

äthylenimino-1,4,5,8-anthrachinon und das 2,6,7-Tris-
äthylenimino-1,4,5,8-anthrachinon (Strukturbeweis durch
NMR-Spektren und Elementaranalyse).

Oxydation des aus seinem Acetat¹⁴⁾ durch alkalische Verseifung unter Luftausschluß leicht zugänglichen 1,4,5,8-Tetrahydroxy-anthracens mit *einem Äquivalent Silberoxyd* lieferte als Hauptprodukt das 5,8-Dihydroxy-1,4-anthrachinon¹⁵⁾ (farblose Blättchen aus Butanol, Zers. bei 300 °C).

Durch Oxydation des aus seinem Acetat^[4] zugänglichen 1,4,5-Trihydroxyanthracens (gelbe Prismen aus Aceton, Zers. bei 230 °C) mit Silberoxyd in Aceton gelangten wir zum 5-Hydroxy-1,4-anthrachinon (rote Nadeln aus Chloroform/Essigester, Zers. bei 220 °C).

Eingegangen am 11. Oktober 1965 [Z 87]

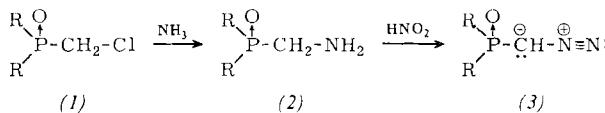
- [1] M. G. Evans, J. Gergely u. J. de Heer, Trans. Faraday Soc. 45, 312 (1949); S. Weckherlin u. P. Boldt, unveröffentlicht.
 - [2] In Deuteriochloroform, innerer Standard: Tetramethylsilan = 0 ppm.
 - [3] P. Boldt, Naturwissenschaften 51, 137 (1964).
 - [4] H. Brockmann u. G. Budde, Chem. Ber. 86, 432 (1953).
 - [5] Y. Lepage, Bull. Soc. chim. France 1963, 1141.

Diazomethyl-phosphinoxyde

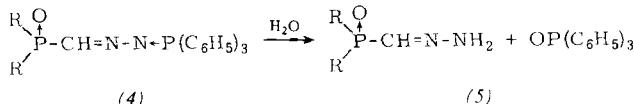
Von Prof. Dr. N. Kreutzkamp, Dr. E. Schmidt-Samoa und
Apotheker K. Herberg

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Hamburg

Die Darstellung der ersten Diazomethyl-phosphinoxyde (3) gelang durch folgende Umsetzungen:

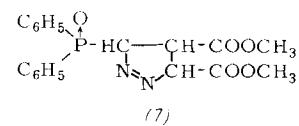
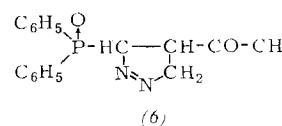


Zur Synthese von (2) wurden methanolische Lösungen von (1) bei 0 °C mit NH₃ gesättigt und im Autoklaven 5 Std. auf 130 °C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mehrfach mit verdünnter Schwefelsäure extrahiert. Aus den Extrakten fällt Alkali die Verbindungen (2) aus, die mehrfach aus Benzol/Äther umkristallisiert wurden. Die Umsetzungen zu (3) erfolgten durch Zugabe von 1 Mol Natriumnitrit zu Lösungen von (2) in Eisessig unter Eiskühlung, wobei die Diazomethyl-phosphinoxyde ausfielen. So entstand aus P,P-Dibenzyl-P-aminomethylphosphinoxyd (2), R = C₆H₅, Fp = 112 °C, mit 1 Mol Natriumnitrit in Eisessig momentan P,Diazomethyl-P,P-dibenzylphosphinoxyd (3) mit R = C₆H₅, Ausb. 90 %, Fp = 99 °C, und aus P,P-Diphenyl-P-amino-methylphosphinoxyd (2), R = C₆H₅, Fp = 101 °C, in analoger Weise P,Diazomethyl-P,P-diphenylphosphinoxyd (3), R = C₆H₅, Ausb. 70 %, Fp = 56 °C. Beide Diazomethyl-phosphinoxyde sind sehr beständige, intensiv gelbe Verbindungen. Sie gehen in methanolischer Lösung bei Zugabe von Salzsäure in die Chlormethyl-phosphinoxyde (1) über und reagieren in Benzol/Äther mit Triphenylphosphin zu den Phosphazinen (4), die aus der Lösung auskristallisieren;



durch Erhitzen mit 80-proz. Äthanol werden diese Verbindungen zu den Phosphinylformaldehyd-hydrazenen (5) hydrolysiert, die nach Entfernen des Alkohols durch Chloroform/Wasser vom gleichzeitig entstandenen Tripheophosphinoxid getrennt werden.

Die präparativ interessantesten Umsetzungen der Diazo-methyl-phosphinoxyde sind die Additionsreaktionen an ungesättigte Verbindungen, die zu den auf anderem Wege nicht zugänglichen Phosphinoxyden der Pyrazolin-Reihe



führen. Durch Erwärmen von P-Diazomethyl-P,P-diphenylphosphinoxid (3), R = C₆H₅, mit Methyl-vinylketon oder Maleinsäure-dimethylester in Dioxan oder Toluol, Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisieren des Rückstandes aus Methanol erhielten wir z. B. die Pyrazoline (6), Fp = 169 °C, und (7), Fp = 153 °C, mit etwa 70 % Ausbeute.

Eingegangen am 12. Oktober 1965 [Z 82]

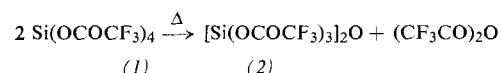
Trifluoracetate des Siliciums, Germaniums und Zinns [1]

Von Dr. P. Sartori und Dipl.-Chem. M. Weidenbruch

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Aachen

Bei der Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit Trifluoressigsäure in wasserfreiem Benzol (250 Std./70 °C, Molverhältnis 1:2) kann nach der Abtrennung aller bis 100 °C/760 Torr destillierenden Substanzen das Silicium-tetrakis(trifluoracetat) (1), $K_p = 51 \text{ }^{\circ}\text{C}/1 \text{ Torr}$ [2], durch fraktionierende Vakuumdestillation in einer Ausbeute von 25 % isoliert werden. Als Destillationsrückstand verbleibt in ebenfalls 25-proz. Ausbeute eine hochviscose, farblose Flüssigkeit, die sich auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren läßt. Auf Grund der Analyse (Si: $\text{CF}_3\text{COO} = 1,0:2,0$) und der Unlöslichkeit in allen nicht protonenaktiven Lösungsmitteln und der extrem niedrigen Flüchtigkeit muß dieser Verbindung die Struktur eines polymeren Siliciumoxyd-bis(trifluoracetats) zugeschrieben werden. Molgewichtsbestimmungen sind wegen der Unlöslichkeit und Nichtflüchtigkeit der Substanz nicht möglich.

Bei kurzen Erhitzen von (1) unter trockenem Stickstoff auf 200 °C wird unter Abspaltung von Trifluoressigsäureanhydrid Hexakis(trifluoracetoxy)-disiloxan (2), $K_p = 120\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{ Torr}$, gebildet:



Wegen der zu geringen Reaktionsfähigkeit der Metall-Halogen-Bindung lassen sich die Trifluoracetate des Germaniums und Zircons nicht durch direkte Umsetzung ihrer Tetrahalogenide mit Trifluoressigsäure gewinnen. Die Darstellung der Trifluoracetate gelingt in Ausbeuten von ca. 25 % durch achtstündige Reaktion von Germaniumtetrachlorid bzw. Zirzentetrachlorid mit Quecksilber(II)-trifluoracetat in wasserfreier Trifluoressigsäure bei 0 °C. Nach der Abtrennung vom Quecksilber(II)-chlorid kann Germanium-tetrakis(trifluoracetat) (3) durch fraktionierende Vakuumdestillation als farblose Flüssigkeit, Kp = 20 °C/0,1 Torr, gewonnen werden. (3) zersetzt sich schon bei Raumtemperatur langsam unter Abspaltung von Trifluoracetanhydrid in feste polymere Germoxane. Zur Isolierung des Zinn-tetrakis(trifluoracetats) (4), Fp = 112 °C, wird nach dem Abfiltrieren des Quecksilber(II)-chlorids bei 20 °C/15 Torr bis zur weitgehenden Kristallisation eingeelegt und die Kristallmasse unter Luftausschluß filtriert. Durch fraktionierende Sublimation im Hochvakuum bei 70 °C/10⁻³ Torr erhält man (4) in Form rein weißer Kristalle.

Ein weiterer Zugang zu (4) besteht in der Spaltung von Tetraphenylzinn mit Trifluoressigsäure bei 40 °C. Die geringe

Ausbeute (7 %) ist wie bei den obigen Reaktionen auf die gleichzeitige Stannoxanbildung zurückzuführen. Während die analoge Umsetzung von Tetraphenylgermanium mit Tri-fluoresigsäure allein keinen nennenswerten Umsatz liefert, bildet sich in wasserfreiem Benzol bei 80 °C quantitativ Tri-phenylgermanium-trifluoracetat, das durch Sublimation bei 120 °C/10⁻³ Torr gereinigt werden kann und dabei in Form weißer Kristallnadeln, Fp = 122 °C, anfällt.

Für alle Trifluoracetate der Elemente der 4. Hauptgruppe des Periodensystems, einschließlich des länger bekannten Blei-tetrakis(trifluoracetats)^[3], können auf Grund ihrer Flüchtigkeit und der Carbonylabsorptionen bei hohen Frequenzen [$\nu_{C=O} = 1815$ (Si), 1770 (Ge) und 1750 cm⁻¹ (Sn)] weitgehend unpolare Bindungen innerhalb der Struktur M—O—CO angenommen werden.

Eingegangen am 12. Oktober 1965 [Z 81]

[1] 3. Mitteilung über Reaktionen von Metallhalogeniden mit Perfluormonocarbonsäuren. — 2. Mitteilung: P. Sartori u. M. Weidenbruch, Angew. Chem. 77, 1076 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, Heft 12 (1965).

[2] P. Sartori u. M. Weidenbruch, Angew. Chem. 76, 376 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 376 (1964).

[3] DAS 1094462 (28. Okt. 1958), E. I. du Pont de Nemours u. Co.

Stereospezifische Synthese von D-Hydroxynitrilen und optisch aktiven Äthanolaminen

Von Dr. W. Becker^[1], cand. phil. H. Freund^[2] und Prof. Dr. E. Pfeil

Chemisches Institut der Universität Marburg

In Gegenwart des Enzyms D-Hydroxynitril-Lyase(4.1.2.10)^[3] entstehen aus Aldehyden und Blausäure D-Hydroxynitrile in ausgezeichneten Ausbeuten mit hoher optischer Reinheit.

D-(+)-Mandelsäurenitrit:

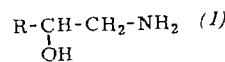
Man bringt 40 ml (42 g; 0,4 Mol) Benzaldehyd und 80 mg D-Hydroxynitril-Lyase in einen 1000 ml-Meßkolben und füllt mit 0,05 M 50-proz. alkoholischem Acetatpuffer (pH = 5,4) auf 980 ml auf. Nach dem Überschichten mit 20 ml (14 g; 0,52 Mol) wasserfreier Blausäure schüttelt man um und wartet die Konstanz des Drehwerts ab (ca. 20 min). Durch Ausschütteln mit CHCl₃ läßt sich das D-(+)-Mandelsäurenitrit aus der wäßrig-alkoholischen Phase entfernen. Nach Trocknen und Abdampfen des Extraktionsmittels im Vakuum hinterbleiben 51 g eines hellgelben, klaren Öls der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{20} = +39^\circ$ (c=5, CHCl₃), das im Eisschrank zu farblosen Kristallen erstarrt. Die Rohausbeute beträgt 96 %, das Rohprodukt besitzt eine optische Reinheit von 90 %.

Umgesetzter Aldehyd	Rohausb. an D-Hydroxynitril [%]	$[\alpha]_D^{20}$ des Rohproduktes
Benzaldehyd	96	+39,0 ° (c=5, CHCl ₃)
m-Methylbenzaldehyd	100	+25,9 ° als Öl
p-Methylbenzaldehyd	98	+30,0 ° (c=5, Benzol)
m-Hydroxybenzaldehyd	94	+21,5 ° (c=5, CH ₃ OH)
m-Methoxybenzaldehyd	96	+32,0 ° (c=5, CHCl ₃)
Heliotropin	98	+39,5 ° (c=5, CHCl ₃)
Thiophen-2-carbaldehyd	88	+38,9 ° (c=5, CHCl ₃)
Furfurol	85	+30,6 ° als Öl
Crotonaldehyd	69	-22,0 ° (c=5, CHCl ₃)
Acetaldehyd	28	+ 8,2 ° (c=5, CHCl ₃)
Propanal	45	+14,0 ° (c=5, CHCl ₃)
n-Butanal	88	+ 6,7 ° (c=5, CHCl ₃)
iso-Butanal	84	+ 3,2 ° (c=5, CHCl ₃)
n-Pentanal	86	+ 6,5 ° (c=5, CHCl ₃)

Die Synthesen lassen sich kontinuierlich durchführen, wenn man das Enzym durch Adsorption an einen hochmolekularen Träger (z. B. ECTEOLA-Cellulose) bindet und diese Kom-

bination in eine Säule füllt. In der im wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Reaktionsmedium (je nach Löslichkeit des Aldehyds) unlöslichen Enzym-Träger-Substanz ist das Enzym außerordentlich beständig^[4].

Durch Reduktion der D-Hydroxynitrile mit LiAlH₄ in Äther lassen sich substituierte optisch aktive Äthanolamine gewinnen. Die Äthanolamine (1) wurden aus den rechts-drehenden D-Hydroxynitrilen erhalten.



R	Ausb. [%]	$[\alpha]_D^{20}$ (c=5, CHCl ₃)
Phenyl	66	-71 °
p-Tolyl	80	-32 °
Benz[d]-1,3-dioxol-5-yl	50	-50 °
2-Thienyl	73	-35 °
2-Furyl	68	-28 °

Eingegangen am 12. Oktober 1965 [Z 84]

[1] Dissertation, Universität Marburg, 1964.

[2] Staatsexamensarbeit, Universität Marburg, 1965.

[3] Gewinnung aus käuflicher Bittermandelkleie oder aus Süßmandelmehl: W. Becker, U. Benthein, E. Eschenhof u. E. Pfeil, Biochem. Z. 337, 156 (1963); Angew. Chem. 75, 93 (1963); W. Becker u. E. Pfeil, Naturwissenschaften 51, 193 (1964).

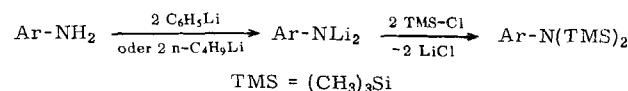
[4] DBP-Anmeldung Nr. P 36473 IVb/12 o (7. April 1965), Erf.: W. Becker u. E. Pfeil.

Trimethylsilyl-Reste als N-Schutzgruppen bei metallorganischen Synthesen mit Halogenanilinen

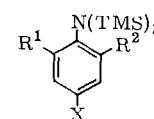
Von Prof. Dr. W. Broser und Dipl.-Chem. W. Harrer

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Die Amin-Wasserstoffatome des Anilins lassen sich relativ leicht durch Trimethylsilylreste ersetzen^[1]:



Da bei Anwendung stöchiometrischer Mengen des Lithiumreagens die Halogenatome von Halogenanilinen nicht substituiert werden, eignen sich die TMS-Gruppen wegen ihrer leichten hydrolytischen Abspaltbarkeit als Schutzgruppen bei metallorganischen Synthesen mit Halogenanilinen. So lassen sich durch Zutropfen des metallorganischen Reagens (2 Mol) zur ätherischen Lösung des Halogenanilins (1 Mol), anschließende Zugabe von zunächst einem Mol Trimethylchlorsilan, Verdrängen des Äthers durch Ligroin, Hinzufügen des zweiten Mols Trimethylchlorsilan (+ 20 % Überschuß) und 8- bis 10-stündiges Kochen unter Rückfluß die folgenden Verbindungen mit Ausbeuten von 80–85 % synthetisieren: N,N-Bis(trimethylsilyl)-4-bromanilin (1a), gelbes Öl, Kp = 86–87 °C/1 Torr, N,N-Bis(trimethylsilyl)-2-methoxy-4-bromanilin (1b), farbloses Öl, Kp = 99–100 °C/1 Torr, N,N-Bis(trimethylsilyl)-2,6-dimethoxy-4-bromanilin (1c), farblose kristalline Substanz, Kp = 112–113 °C/1 Torr, Fp = 73 °C.



(1), X = Br

(2), X = Li

(3), X = COOLi

(4), X = COOTMS

(a), R¹ = R² = H

(b), R¹ = H, R² = OCH₃

(c), R¹ = R² = OCH₃