

det (Gesamtausbeute bis zu 40%, Verhältnis in einem typischen Experiment ca. 6:26:27:41). Präparative Gaschromatographie liefert (7) rein und (8)/(9) ( $\tau_{2(2')\text{-H}}=7.7$  bzw.  $\tau_{2\text{-H}}=8.7$ ,  $\tau_{2'\text{-H}}=7.2$ ) im Gemisch. Epoxidation von (6) bis (9) ist indes erst unter sehr drastischen Bedingungen [*m*-Chlorperoxybenzoesäure, siedendes 1,2-Dichlorethan ( $K_p=83^\circ\text{C}$ ), 2,6-Di-*tert*-butylphenol<sup>[5]</sup>] erreichbar; entsprechend groß ist der Anteil an Nebenprodukten und der Verlust an Oxidationsmittel.

Die zwei durch GC/MS-Analyse der komplexen Reaktionsgemische identifizierten, chromatographisch in sehr geringer Menge im Gemisch (ca. 1:1) isolierten Trioxide sind durch ihre  $^{13}\text{C}$ -Daten [ $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta=53.2$  ppm, 52.9, 52.5, 52.4, 51.4, 50.7, 27.4 (C-8) bzw.  $\delta=52.1$  ppm, 50.9, 50.4, 32.5 (C-8)] als (11) bzw. (12) ausgewiesen. Präparativ ist dieser Weg demnach für (7), mit Einschränkung – es bestehen noch erhebliche Trennprobleme – auch für (8) und (9), nicht aber für (10) bis (12) brauchbar.

Einen Zugang zu dem bei der direkten Oxidation von (5) nicht nachweisbar gebildeten (10) haben wir – in Anlehnung an die Synthese der Trioxide (1) ( $\text{X}=\text{O}$ )<sup>[6]</sup> – mit der Reaktionsfolge (5)  $\rightarrow$  (13)  $\rightarrow$  (14)  $\rightarrow$  (15)/(16)  $\rightarrow$  (10) eröffnet. Die kritische *anti-cis*-1,4-Addition von Brom an (5) gelingt mit noch nicht optimierter Regio- und Stereospezifität (65%) in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -gepufferter Dichlormethanolösung bei  $-78^\circ\text{C}$ ; das chromatographisch [Kieselgel, Benzol/Cyclohexan (1:1),  $0^\circ\text{C}$ ] gereinigte (13) ( $\text{Fp}=51^\circ\text{C}$ ) ist in Lösung unterhalb  $-60^\circ\text{C}$  stabil, geht aber bei höherer Temperatur langsam in ein Isomergemisch über. Die *anti*-2,5-Stellung der Br-Reste ist vor allem durch die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (Tabelle 1) angezeigt. Die *cis*-Hydroxylierung (13)  $\rightarrow$  (14a) mit Kaliumpermanganat bei  $0^\circ\text{C}$  (Aceton/Wasser,  $\text{MgSO}_4$ ) ist noch durch die partielle Isomerisierung von (13) beeinträchtigt; das in vorläufiger Ausbeute von 35 bis 45% isolierte kristalline Diol ( $\text{Fp}=130^\circ\text{C}$ ) wurde als Diacetat (14b) ( $\text{Fp}=148\text{--}149^\circ\text{C}$ )  $^1\text{H}$ -NMR-spektrometrisch analysiert. Auf Grund der Kopplungsparameter (Tabelle 1) werden für (14a)/(14b) twistähnliche Konformationen mit quasi-äquatorialer Stellung der Reste an C-2, C-3 und quasi-axialer Stellung an C-4, C-5 wahrscheinlich. Die zweifache Epoxidbildung (14a)  $\rightarrow$  (10) mit drei Äquivalenten Kaliummethanolat (MeOH, THF) verläuft bei  $20^\circ\text{C}$  ohne merkliche Konkurrenz. Chromatographisch (DC) und  $^1\text{H}$ -NMR-spektrometrisch läßt sich nur ein Zwischenprodukt erkennen, das unter den gegebenen Bedingungen kinetisch wenig stabil ist. Bei dem unter Verwendung von nur einem Äquivalent Base in sehr geringfügiger Menge neben (14) und (10) anfallenden Produkt handelt es sich um das nicht kristalline (15a), welches konventionell in das kristalline Acetat (15b) überführt wurde ( $\text{Fp}=137^\circ\text{C}$ ). Die bevorzugte Bildung von (15) war wegen der sterischen Gegebenheiten in (14) zu erwarten, ohne daß wir (16) als weitere Zwischenstufe bisher klar ausschließen konnten.

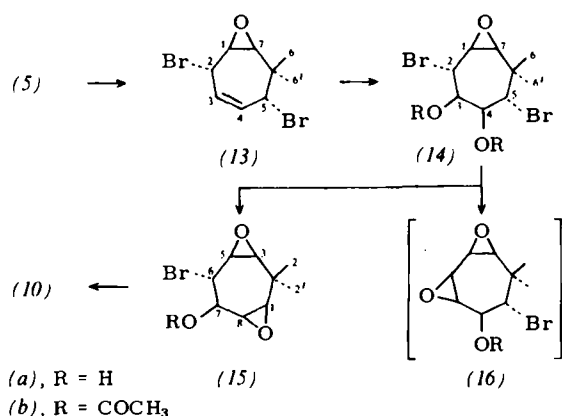
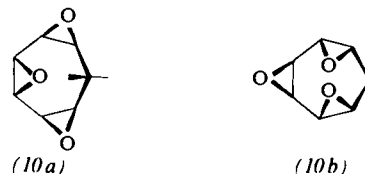


Tabelle 1. H,H-Kopplungskonstanten [Hz] der Verbindungen (7), (10), (13), (14b) und (15b).

(7)	$J_{1,2} < 1$ , $J_{2,4} = 4$ , $J_{3,6} = 11$ , $J_{7,7} = 15$
(10)	$J_{1,2} \leq 1.5$ , $J_{7,8} \approx 8$ , $J_{7,8} \approx 6$ , $J_{8,8} = 14$
(13)	$J_{1,2} = 4.5$ , $J_{1,7} = 4.5$ , $J_{2,3} = 4.5$ , $J_{3,4} = 12$ , $J_{4,5} \approx 3$ , $J_{5,6} = 3.8$ , $J_{5,6} = 9.8$ , $J_{6,6} = 15$ , $J_{6,7} = 6.8$ , $J_{6,7} = 2.3$
(14b)	$J_{1,2} = 6.8$ , $J_{1,7} = 4.5$ , $J_{2,3} = 10.5$ , $J_{3,4} = 2.3$ , $J_{4,5} = 5.4$ , $J_{5,6} = 1.5$ , $J_{5,6} = 6.0$ , $J_{6,7} \approx 6$ , $J_{6,7} \approx 5$ , $J_{6,6} = 15$
(15b)	$J_{1,2} \approx J_{2,3} = 6.8$ , $J_{2,2'} = 16$ , $J_{5,6} = 7.5$ , $J_{6,7} = 12$ , $J_{7,8} = 3$

Das *cis*-Trioxid (10) (farblose Kristalle,  $\text{Fp}=165^\circ\text{C}$ , Ausbeute über 90%, nicht optimiert) ist strukturell durch die Stereochemie der Vorstufen und durch seine spektralen Daten gesichert. Auf Grund der vergleichbaren Größenordnung von  $J_{7,8}$  ( $J_{8,8}$ ) und  $J_{7,8}$  ( $J_{8,8}$ ) sollte (10) als cisoides (10a), und nicht als das wegen transannularer Wechselwirkungen weniger plausible transoide Boot (10b) vorliegen. Für beide Konformationen wird bei einem H—C(1)—C(2)—H-Torsionswinkel von 20 bis  $40^\circ$ <sup>[7]</sup> eine  $^3\text{J}$ -Kopplung von 2 bis 3 Hz erwartet, so daß dieses Kriterium weder eine Entscheidung zwischen (10a) und (10b) noch – anders als bei den *cis/trans*-Trioxiden (1) ( $\text{X}=\text{O}$ )<sup>[8]</sup> – zwischen (10) und (12) (Torsionswinkel ca.  $90^\circ$ ;  $J \leq 1$  Hz) zuläßt.



Die Strukturen der neuen Verbindungen sind zusätzlich durch Elementaranalysen, MS-,  $^{13}\text{C}$ - und IR-Daten, (10) speziell durch mehrere Folgereaktionen belegt<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 8. Juli 1976

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 496]

CAS-Registry-Nummern:

(5): 33250-14-5 / (10): 59992-00-6 / (13): 59992-01-7 / (14a): 59992-02-8 / (14b): 59992-03-9 / (15b): 59992-04-0.

- [1] H. Prinzbach, D. Stusche, J. Markert u. K.-H. Limbach, Chem. Ber. 1976, im Druck, und dort zitierte Literatur.
- [2] H. Prinzbach, V. Wessely u. H. Fritz, Tetrahedron Lett. 1976, im Druck.
- [3] Inzwischen haben wir auch ein Trioxid (3) ( $\text{X}=\text{O}$ ) noch unbekannter Konfiguration zur Verfügung.
- [4] P. Schiess u. M. Wisson, Helv. Chim. Acta 57, 980 (1974).
- [5] Y. Kishi, M. Aratani, H. Tanino, T. Fukuyama, T. Goto, S. Inoue, S. Sugiura u. H. Kakoi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 64.
- [6] R. Schwesinger u. H. Prinzbach, Angew. Chem. 84, 990 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 942 (1972); E. Vogel, H.-J. Altenbach u. C. D. Sommerfeld, ibid. 84, 986 (1972) bzw. 11, 939 (1972).
- [7] Ein durch Röntgen-Strukturanalyse (Dr. C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr) als *cis*-Aza-tris- $\sigma$ -homotropiliden ausgewiesenes Derivat von (2) ( $\text{X}=\text{N-Ac}$ ,  $\text{X}=\text{CH}_3$ ) [1] ist ein cisoides Boot mit entsprechenden Torsionswinkeln von  $40.5^\circ$  und  $38.3^\circ$ .
- [8] E. Vogel, H.-J. Altenbach u. E. Schmidbauer, Angew. Chem. 85, 862 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 838 (1973).
- [9] Anmerkung bei der Korrektur (16. 8. 76): Die cisoides Bootstruktur (10a) ist inzwischen durch Röntgen-Strukturanalyse (Dr. C. Krüger) bewiesen.

## Isolierung und Infrarotspektrum des Iodazids

Von Kurt Dehnicke<sup>[\*]</sup>

Über die Chemie des Iodazids weiß man sehr viel weniger als über die Chemie von Chlorazid und Bromazid<sup>[1]</sup>. Bekannt sind die Darstellung von  $\text{IN}_3$  aus Iod und Silberazid in Ether, die zu sehr leicht zersetzlichen Lösungen führt<sup>[2]</sup>, sowie die Fähigkeit von  $\text{IN}_3$  zur stereospezifischen Addition an olefini-

[\*] Prof. Dr. K. Dehnicke  
Fachbereich Chemie der Universität  
Lahnberge, D-3550 Marburg

sche Doppelbindungen, bei denen das aus Natriumazid und Iodchlorid in Acetonitril entstehende  $\text{IN}_3$  in situ verwendet wird<sup>[3]</sup>.

Wir fanden, daß Lösungen von Iodazid in Dichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol weitaus beständiger sind als die in Ether. Man erhält 1- bis 3prozentige Lösungen durch Zutropfen entsprechend konzentrierter  $\text{I}_2$ -Lösungen zu frisch gefälltem, von Wasser befreitem Silberazid unter Rühren bei 0°C. Lösungen dieser Konzentrationen lassen sich gefahrlos handhaben; man kann sie sogar ohne Zersetzung über Phosphorpentoxid trocknen.

Bei vorsichtigem Verdampfen des Lösungsmittels  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hinterbleiben goldgelbe, hygroskopische und etwas lichtempfindliche, nadelförmige und stark miteinander verwachsene Kristalle von  $\text{IN}_3$ , von denen man wegen ihrer Explosivität nur sehr geringe Mengen herstellt. Sie lassen sich unter Normaldruck bereits bei Raumtemperatur unzersetzt an einen auf -78°C gehaltenen Kühlfinger sublimieren. Ein Schmelzpunkt läßt sich nicht beobachten, da der Sublimationspunkt bei 24°C/760 Torr liegt.

Das von  $\text{IN}_3$  sowohl in Lösung als auch in Nujol-Emulsion aufgenommene IR-Spektrum (Tabelle 1) ist mit der Molekülsymmetrie  $C_s$  mit am  $\alpha$ -N-Atom gewinkelter Struktur (1) vereinbar.

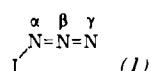


Tabelle 1. IR-Spektrum von Iodazid (Symmetrie  $C_s$ ).

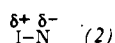
in Benzol [cm <sup>-1</sup> ]	Int. [a]	kristallin [cm <sup>-1</sup> ]	Int. [a]	Zuordnung	Rasse
3242	s	3242	ss	$\nu_{\text{as}} + \nu_s(\text{N}_3)$	
		2460	ss	$2 \times \nu_s(\text{N}_3)$	
2058	ssst	2045	ssst	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	A'
1176	m	1240	m	$\nu_s(\text{N}_3)$	A'
		648	ss	$\delta(\text{N}_3)$	A'
578	s	580	s	$\gamma(\text{N}_3)$	A''
338	m	338	m	$\nu(\text{N}-\text{I})$	A'

[a] sst = sehr stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach.

Mit Ausnahme der unterhalb des gemessenen Bereiches (bis 250 cm<sup>-1</sup>) zu erwartenden INN-Deformationsschwingung (Rasse A') lassen sich alle Grundschnwingungen zuordnen. Zwei Besonderheiten des Spektrums verdienen Aufmerksamkeit:

1. Die beiden  $\text{N}_3$ -Valenzschwingungen mit symmetrischem und asymmetrischem Charakter rücken beim Übergang fest/gelöst auffällig auseinander. Dies kann mit einer Begünstigung der Diazoniumstruktur des  $\text{IN}_3$  im gelösten Zustand zusammenhängen. Wahrscheinlicher ist jedoch eine intermolekulare Wechselwirkung, die im kristallinen Zustand zu einer Abweichung von der Linearität der NNN-Gruppe führt, wie man sie bei manchen Schwermetallaziden beobachtet<sup>[4]</sup>.

2. Die I—N-Valenzschwingung ist mit 338 cm<sup>-1</sup> wesentlich langwelliger als in der Reihe  $\text{FN}_3$  [ $\nu(\text{FN}) = 869 \text{ cm}^{-1}$ ]<sup>[5]</sup>,  $\text{ClN}_3$  [ $\nu(\text{ClN}) = 719 \text{ cm}^{-1}$ ]<sup>[5, 6]</sup>,  $\text{BrN}_3$  [ $\nu(\text{BrN}) = 687 \text{ cm}^{-1}$ ]<sup>[5]</sup> zu erwarten wäre. Dieses Ergebnis läßt sich durch eine ausgeprägte Polarität der Iod-Stickstoff-Bindung gemäß (2) erklären.



Iodazid sollte daher mit Metalliodiden unter Substitution reagieren. Tatsächlich erhält man aus Bortriiodid und Iodazid unter Abscheidung von  $\text{I}_2$  augenblicklich das bisher unbekannte Diiodborazid<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 23. Juli 1976 [Z. 506]

CAS-Registry-Nummern:  
 $\text{IN}_3$ : 14696-82-3.

- [1] K. Dehnicke, Angew. Chem. 79, 253 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 240 (1967).
- [2] A. Hantzsch u. M. Schumann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 522 (1900).
- [3] A. Hassner u. L. A. Levy, J. Am. Chem. Soc. 87, 4203 (1965); G. L'abbé u. A. Hassner, Angew. Chem. 83, 103 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 98 (1971).
- [4] U. Müller, Struct. Bonding (Berlin) 14, 141 (1973).
- [5] D. E. Milligan u. M. E. Jacox, J. Chem. Phys. 40, 2461 (1964).
- [6] W. Kolitsch, Dissertation, Universität Marburg 1974.
- [7] K. Dehnicke u. W. Siebert, unveröffentlicht.

## Synthese, Strukturbestimmung und Umlagerung eines Modells für die Aktivstelle der Methylmalonyl-CoA-Mutase mit eingebautem Substrat<sup>[\*\*]</sup>

Von Helmut Flohr, Wolfgang Pannhorst und János Rétey<sup>[\*]</sup>  
Professor Vladimir Prelog zum 70. Geburtstag gewidmet

Kürzlich haben wir<sup>[1]</sup> und andere<sup>[2]</sup> gezeigt, daß sich ein in  $\beta$ -Stellung mit Cobalt substituierter Malonester in den entsprechenden Bernsteinsäureester umlagern kann. Obwohl damit ein chemischer Analogiefall für die enzymkatalysierte Isomerisierung von Methylmalonyl-CoA zu Succinyl-CoA gefunden wurde, wird dieses Modell den Verhältnissen an der Aktivstelle des Enzyms in verschiedener Hinsicht nicht gerecht. Das Malonester-„Substrat“ verliert bald nach der homolytischen Spaltung der Cobalt-Kohlenstoff-Bindung den Kontakt mit dem zentralen Cobaltatom und kann sich ohne dessen katalytische Wirkung nicht umlagern<sup>[3]</sup>. Dies könnte die niedrigen<sup>[2]</sup> und variablen<sup>[1]</sup> Ausbeuten an Umlagerungsprodukt erklären. Um die Situation im Enzym besser nachzuahmen, synthetisierten wir einen Cobalt-Komplex, in dem das „Substrat“ durch zwei Methylenbrücken am planaren Teil des Komplexes kovalent verankert ist.

5-Heptin-1-ol (1)<sup>[1, 4]</sup> wurde mit 2-Brommethyl-2-methylmalonsäuredichlorid (2) zum Diester (3) umgesetzt. Behandlung von (3) mit Ozon bei -18°C<sup>[1, 5]</sup> gab das rohe Tetraketon (4). Das daraus in 80% Ausbeute [bezogen auf (3)] gewonnene Tetraoxim (5) ließ man schließlich in verdünnter ethanolischer Lösung mit der stöchiometrischen Menge Cobalt(II)-chlorid, der doppelten Menge Pyridin, drei Äquivalenten Kaliumhydroxid und überschüssigem  $\text{NaBH}_4$  reagieren. Aus dem Gemisch wurden alkylierte Cobalt-Komplexe in einer Gesamtausbeute von 17% [bezogen auf (5)] isoliert. Durch Dünnschichtchromatographie und anschließende Umkristallisation aus Aceton/Wasser (mit 1% Pyridin) ließ sich daraus das Hauptprodukt (6) mit 7% Ausbeute [bezogen auf (5)] in reiner Form gewinnen.  $R_f = 0.44$ , Chloroform: Isopropanol: Pyridin = 94:5:1, DC-Fertigplatten Macherey-Nagel, SILG-25-UV<sub>254</sub>.

Ein Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-<sup>[6]</sup> und UV-Spektren mit denen bereits bekannter Cobaloxime<sup>[1, 7]</sup> ließ keinen Zweifel daran, daß es sich um den intramolekular alkylierten Cobalt-Komplex (6) handelte.

Bestrahlung einer methanolischen Lösung von (6) mit einer Hg-Hochdrucklampe während 60 min und unter Ausschluß von Sauerstoff bewirkt den Austausch des Pyridin-Liganden gegen Methanol. Dünnschichtchromatographie des Photoproduktes (Chloroform: Isopropanol = 95:5,  $R_f = 0.11$ ;

[\*] Dipl.-Chem. H. Flohr und Prof. Dr. J. Rétey  
Lehrstuhl für Biochemie  
im Institut für Organische Chemie der Universität  
Richard-Willstätter-Allee, D-7500 Karlsruhe 1  
Dr. W. Pannhorst  
Institut für Kristallographie der Universität  
Richard-Willstätter-Allee, D-7500 Karlsruhe 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde bis 1972 an der ETH Zürich vom Schweizerischen Nationalfonds und ab 1974 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.