, 3a) und (2, 3b) in 54 bzw. 13 % Ausbeute. Die – für (2, 3a) bewiesene (siehe unten) – Zuordnung der relativen Konfiguration beruht auf der Tatsache, daß diese Verbindungen unter gleichen Bedingungen auch aus dem cyclischen Ether (1c) unabhängig von der Reaktionszeit im konstanten Verhältnis 6.5:1 entstehen und (2, 3a) dabei nicht zu (2, 3b) isomerisiert.

Die vollständige Trennung der Enantiomere (2a) und (3a) gelingt durch Flüssigkeitschromatographie ihrer diastereomeren Ester (2c) und (3c) mit (–)-Camphansäure^[4] [Silicagel-Fertigsäulen, Petrolether/Ethylacetat (92:8), Trennfaktor: 1.1]. (2c) kann auch durch Kristallisation des Gemisches aus Ethylacetat in ca. 30 % Ausbeute rein erhalten werden. Wie die (–)-Camphansäure, die aus natürlichem (+)-Campher hergestellt wurde, waren (2c) und (3c) sowie ihre unten beschriebenen Folgeprodukte enantiomer rein. Reduktion von (2c) mit Zink/Eisessig sowie Hydrolyse des Produktes mit ethanolischer Kaliumhydroxid-Lösung ergibt (–)-4-Trishomocubanol (2d) und dieses durch Jones-Kiliani-Oxidation (–)-Trishomocubanon (2e) (jeweils 97 % Ausbeute). Durch Wolff-Kishner-Reduktion erhält man aus (2e) das leichtflüchtige, campherartig riechende (–)-Trishomocuban (2f) in 80 % Ausbeute. Die Verbindungen der enantiomeren Reihe wurden analog aus (3c) hergestellt.

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration wurde eine von uns kürzlich entwickelte, außerordentlich zuverlässige und einfache ¹H-NMR-Methode^[5] benutzt: Durch Hydrolyse des

dieser Verbindung zeigt ein Signal bei δ = 3.88 ppm für 7-H. Das entsprechende Signal des (R)-2-Phenylbutyrats tritt bei δ = 3.82 ppm auf, was dem Spektrum eines Gemisches der Ester (2g) und (3g) entnommen wurde. Aus diesen Daten folgt nach ^[5] eindeutig die (3S,4R,7S)-Konfiguration für (–)-(2a). Dieses Resultat wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse von (2c) bestätigt (vgl. Abb. 1)^[6].

Eingegangen am 30. November 1976 [Z 614]

[1] Übersicht: M. Farina, C. Morandi, Tetrahedron 30, 1819 (1974).

[2] Übersicht: C. W. Jefford, J. Chem. Educ. 53, 477 (1976).

[3] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und spektrale Daten. Die Absolutwerte der optischen Drehungen von Enantiomeren stimmten innerhalb der Meßgenauigkeit überein.

[4] H. Gerlach, Helv. Chim. Acta 51, 1587 (1968).

[5] G. Helmchen, Tetrahedron Lett. 1974, 1527.

[6] K. H. Jogun, J. J. Stezowski, noch unveröffentlicht.

Synthetische Hämopolymere zur reversiblen Anlagerung von molekularem Sauerstoff^[**]

Von Ernst Bayer und Gunter Holzbach^[*]

Professor Hans-Joachim Bielig zum 65. Geburtstag gewidmet

Myoglobin und Hämoglobin gehören zu den bestuntersuchten biologisch aktiven Proteinen. Obwohl die Struktur dieser

[*] Prof. Dr. E. Bayer, Dipl.-Biochem. G. Holzbach
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

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