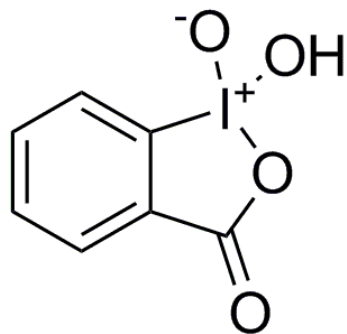
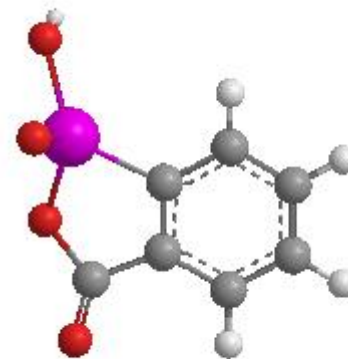




Neue Anwendungen von IBX



Iodoxybenzoesäure



Dominik Brox, Skrollan Stockinger
Assistentin: Filiz Ata

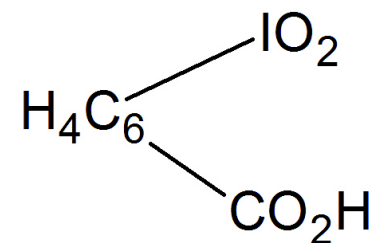


1. Historischer Überblick
2. Darstellung von IBX und DMP
3. Ursprüngliche Anwendungsgebiete
4. Neue Anwendungsmöglichkeiten
 - 4.1 1,2-Diole \rightarrow 1,2-Diketone
 - 4.2 1,4-Diole \rightarrow γ -Lactole
 - 4.3 Carbonyle \rightarrow α,β -ungesättigte Carbonylverbindung
 - 4.4 [SET]-Reaktionen
 - 4.5 Oxidation in Benzylposition
 - 4.6 Weitere Reaktionsbeispiele
 - 4.7 Auswirkungen der Reaktionsbedingungen
5. Ausblick
6. Literatur

1. Historischer Überblick



1893 Christoph Hartmann, Victor Meyer



Darstellung von „Iodobenzoesäure“

durch Oxidation von *o*-Iodbenzoesäure mit KMnO_4

- Eigenschaften:
- weißer Feststoff
 - unlöslich in den meisten org. Lösungsmitteln
 - zersetzt sich bei 233 °C explosiv
 - stark saure Eigenschaften
 - intensiv saurer Geschmack
 - oxidierende Wirkung

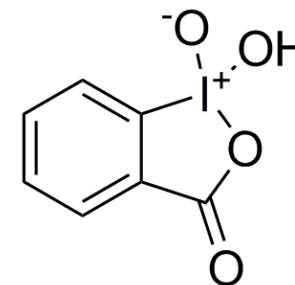
1. Historischer Überblick



1936 F.R. Greenbaum

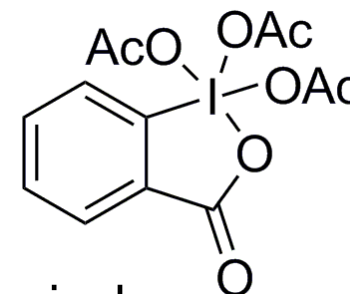
Neues Syntheseverfahren mit KBrO_3

Strukturaufklärung von Iodoxybenzoesäure



1983 D.B. Dess, J.C. Martin

Darstellung von Dess-Martin-Periodinan
(DMP)



Vorteile: - deutlich bessere Löslichkeit in organischen
Lösungsmitteln als IBX

[2] F.R. Greenbaum, *Am.J.Pharm.* **1936**, 108, 17.

[3] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4155-4156.

1. Historischer Überblick



- IBX und DMP:
- hypervalente Iodverbindungen
 - sehr umständliche IUPAC-Nomenklatur
 - verschiedene Verbindungen schlecht zu vergleichen

IUPAC-Name

IBX: 1-Hydroxy-1,2-benziodoxol-3-on-1-oxid

DMP: 1,1,1-Triacetoxy-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3-on

1. Historischer Überblick



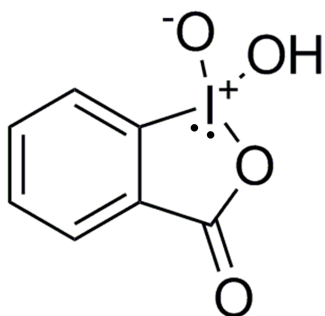
Nomenklatur nach Martin-Arduengo:

sog. N-X-L Nomenklatur

X = Zentralatom

N = Anzahl Valenzelektronen am Zentralatom

L = Anzahl Liganden am Zentralatom



IBX: Zentralatom Iod \longrightarrow 10-I-4 Verbindung
10 Valenzelektronen
4 Liganden

1. Historischer Überblick



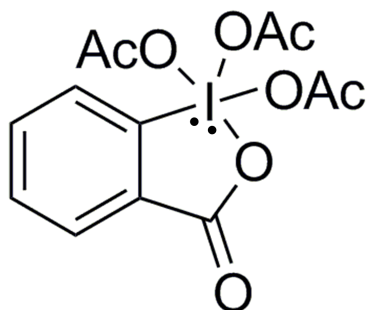
Nomenklatur nach Martin-Arduengo:

sog. N-X-L Nomenklatur

X = Zentralatom

N = Anzahl Valenzelektronen am Zentralatom

L = Anzahl Liganden am Zentralatom



DMP: Zentralatom Iod \longrightarrow 12-I-5 Verbindung
12 Valenzelektronen
5 Liganden

1. Historischer Überblick



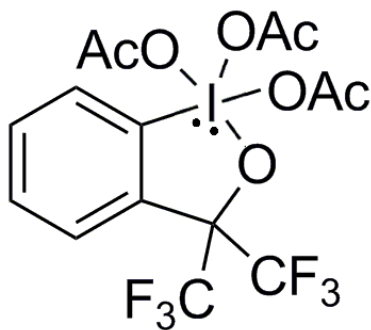
Nomenklatur nach Martin-Arduengo:

sog. N-X-L Nomenklatur

X = Zentralatom

N = Anzahl Valenzelektronen am Zentralatom

L = Anzahl Liganden am Zentralatom



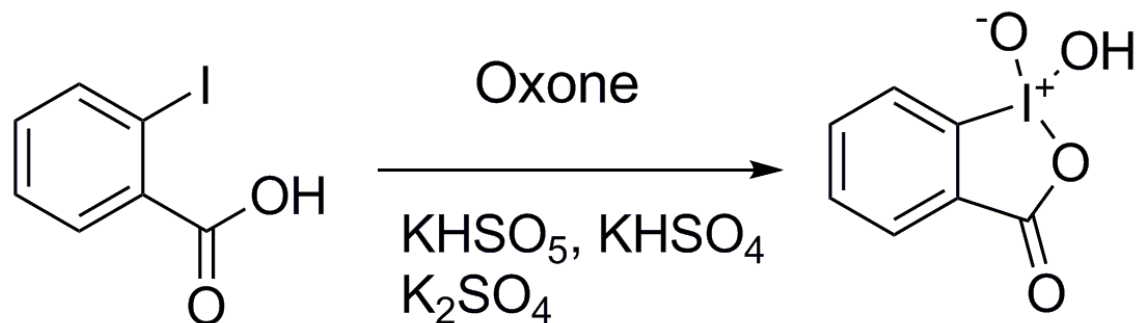
Zentralatom Iod
12 Valenzelektronen
5 Liganden

→ 12-I-5 Verbindung

2. Darstellung von IBX und DMP



Darstellung von IBX



Oxidationszahl Iod:

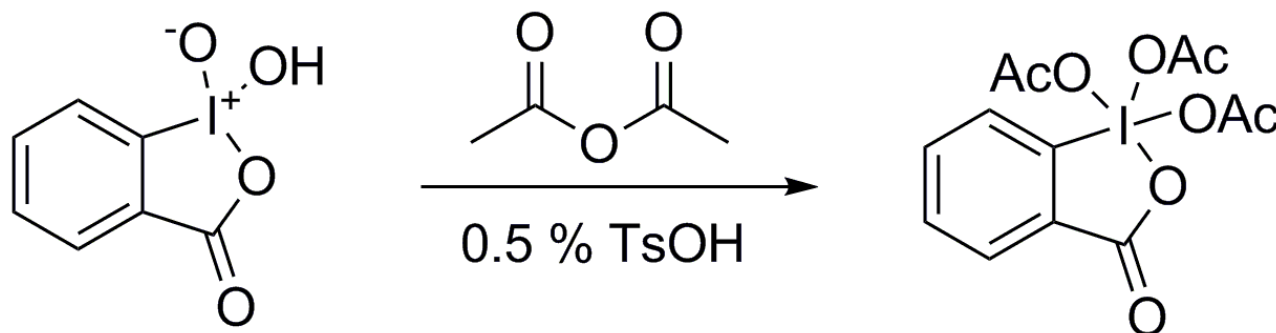
-I

+III

2. Darstellung von IBX und DMP



Darstellung von DMP

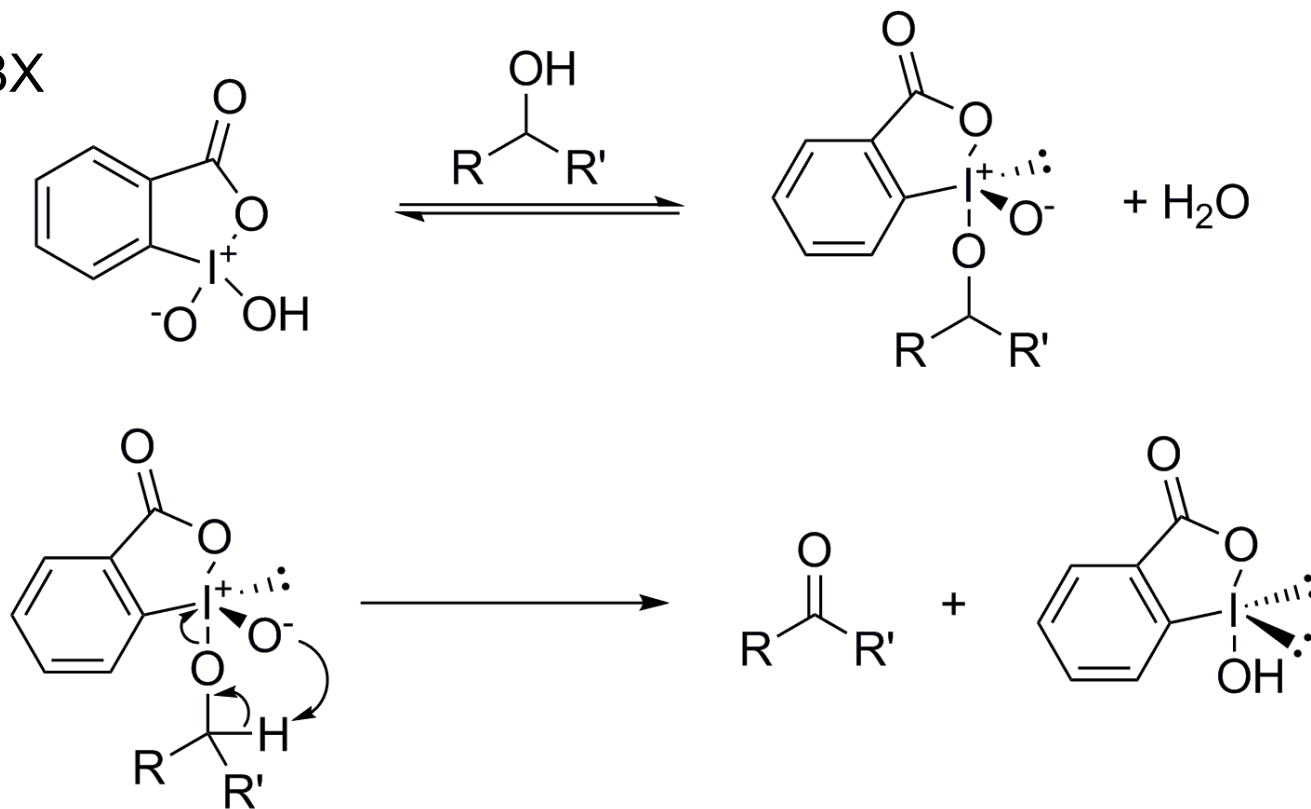


3. Ursprüngliche Anwendungsgebiete



Oxidation von prim. und sek. Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen

mit IBX

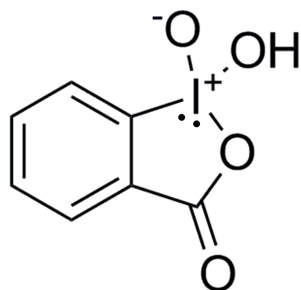


3. Ursprüngliche Anwendungsgebiete

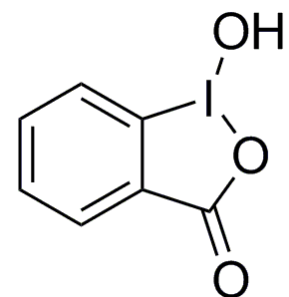


Oxidation von prim. und sek. Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen

mit IBX



IBX +III



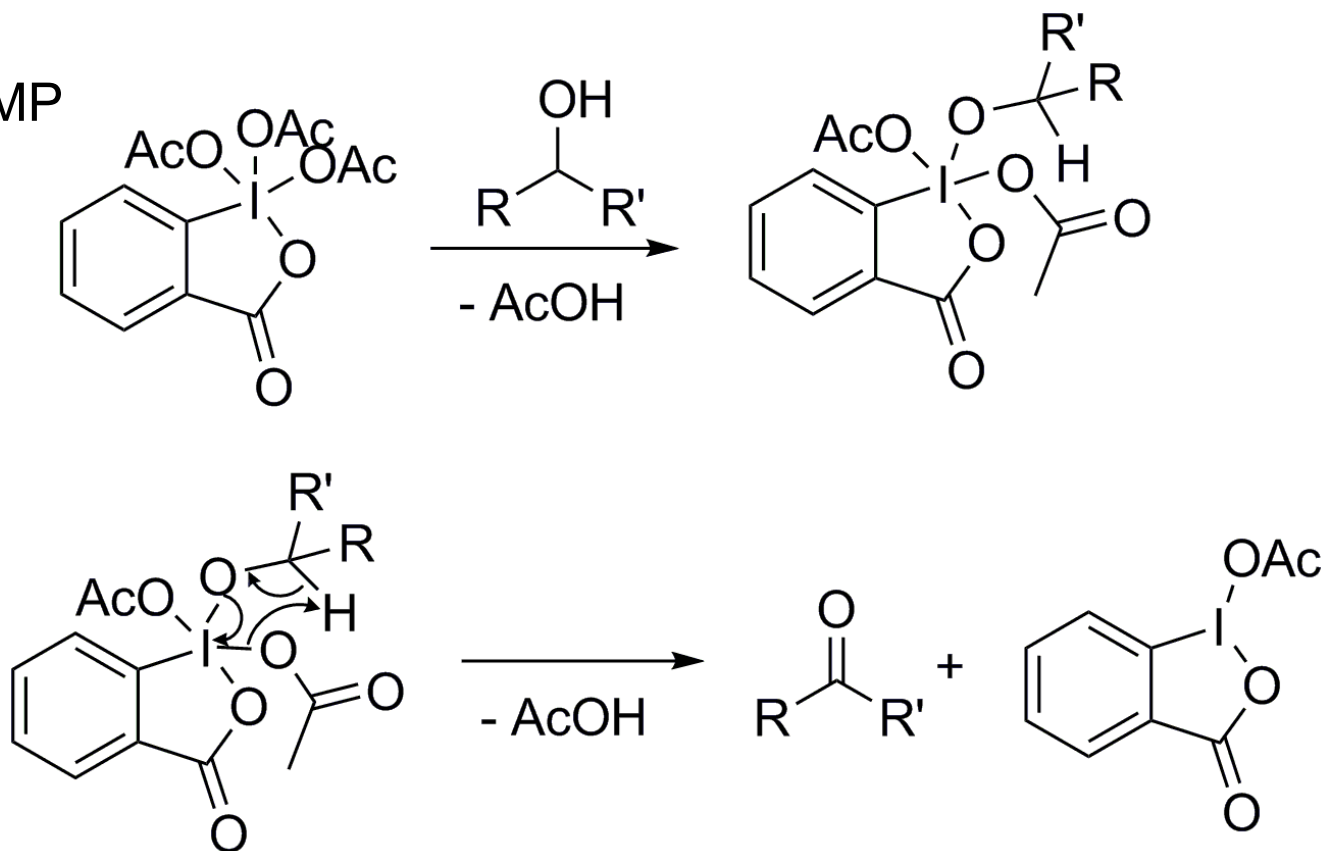
IBA +I

3. Ursprüngliche Anwendungsgebiete



Oxidation von prim. und sek. Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen

mit DMP



3. Ursprüngliche Anwendungsgebiete



Vorteile der Oxidation mit IBX und DMP:

- Reaktion bei RT (vgl. Swern-Oxidation $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- Reaktionszeit typisch 0,5-2 h
- keine Inertatmosphäre benötigt
- stöchiometrische Mengen des Oxidationsmittels
- gute Ausbeuten
- IBX und DMP können gelagert werden

4. Neue Anwendungsmöglichkeiten



4.1 1,2-Diole \rightarrow 1,2-Diketone

4.2 1,4-Diole \rightarrow γ -Lactole

4.3 Carbonyle \rightarrow α,β -ungesättigte Carbonylverbindung

4.4 [SET]-Reaktionen

4.5 Oxidation in Benzylposition

4.6 Weitere Reaktionsbeispiele

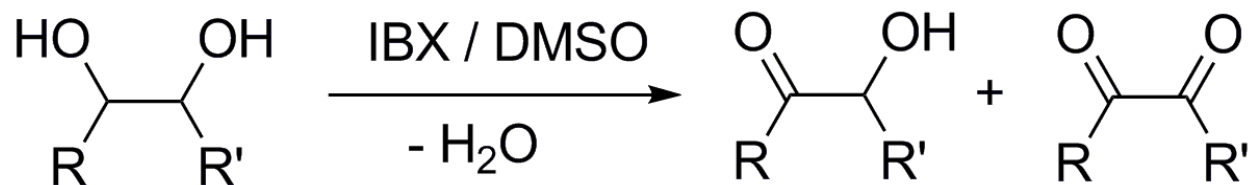
4.7 Auswirkungen der Reaktionsbedingungen

4.1 1,2-Diole \rightarrow 1,2-Diketone



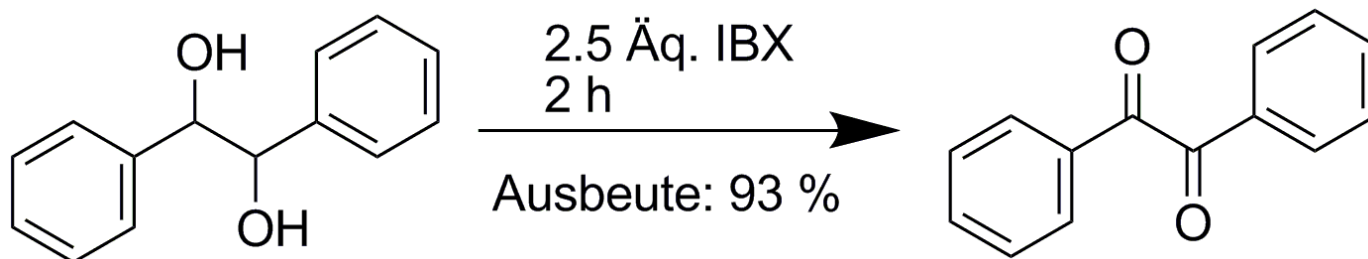
milde Reaktionsbedingungen

keine Spaltung der Glykol-C-C-Bindung

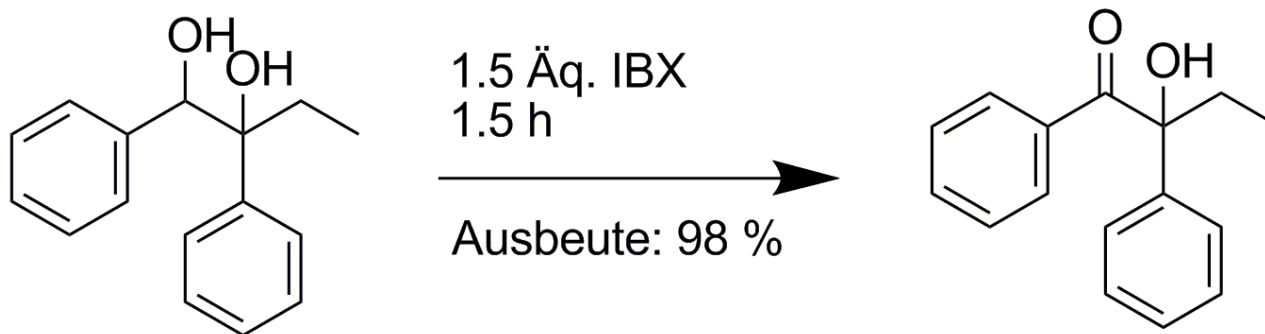


- glatte Oxidation mit 1.0-1.2 Äq. IBX zum Diketon
- Überschuss IBX (0.5-0.8 Äq.) \rightarrow Gemisch aus Ketol und Diketon
- Oxidation des Ketols problemlos möglich

4.1 1,2-Diole \rightarrow 1,2-Diketone



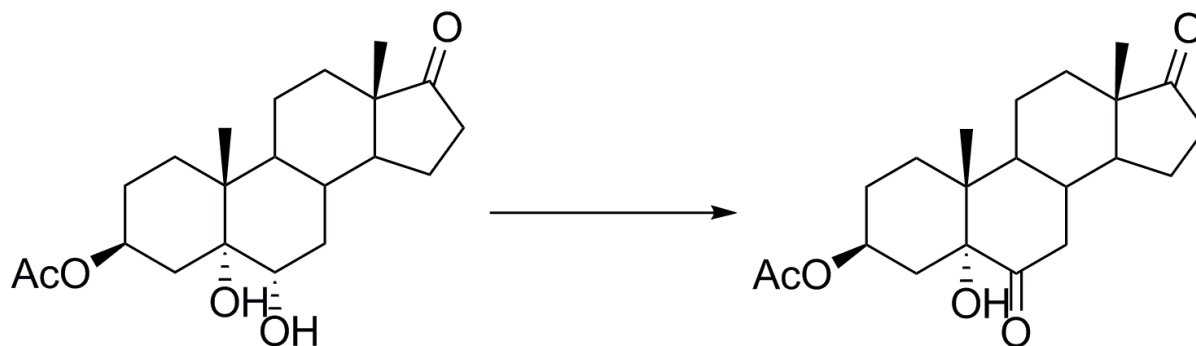
4.1 1,2-Diole \rightarrow 1,2-Diketone



4.1 1,2-Diole \rightarrow 1,2-Diketone



Überschuss an IBX: - schnellere Reaktion
 - gleiche Produkte entstehen



wegen fehlender Säure
keine Oxidation in
Benzylposition!

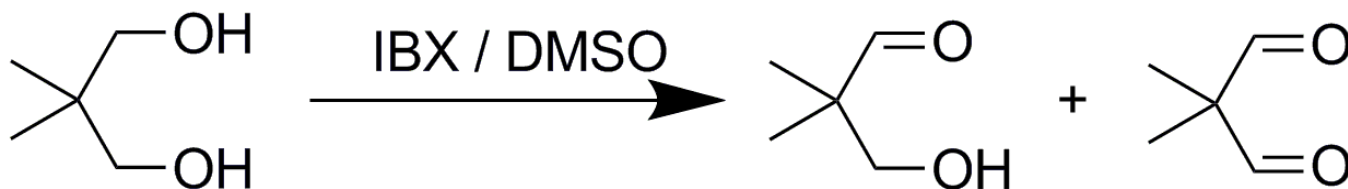
1.1 Äq. IBX

Reaktion nach 16 h noch unvollständig

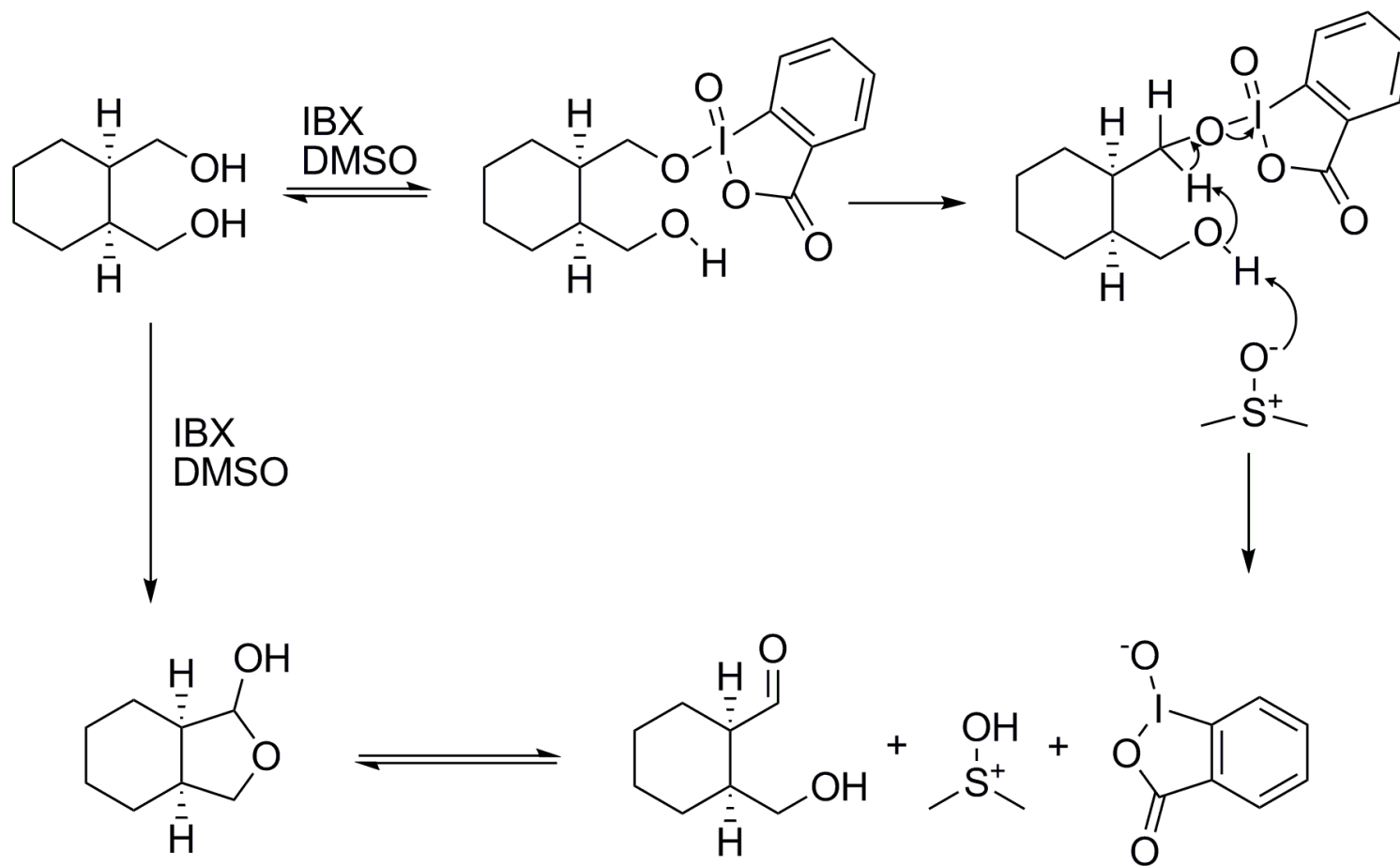
6 Äq. IBX

Reaktion nach 1 h abgeschlossen, Ausbeute 85 %

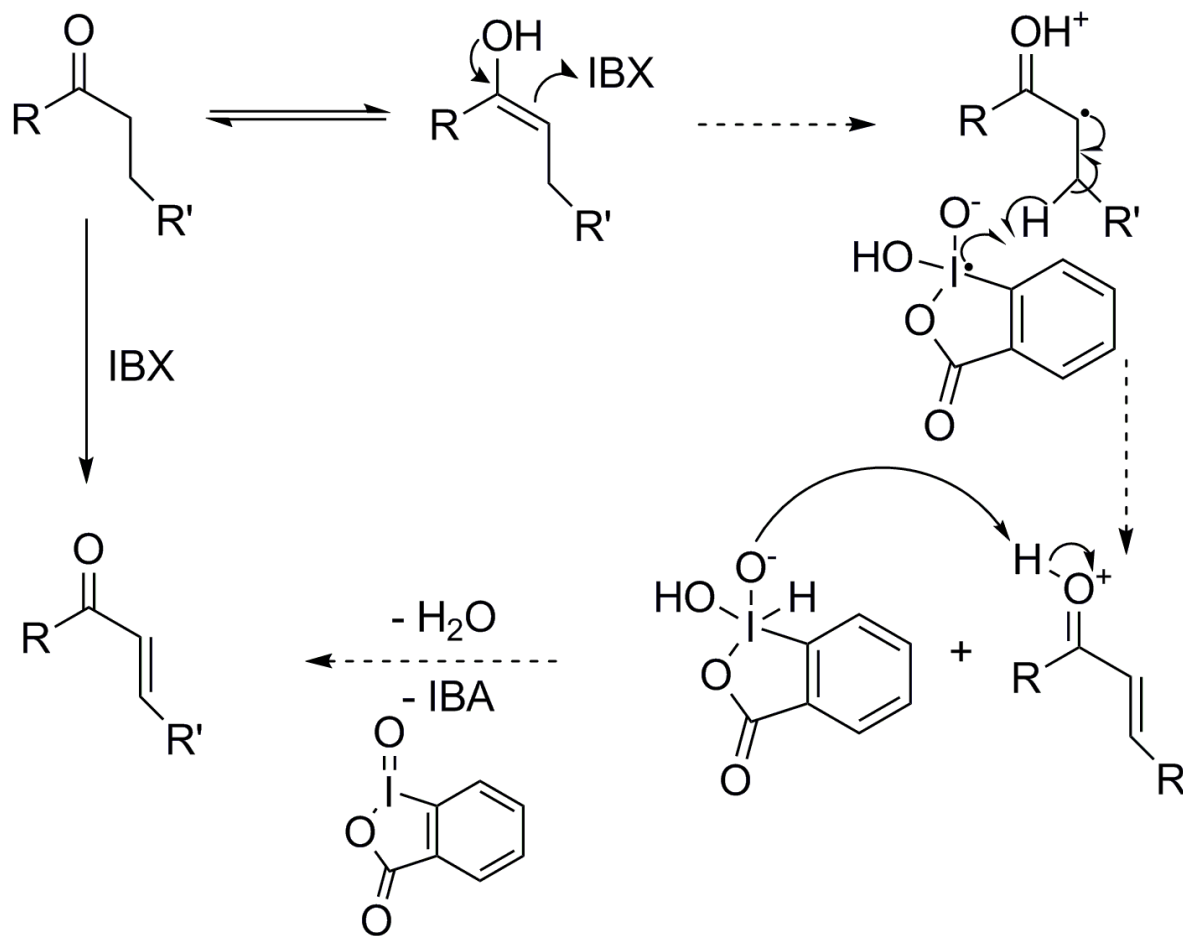
4.1 1,2-Diole \rightarrow 1,2-Diketone



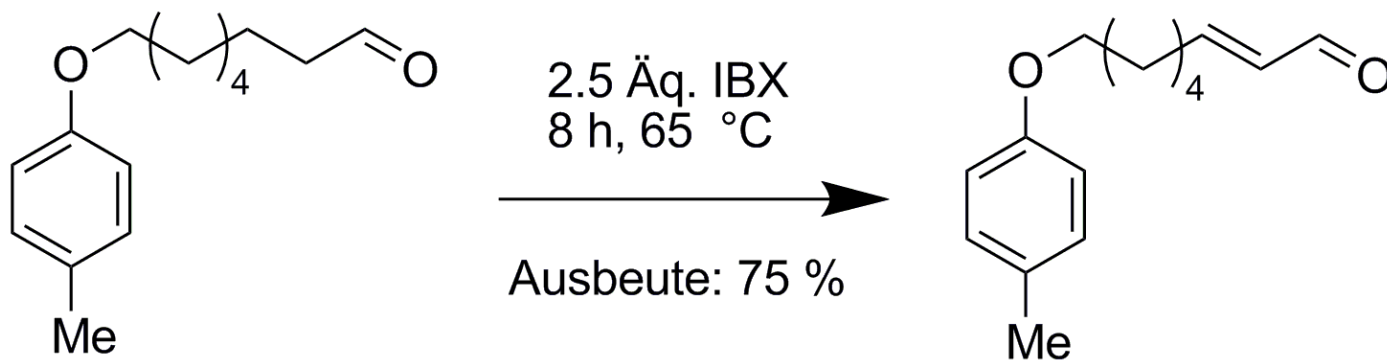
4.2 1,4-Diole \rightarrow γ -Lactole



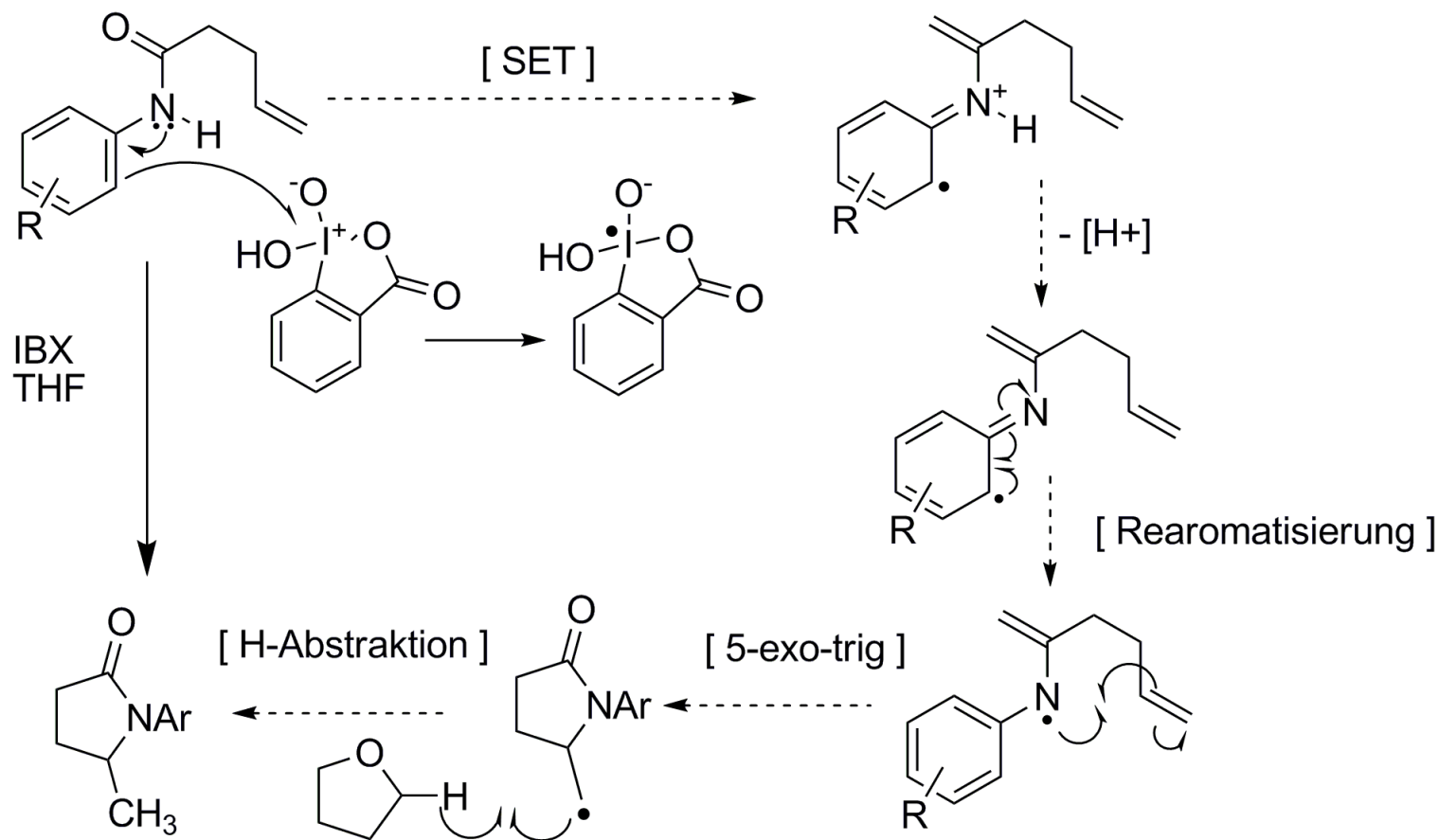
4.3 α,β -ungesättigte Carbonylverbindung



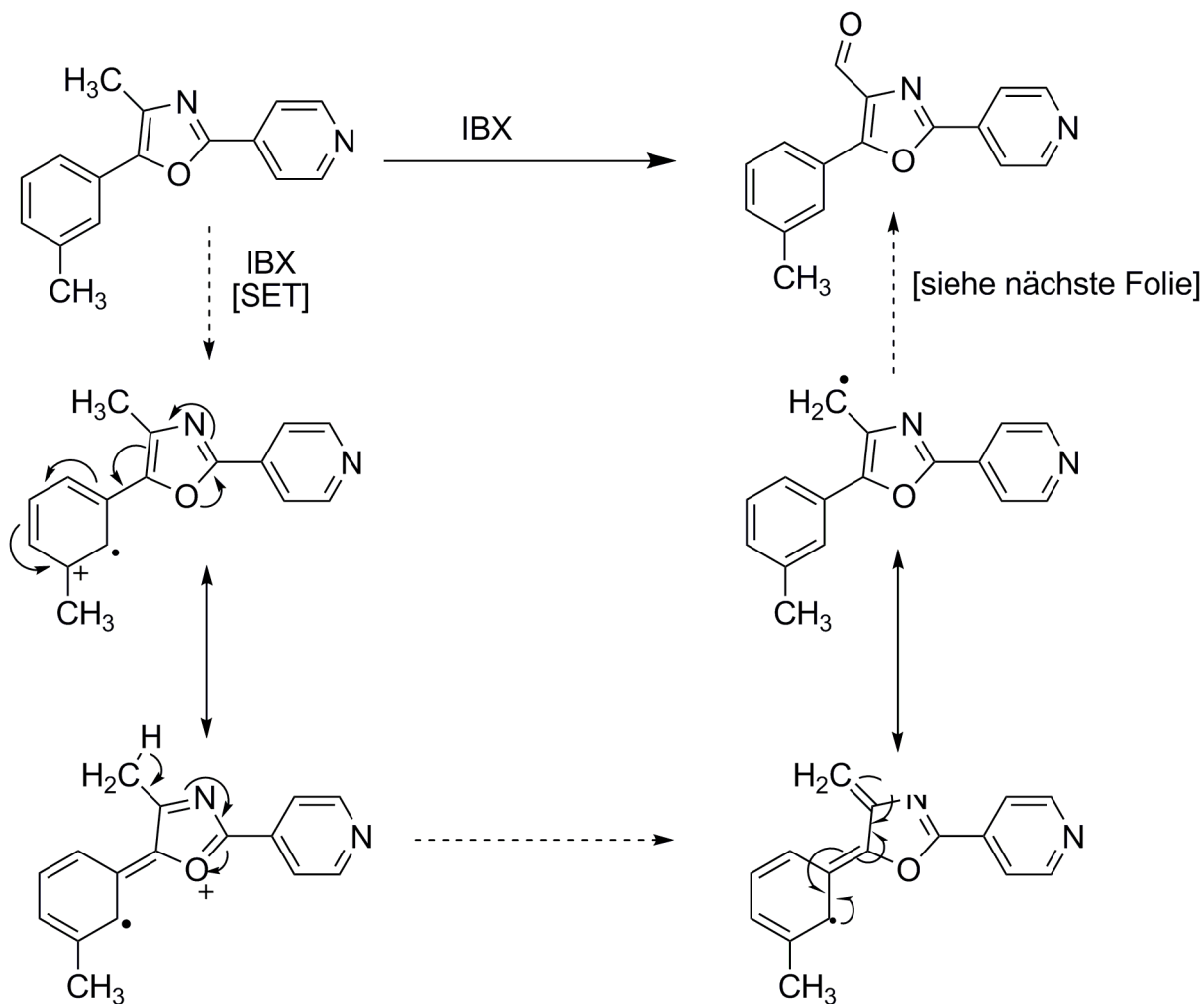
4.3 α,β -ungesättigte Carbonylverbindung



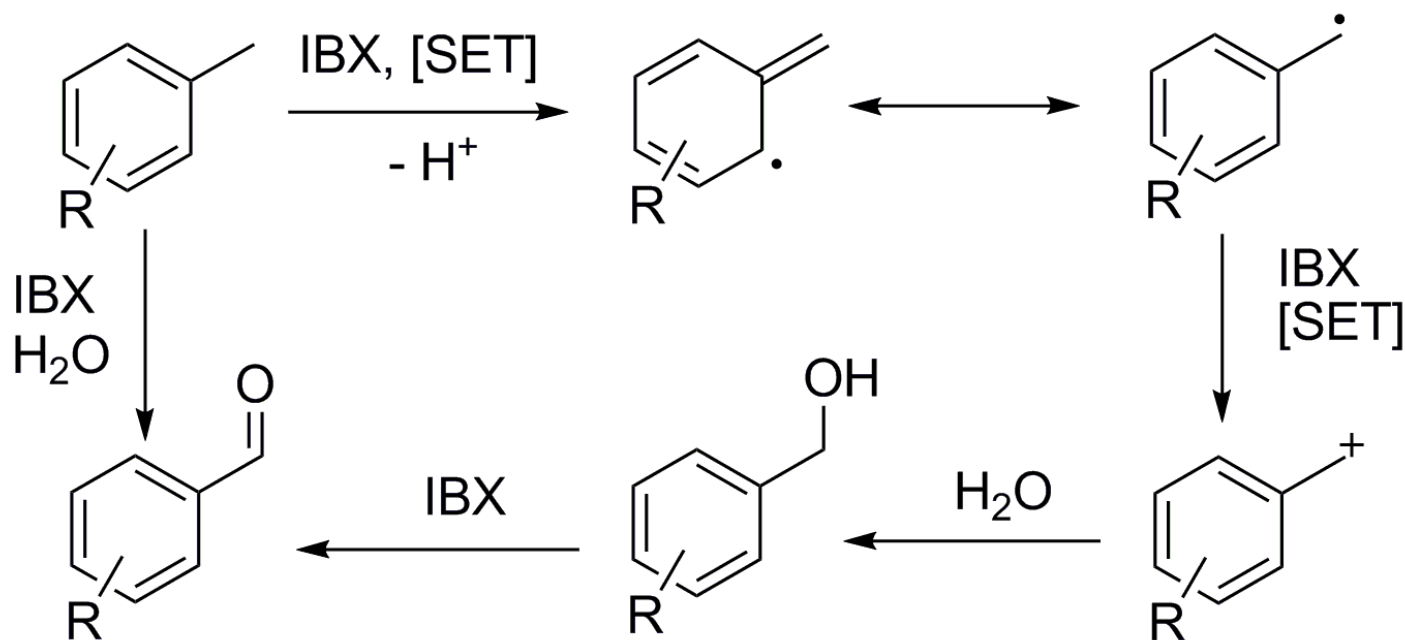
4.4 [SET]-Reaktionen



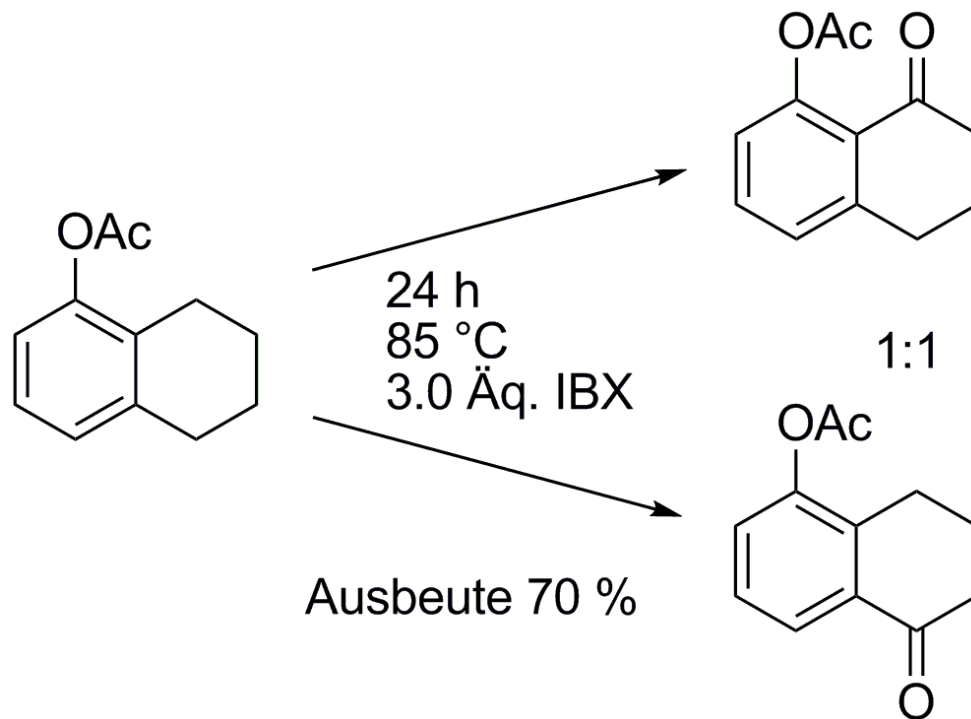
4.4 [SET]-Reaktionen



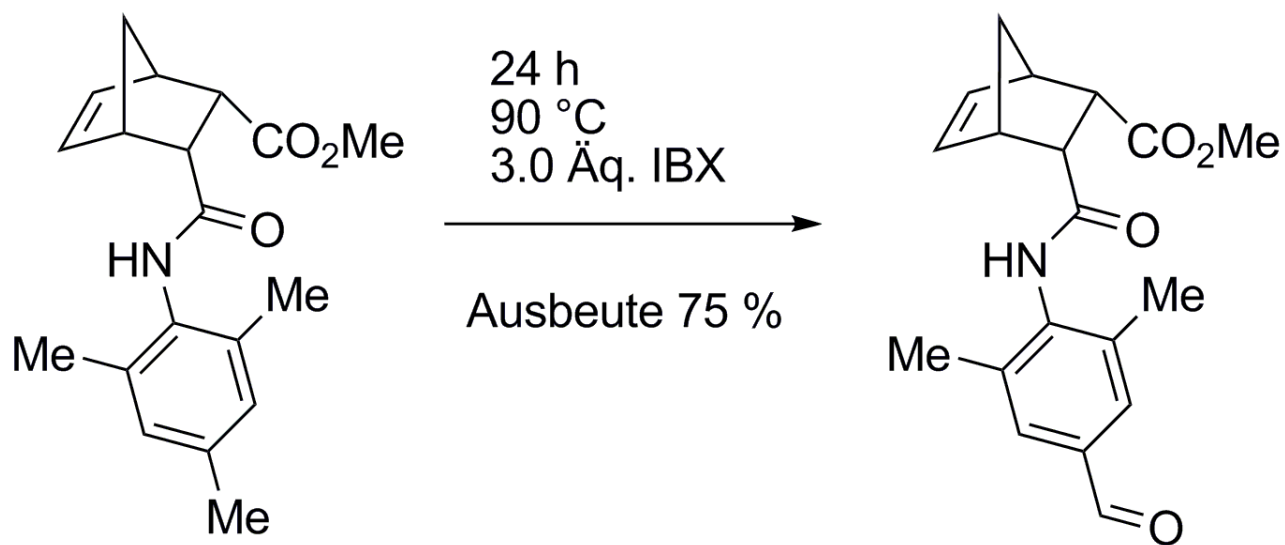
4.5 Oxidation in Benzylposition



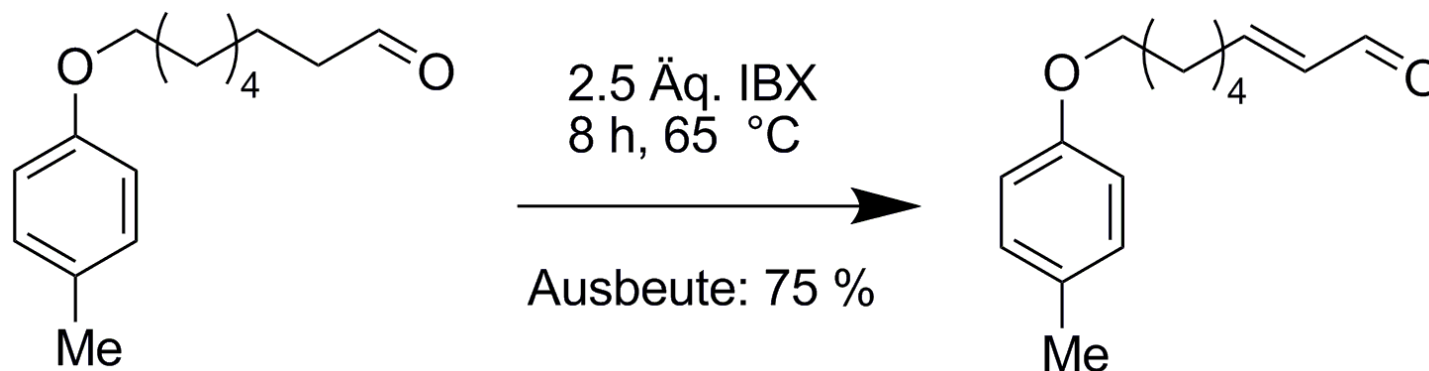
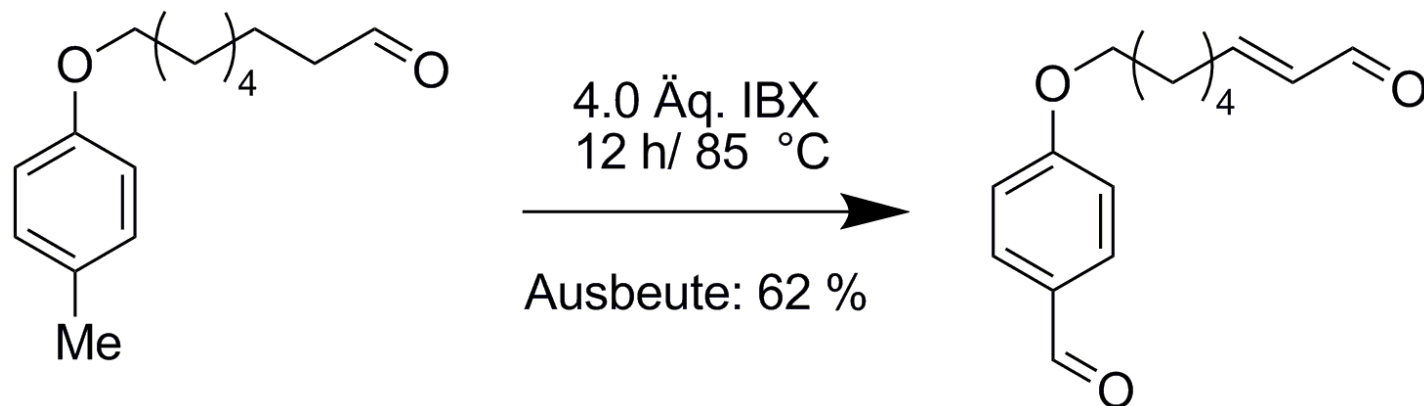
4.5 Oxidation in Benzylposition



4.5 Oxidation in Benzylposition



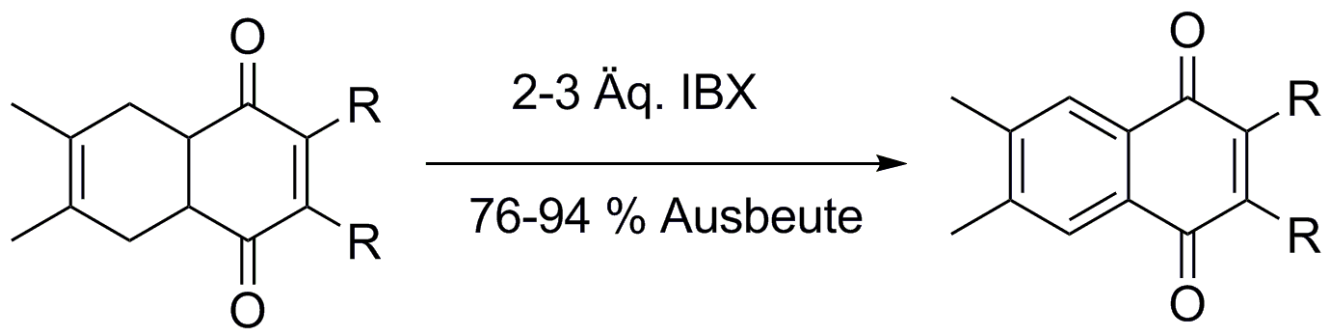
4.5 Oxidation in Benzylposition



4.6 Weitere Reaktionsbeispiele



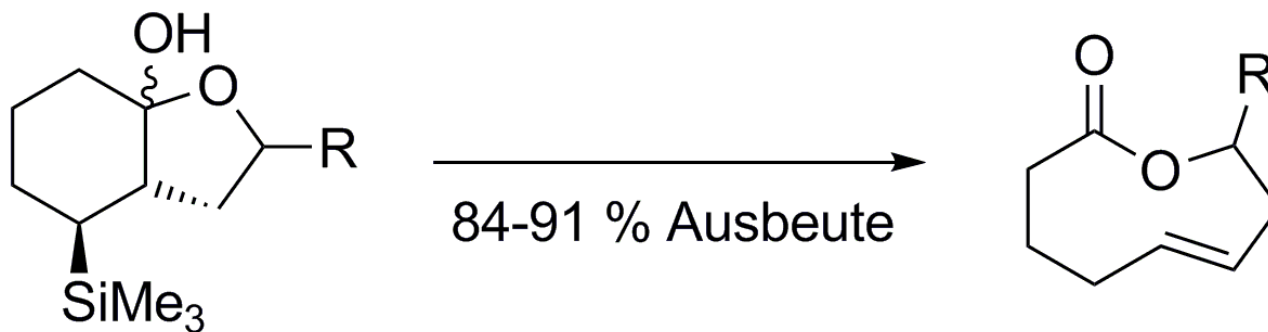
Dehydrierung von Carbonylverbindungen zu Chinonen:



4.6 Weitere Reaktionsbeispiele



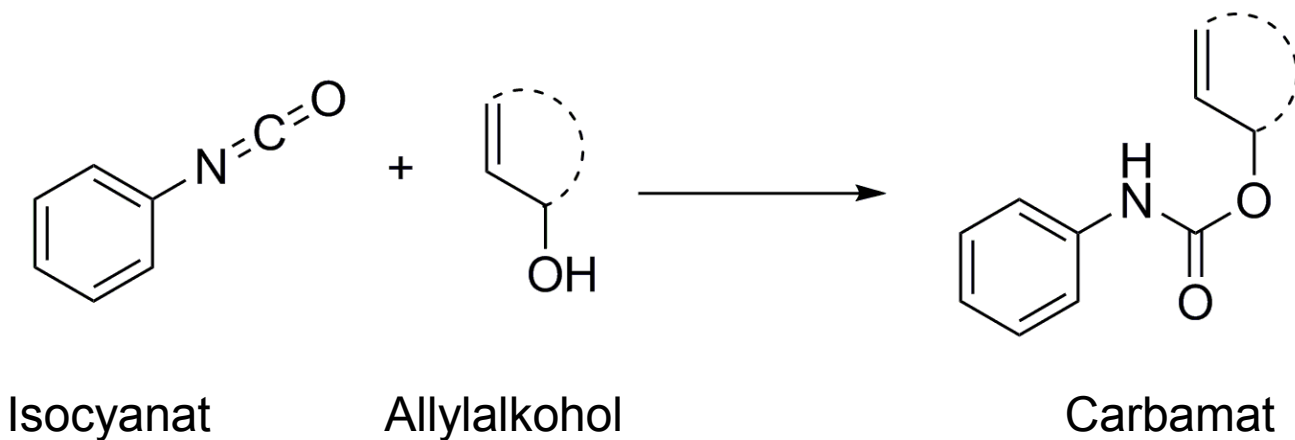
Fragmentierungen zur Synthese mittlerer Ringe



4.6 Weitere Reaktionsbeispiele



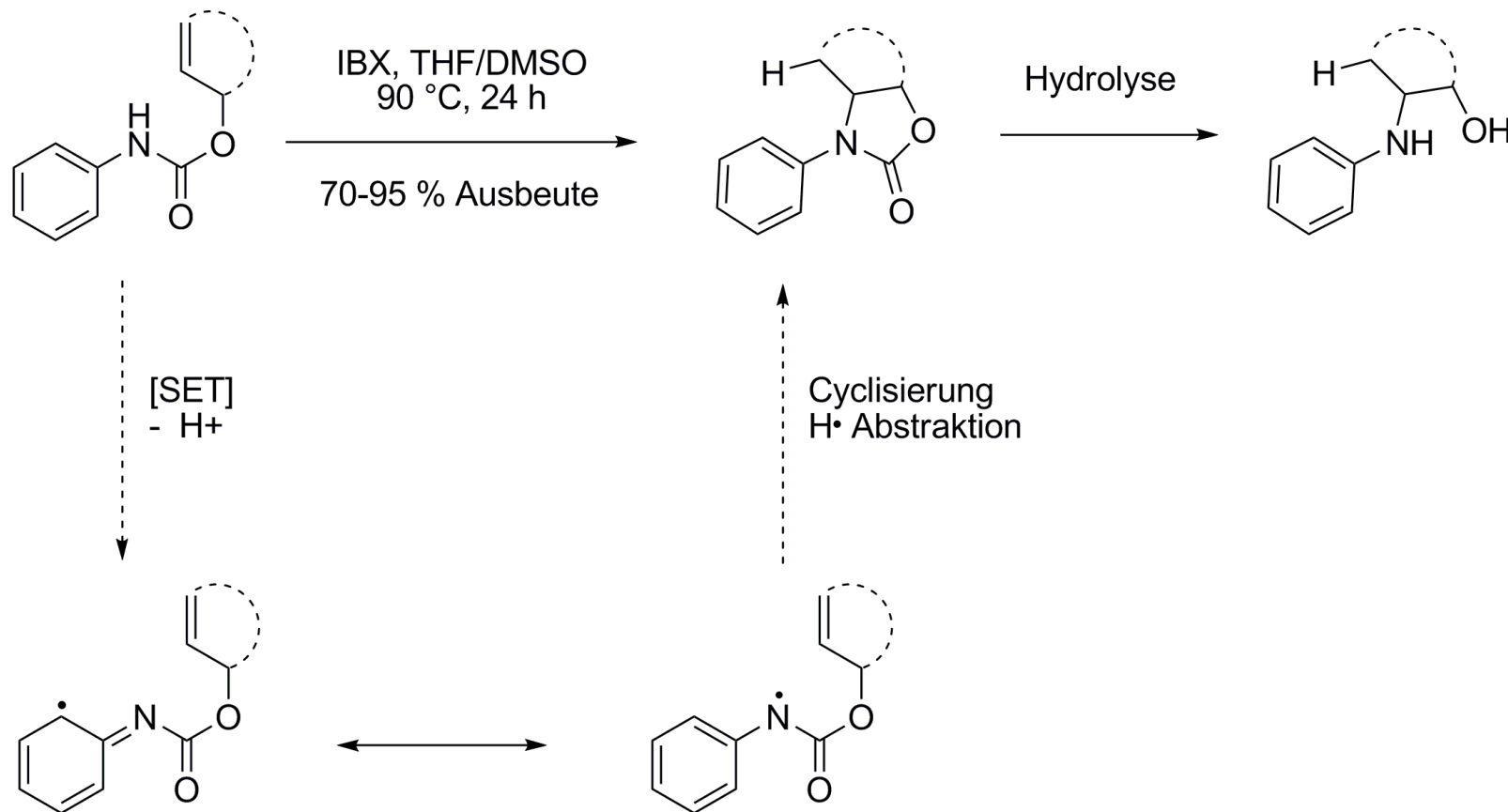
Synthese von Aminoalkoholen aus Isocyanaten:



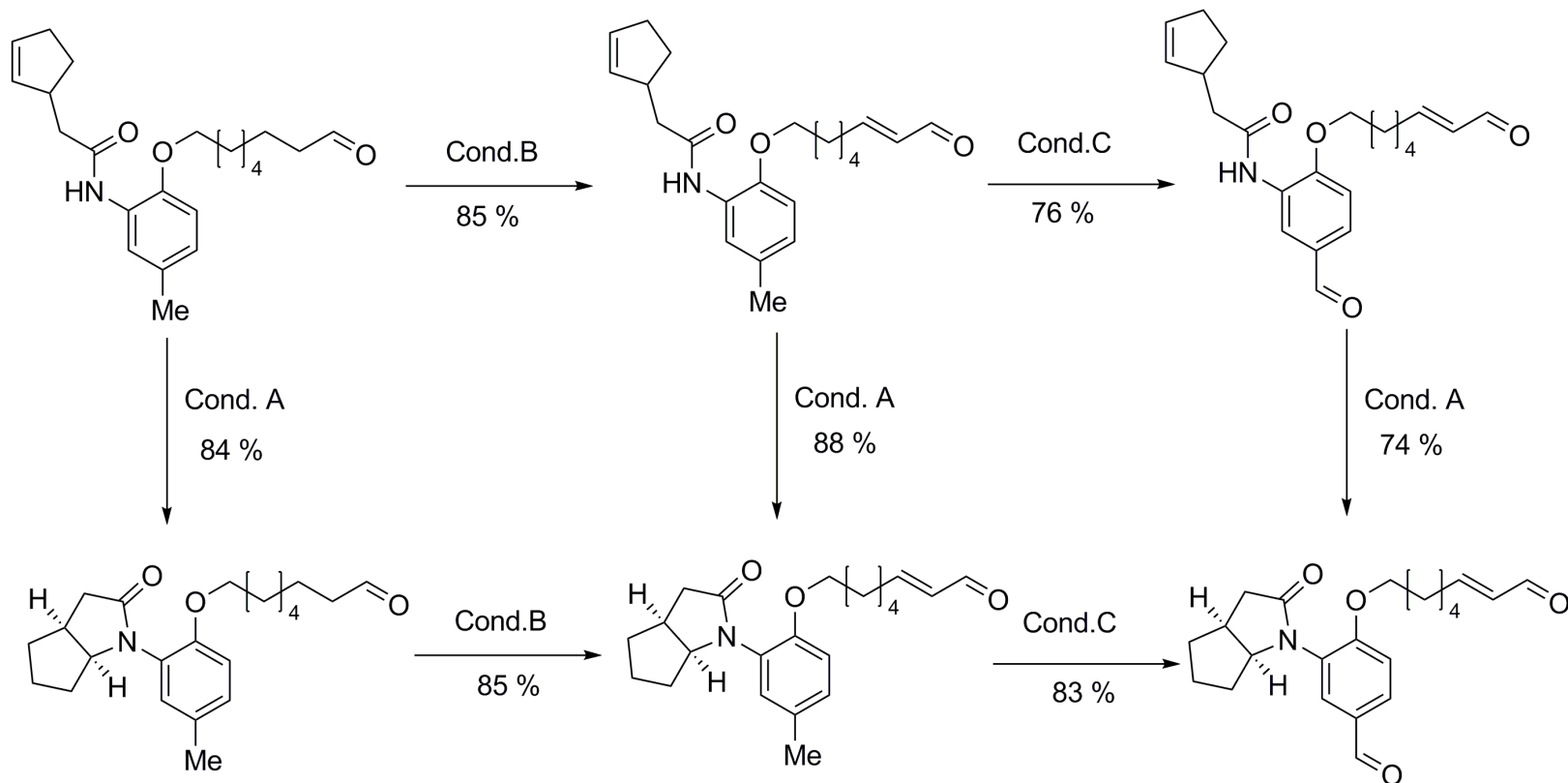
4.6 Weitere Reaktionsbeispiele



Synthese von Aminoalkoholen aus Isocyanaten:



4.7 Auswirkungen der Bedingungen



Cond.A: 2.2 Äq. IBX, THF, 85 °C, 8 h

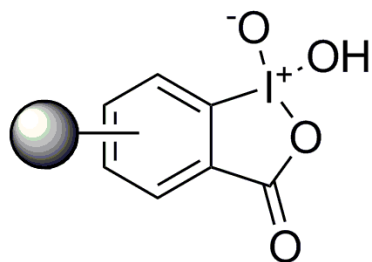
Cond.B: 2.0 Äq. IBX, PhF, 65 °C, 5 h

Cond.C: 3.0 Äq. IBX, DMSO, TsOH, 90 °C, 2 h

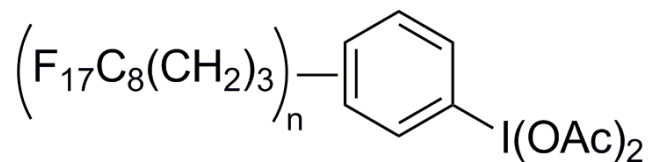
5. Ausblick



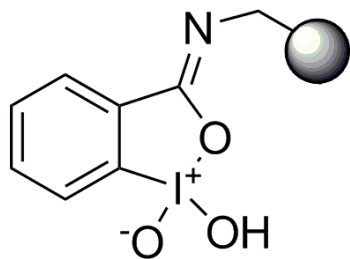
- Synthese diverser anderer hypervalenter Iodverbindungen publiziert



polymer-gebunden



fluorierte Reagenzien

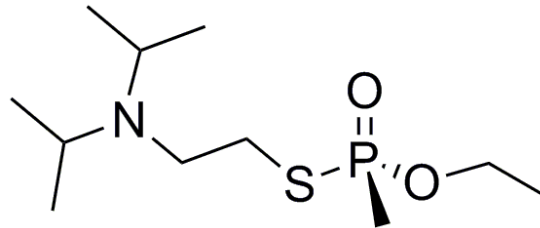


5. Ausblick



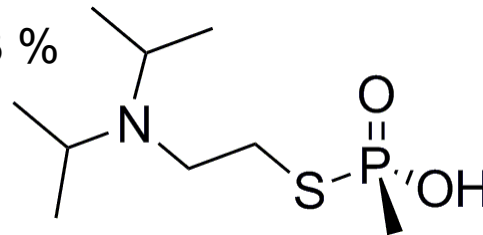
- Einsatz von IBX zur Vernichtung von VX-Kampfstoffen

hohe Giftigkeit: LD_{50} (Kaninchen) = 28 $\mu\text{g}/\text{kg}$ BW
schwer zu entsorgen



Schlüsselschritt bei Vernichtung: Spaltung der P-S-Bindung

einfache Hydrolyse liefert 13 %



sehr toxisch !

Mischung aus IBA und IBX erwies sich als wirksam zur Vernichtung von VX-Analogen

6. Literatur



- [1] C.Hartmann, V.Meyer, *Chem.Ber.* **1893**, 26,1727-1732.
- [2] F.R. Greenbaum, *Am.J.Pharm.* **1936**, 108, 17.
- [3] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4155-4156.
- [4] C.W.Perkins, J.C.Martin, A.J.Arduengo, W.Lau, A.Alegria, J.K.Kochi, *J.Am.Chem.Soc.* **1980**, 102, 7753.
- [5] M. Frigerio, M. Santagostino, S. Sputore, *J.Org.Chem.* **1999**, 64, 4537-4538.
- [6] T.Wirth, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2893-2895.
- [7] <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/dess-martin-oxidation.shtm>
- [8] M.Frigerio, M.Santagostino, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8019-8022.
- [9] E.J.Corey, A.Palani, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7945-7948.
- [10] K.C.Nicolaou, P.S.Baran, Y.-L.Zhong, *J.Am.Chem.Soc.* **2001**, 123, 3183-3185.
- [11] K.C.Nicolaou, P.S.Baran, Y.-L.Zhong, J.A.Vega, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2625-2629.
- [12] T.Wirth, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3722-3731.
- [13] R.A.Moss, H.Morales-Rojas, H.Zhang, B.D.Park, *Langmuir* **1999**, 15, 2738-2744.