

permethyliertem β -Cyclodextrin deutlich weniger. Sie stieg bei unseren Messungen nicht über 50 mN m^{-1} . Bei einer Detergenskonzentration von $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ kreuzen die Kurven, die die Oberflächenspannung in Gegenwart von Cyclodextrin beschreiben, die Gerade für reines Detergens. Dieses Verhalten weist darauf hin, daß Tri-*O*-methyl- β -cyclodextrin selbst die Oberflächenspannung erniedrigt. Um diese Annahme zu prüfen, wurde die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Cyclodextrinkonzentration gemessen (siehe Abb. 2). Es ergab sich tatsächlich ein, allerdings geringer, Einfluß des permethylierten β -Cyclodextrins auf die Oberflächenspannung.

Der von uns festgestellte Einfluß der Cyclodextrine auf Oberflächenspannung und *Cmc* von Detergentslösungen kann mit der Bildung von Einschlußverbindungen erklärt werden. Diese Interpretation wird durch die Beobachtung gestützt, daß die Stärke der Komplexe mit *n*-DM in der Reihenfolge α -> β -> γ -Cyclodextrin abnimmt, wohl deshalb, weil der aliphatische, etwa 5 Å weite Teil des Detergents am besten in das α -Cyclodextrin mit einem Innen-durchmesser von etwa 5 Å paßt. Wir haben versucht, die Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung unter Annahme eines 1:1-Komplexes aus den Meßdaten zu ermitteln. Da sich hierbei keine konsistenten Werte ergaben, müssen wir schließen, daß die Komplexbildung nicht dieser einfachen Bedingung gehorcht.

Die Komplexierung mit Cyclodextrinen stört offensichtlich die Aggregation von Detergentsmolekülen zu Micellen und verschiebt so die *Cmc* zu höheren Werten; außerdem werden amphiphile Moleküle von der Phasengrenze Luft/Wasser entfernt, wie der starke Anstieg der Oberflächenspannung zeigt. Die Zugabe von Cyclodextrinen zu Detergentslösungen ist daher günstig, wenn man Micellen zerstören oder die Oberflächenspannung erhöhen will, z. B. um Schaumbildung zu vermeiden. Die in diesem Beitrag beschriebenen Effekte sollten nicht nur bei den hier untersuchten Detergentien, die wir auch bei unserer Arbeit an Membranproteinen verwenden, auftreten, sondern auch bei anderen Detergentien, soweit sie Einschlußverbindungen mit Cyclodextrinen bilden können.

Eingegangen am 13. August 1987 [Z 2399]

- [1] J. Szejtli: *Cyclodextrins and their Inclusion Complexes*. Akadémiai Kiadó, Budapest 1982.
- [2] W. Saenger, *Angew. Chem.* 92 (1980) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 344.
- [3] J. L. Lach, W. A. Pauli, *J. Pharm. Sci.* 55 (1966) 32.
- [4] K. H. Frömming, J. Weyermann, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 305 (1972) 290.

Zur Bildung von Dioxiran aus Carbynyloxid**

Von Dieter Cremer*, Thomas Schmidt, Jürgen Gauss und T. P. Radhakrishnan

Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

Dioxiran **1** bietet sich als Sauerstoffüberträger für regio- und stereoselektive Epoxidierungen an^[1]. Spektroskopische Untersuchungen haben Belege dafür erbracht, daß **1** durch thermische oder photochemische Isomerisierung von Carbynyloxid **2** z. B. bei der Ozonolyse^[2,3] oder der

[*] Prof. Dr. D. Cremer, Dr. T. Schmidt, Dipl.-Chem. J. Gauss
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Dr. T. P. Radhakrishnan
Department of Chemistry, University of Texas
El Paso, TX (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

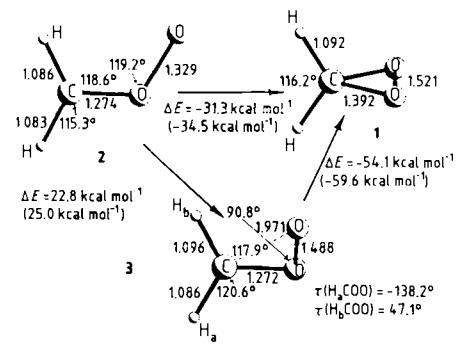
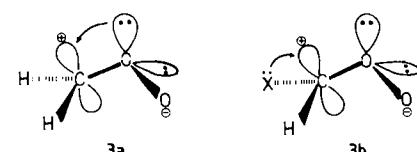


Abb. 1. Isomerisierung von Carbynyloxid **1** zu Dioxiran **2**. MP4(SDQ)/6-31G* Energien und -Geometrien für **1**–**3**; Abstände in Å. Die Werte in Klammern sind MP2/6-31G*-Ergebnisse [5].

Oxidation von Carbenen^[4] entstehen kann. Nach ab-initio-Rechnungen beträgt die Aktivierungsenergie für die Isomerisierung in der Gasphase 22.8 kcal mol⁻¹^[5]. Der Übergangszustand **3** (Abb. 1) dieser Reaktion ist **2** ähnlicher als **1**, was an den berechneten Geometrien, insbesondere dem großen Abstand zwischen C und dem terminalen O-Atom in **3**, deutlich wird (Abb. 1).

Die Rechnungen zeigen ferner, daß die Isomerisierung nicht durch Rotation um die CO-Bindung, sondern durch Pyramidalisierung am mittleren O-Atom eingeleitet wird. Dabei wird negative Ladung vom C- zum benachbarten O-Atom verschoben und die OO-Bindung infolge verstärkter Ladungsabstoßung geschwächt (Abb. 1). Der CO-Doppelbindungscharakter bleibt jedoch weitgehend erhalten, da Rückbindung zwischen dem Orbital eines einsamen Elektronenpaares am O-Atom und dem depopulierten 2p π -Orbital am C-Atom möglich ist (siehe **3a**)^[6].



Ein Substituent **X** mit π -Donoreigenschaften sollte demnach den Übergangszustand stabilisieren (siehe **3b**), während π -Aczeptoren einen geringen oder einen destabilisierenden Einfluß haben sollten. Diese Voraussagen bestätigen sich im Fall der Monofluorcarbynyoxide **4a** und **4b** (Abb. 2), deren Isomerisierung zu Monofluordioxiran **6** via **5a** bzw. **5b** nach ab-initio-Rechnungen Aktivierungsenergien von nur 8 bzw. 17 kcal mol⁻¹ benötigt^[7]. Die bei der Ozonolyse von Fluoralkenen beobachtete Bildung von Epoxiden^[8] kann wegen dieser Befunde als Folge einer verstärkten Bildung von Fluordioxiranen, die nicht umgesetztes Alken epoxidieren, erklärt werden.

Obgleich **1** 31.3 kcal mol⁻¹ stabiler ist als **2**, ist es unter normalen Bedingungen nicht zu beobachten^[2]. Ringspannung und die Abstoßung einsamer Elektronenpaare führen zu einer schwachen OO-Bindung ($R(OO)=1.521 \text{ \AA}$, Abb. 1), die leicht homolytisch oder, in Gegenwart von Lewis-Säuren, heterolytisch gespalten wird.

Die Spannungsenergie (SE) von **1** läßt sich über die homodesmotische Reaktion (a) mit Hilfe von ab-initio-Rech-



nungen zu 24.7 kcal mol⁻¹ abschätzen^[9]. Für die Komproportionierung von **1** und Cyclopropan **7** zu Oxiran **8** [Gl. (b)] berechnet man eine Reaktionsenergie ΔE von –38.2

kcal mol⁻¹^[9]. Geht man davon aus, daß dieses $\Delta E(b)$ durch die Differenz in den SE-Werten der dreigliedrigen



Ringe (SE(1)=24.7, SE(7)=27.5^[10], SE(8)=26.9 kcal mol⁻¹^[10]) und den Bindungsenergien (BE) von C–C-(80.0 kcal mol⁻¹), C–O- (78 kcal mol⁻¹^[11]) und O–O-Bindungen bestimmt wird, so läßt sich BE(O–O) zu 36 kcal mol⁻¹ ermitteln, einem Wert, der nahe der berechneten Dissoziationsenergie von 31 kcal mol⁻¹^[12] liegt. Bei der Isomerisierung entsteht 2 mit einem Energieüberschuß von 54 kcal mol⁻¹, der, wenn nicht durch Stoßdesaktivierung vermindert, zur OO-Bindungsspaltung und zum anschließenden Zerfall des Moleküls führt.

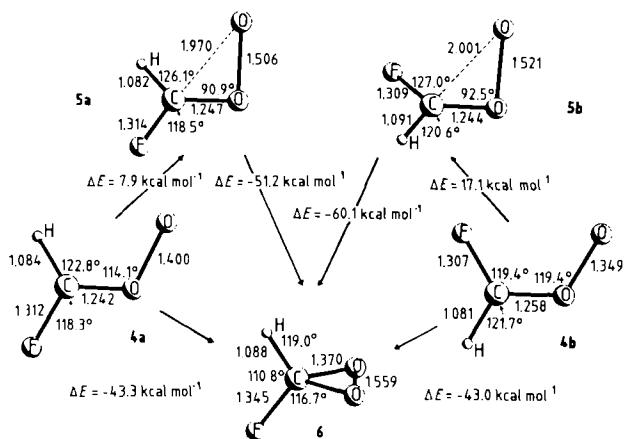
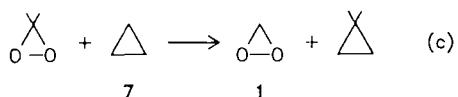


Abb. 2. Isomerisierung von Monofluorcarbonyloxid 4 zu Monofluordioxiran 6. MP2/6-31G*-Energien und -Geometrien für 4–6; Abstände in Å. Die Diederwinkel τ (FCOO) und τ (HCOO) wurden zu -143.0 bzw. 42.2° (5a) sowie 53.6 bzw. -137.3° (5b) berechnet.

Eine thermodynamische Stabilisierung von 1 wird durch geminale Methylgruppen erzielt. Sie läßt sich über die Reaktionsenergie $\Delta E(c)$ zu 21 kcal mol⁻¹ abschätzen^[13]. Ge-



minale Methylgruppen erhöhen auch die kinetische Stabilität von 1, indem sie durch sterische Wechselwirkung den CCC-Bindungswinkel auf einen Wert nahe 117° fixieren und dadurch eine Umhybridisierung am C-Atom bei der Spaltung der OO-Bindung erschweren. Dies erklärt die relativ große Stabilität von Dimethyldioxiran, das kürzlich durch Oxidation von Aceton mit KHSO_5 hergestellt wurde^[14]. Fluor als Substituent erhöht zwar ebenfalls die thermodynamische Stabilität von 1, verringert aber zugleich dessen kinetische Stabilität, wie die relativ lange OO-Bindung (1.56 Å) und die Verkleinerung des exocyclischen Winkels auf 110.8° zeigen. Intermediär gebildete Fluordioxirane sind daher wahrscheinlich stärkere Epoxidierungsmittel als Dialkyldioxirane.

Eingegangen am 5. Oktober 1987 [Z 2457]

CAS-Registry-Nummern:

1: 157-26-6 / 2: 78894-19-6 / 4a: 112897-49-1 / 6: 76694-11-6 / Dimethyldioxiran: 74087-85-7.

- [1] G. Cicala, R. Curci, M. Fiorentino, O. Laricchiuta, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2670; R. Jeyaraman, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2462; siehe auch H. Mimoun, *Angew. Chem.* 94 (1982) 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 734.
- [2] F. J. Lovas, R. D. Suenram, *Chem. Phys. Lett.* 51 (1977) 453; R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5117.
- [3] D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3619, 3627.
- [4] I. R. Dunkin, G. A. Bell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1213; O. Chapman, T. C. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1842; G. A. Ganzer, R. S. Sheridan, M. T. H. Liu, *ibid.* 108 (1986) 1517; W. Sander, *Angew. Chem.* 98 (1986) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 254.
- [5] Moller-Plesset-Rechnungen 4. Ordnung mit 6-31G*-Basis (MP4(SDQ)/6-31G*) ergaben folgende Energien: -189.12016 (1), -189.07021 (2), -189.03391 Hartree (3). Die MP4-Geometrien wurden unter Verwendung analytischer Gradienten berechnet: J. Gauss, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* 138 (1987) 131. – Bezuglich Moller-Plesset-Rechnungen 2. Ordnung mit 6-31G*-Basis (MP2/6-31G*) siehe D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7199. Da MP2-Rechnungen bei 2 Diradikalstrukturen mit ausgeglichenem π -System begünstigen, resultiert bei ihnen eine 2.2 kcal mol⁻¹ höhere Isomerisierungsbarriere als bei den zuverlässigeren MP4-Rechnungen. Dies kann bei der Korrektur von MP2-Rechnungen berücksichtigt werden.
- [6] Gleicher gilt für die Rotation um die CO-Bindung von Alkoxycarbenium-Ionen: D. Cremer, J. Gauss, R. F. Childs, C. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2435.
- [7] MP2/6-31G*-Rechnungen ergaben folgende Energien: -288.07412 (4a), -288.07462 (4b), -288.05798 (5a), -288.04385 (5b), -288.14818 Hartree (6). Die geschätzte MP4-Korrektur [5] für die Aktivierungsenergie beträgt -2.2 kcal mol⁻¹.
- [8] J. W. Agopovich, C. W. Gillies, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 813; *ibid.* 105 (1983) 5047.
- [9] MP2/6-31G*-Energien: -151.13492 (H_2O_2), -115.35329 (CH_3OH), -190.29560 (CH_3OOH), -190.39760 (HOCH_2OH), -117.46275 (7), -153.31569 Hartree (8).
- [10] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York 1976, Tabelle A2, S. 271–310.
- [11] BE bei 0 K ohne Nullpunktsschwingungsentergien. Die BE-Werte bei Raumtemperatur sind 83 bzw. 81 kcal mol⁻¹. D. Cremer, E. Kraka in J. F. Liebman, A. Greenberg (Hrsg.): *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 6, VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, USA, im Druck; D. Cremer, J. Gauss, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7467.
- [12] L. B. Harding, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7180.
- [13] MP2/6-31G*-Resultat: D. Cremer, M. Schindler, *Chem. Phys. Lett.* 133 (1987) 293; W. Adam, Y.-Y. Chan, D. Cremer, J. Gauss, D. Scheutzw. M. Schindler, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2800.
- [14] R. W. Murray, R. Jeyaraman, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 2847.

Templatsynthese von makrocyclischen Multiphosphanliganden mit funktionellen Gruppen**

Von David J. Brauer, Thomas Lebbe und Othmar Stelzer*

Mehrzählige makrocyclische Phosphanliganden – Kronenphosphane – zeigen ein ungewöhnliches Bindungsvermögen für Übergangsmetalle, das durch die Sequenz der Donoratome bestimmt wird^[1]. Es läßt sich darüber hinaus durch die Wahl der Substituenten an den P-Atomen abstufen. Diese Liganden, ihrer potentiellen Bedeutung nach den bekannten synthetischen makrocyclischen Donorsystemen vergleichbar, sind präparativ bislang jedoch nur schwer zugänglich.

Ein 14gliedriges Kronenphosphan mit der Donorsequenz $\text{P}-\text{C}_2-\text{P}-\text{C}_2-\text{P}-\text{C}_3-\text{P}-\text{C}_3$ durch Cyclisierung eines tertiär-dissekundären Triphosphans **2** mit einem Divinylphosphan **1** herzustellen, scheitert daran, daß selbst bei Anwendung des Verdünnungsprinzips bevorzugt Polymere gebildet werden. Unter Ausnutzung des Templateffekts^[2]

[*] Prof. Dr. O. Stelzer, Prof. Dr. D. J. Brauer, Dipl.-Chem. T. Lebbe
Fachbereich 9
Anorganische Chemie der Universität – Gesamthochschule
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

[**] Reaktionen koordinierter Liganden, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 16. Mitteilung: G. Hasselkuß, S. Hietkamp, O. Stelzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 534 (1986) 50.