

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<sup>-3</sup> 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)<sup>[3]</sup>, können auf Grund ihrer Flüchtigkeit und der Carbonylabsorptionen bei hohen Frequenzen [ $\nu_{C=O} = 1815$  (Si), 1770 (Ge) und 1750 cm<sup>-1</sup> (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<sup>[1]</sup>, cand. phil. H. Freund<sup>[2]</sup> und Prof. Dr. E. Pfeil

Chemisches Institut der Universität Marburg

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

#### D-(+)-Mandelsäurenitrit:

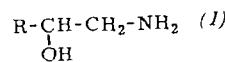
Man bringt 40 ml (42 g; 0,4 Mol) Benzaldehyd und 80 mg D-Hydroxynitril-Lyase in einen 1000 ml-Meßkolben und füllt mit 0,05 M 50-proz. alkoholischem Acetatpuffer (pH = 5,4) auf 980 ml auf. Nach dem Überschichten mit 20 ml (14 g; 0,52 Mol) wasserfreier Blausäure schüttelt man um und wartet die Konstanz des Drehwerts ab (ca. 20 min). Durch Ausschütteln mit CHCl<sub>3</sub> 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, CHCl<sub>3</sub>), 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 <sub>3</sub> )
m-Methylbenzaldehyd	100	+25,9 ° als Öl
p-Methylbenzaldehyd	98	+30,0 ° (c=5, Benzol)
m-Hydroxybenzaldehyd	94	+21,5 ° (c=5, CH <sub>3</sub> OH)
m-Methoxybenzaldehyd	96	+32,0 ° (c=5, CHCl <sub>3</sub> )
Heliotropin	98	+39,5 ° (c=5, CHCl <sub>3</sub> )
Thiophen-2-carbaldehyd	88	+38,9 ° (c=5, CHCl <sub>3</sub> )
Furfurol	85	+30,6 ° als Öl
Crotonaldehyd	69	-22,0 ° (c=5, CHCl <sub>3</sub> )
Acetaldehyd	28	+ 8,2 ° (c=5, CHCl <sub>3</sub> )
Propanal	45	+14,0 ° (c=5, CHCl <sub>3</sub> )
n-Butanal	88	+ 6,7 ° (c=5, CHCl <sub>3</sub> )
iso-Butanal	84	+ 3,2 ° (c=5, CHCl <sub>3</sub> )
n-Pentanal	86	+ 6,5 ° (c=5, CHCl <sub>3</sub> )

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<sup>[4]</sup>.

Durch Reduktion der D-Hydroxynitrile mit LiAlH<sub>4</sub> 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 <sub>3</sub> )
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).

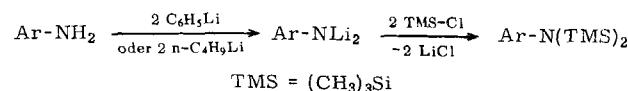
[4] DBP-Anmeldung Nr. P 36473 IVb/12 o (7. April 1965), Erf.: W. Becker u. E. Pfeil.

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

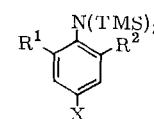
Von Prof. Dr. W. Broser und Dipl.-Chem. W. Harrer

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Die Amin-Wasserstoffatome des Anilins lassen sich relativ leicht durch Trimethylsilylreste ersetzen<sup>[1]</sup>:



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), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H

(b), R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = OCH<sub>3</sub>

(c), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = OCH<sub>3</sub>

In den Verbindungen (1a)–(1c) lässt sich das Halogen mit metallischem Lithium oder mit n-Butyllithium in Äther unter Stickstoff bei 25–35 °C durch Lithium ersetzen. Die Produkte (2a)–(2c) ähneln in ihrem chemischen Verhalten dem Phenyllithium. So entstehen beispielsweise bei langsamem Zufluss der ätherischen Lösungen von (2a)–(2c) zu einer stark gerührten Suspension von festem Kohlendioxyd in Äther bei –80 °C die Lithiumbenzoate (3a)–(3c), aus denen sich durch Abspaltung der Schutzgruppen (kurzes Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure oder 10-proz. Essigsäure) die entsprechenden p-Aminobenzoësäuren gewinnen lassen. Die Lithiumbenzoate (3a)–(3c) können mit Trimethylchlorsilan in siedendem Ligroin in die TMS-Ester (4a)–(4c) übergeführt werden [(4a): Kp = 129–131 °C/1 Torr, (4b): 134 bis 135 °C/1 Torr, (4c): 136–137 °C/1 Torr; blaßgelbe, viscose Öle, die nach längerer Zeit kristallin erstarrten].

Bei der Umsetzung von (2a)–(2c) mit Kohlensäureäthylester in siedendem Äther und anschließender Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure bei 40–60 °C entstehen die entsprechenden Triphenylhydroxymethan-Derivate. Weiterhin wurden alle m-methoxylierten Parafuchsine synthetisiert, die durch Kombination der Verbindungen (2a)–(2c) mit den Estern (4a)–(4c) zugänglich sind.

Eingegangen am 13. Oktober 1965 [Z 79]

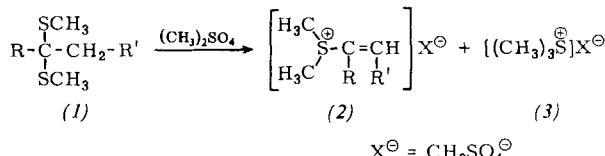
[1] U. Wannagat, C. Krüger u. H. Niederprüm, Z. anorg. allg. Chem. 314, 82, 89 (1962).

### Darstellung von 1,2-disubstituierten Vinylsulfoniumsalzen und Alkyl-vinylsulfiden sowie von Äthinylsulfonium- und -selenoniumsalzen

Von Priv.-Doz. Dr. J. Gosselck, Dipl.-Chem. L. Béress, Dipl.-Chem. H. Schenk und Dipl.-Chem. G. Schmidt

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

Einen einfachen Zugang zu Dialkyl-vinylsulfoniumsalzen, die im Vinylrest in 1,2-Stellung disubstituiert sind, fanden wir in der Umsetzung von Dimethylmercaptalen (1) mit überschüssigem säurefreiem Dimethylsulfat. Unter den Reaktionsbedingungen (1–2 Std. Erwärmen auf 90–110 °C) tritt eine alkylierende Spaltung der Mercaptale zu einem äquimolaren Gemisch aus Dimethyl-vinylsulfonium-methylsulfat (2) und Trimethylsulfonium-methylsulfat (3) ein. Die Ausbeuten an (2) betragen 60–80 %<sup>[1]</sup>. Man isoliert die Verbindungen (2), indem man das Reaktionsgemisch mehrmals mit wasserfreiem Äther wäscht, den Rückstand in Wasser aufnimmt und (2) mit Pikrinsäure, Perchlorsäure oder Natriumtetraphenylborat<sup>[2]</sup> ausfällt. (3) bleibt dabei in Lösung.

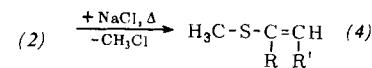


R	R'	analysiert als	Fp [°C]
(2a)	Methyl	N-Pyridyl	152
(2b)	Phenyl	4-Nitrophenoxy	199
(2c)	Methyl	2,4-Dinitrophenyl	178
(2d)	Phenyl	Phenyl	161
(2e)	4-Nitrophenyl	4-Nitrophenyl	184
(2f)	Phenyl	—COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Tetraphenylborat 134–135
(2g)	β-Naphthyl	—COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Pikrat 138–139

Auch die Methylierung von Methyl-vinylsulfiden mit Dimethylsulfat führt unter den genannten Bedingungen zu Dialkyl-vinylsulfoniumsalzen (2h)–(2l) (Ausbeuten: 60–80 %).

	R	R'	analysiert als	Fp [°C]
(2h)	H	Phenyl	Pikrat	127
(2i)	Phenyl	Benzoyl	Pikrat	150
(2k)	Benzoyl	4-Chlorphenyl	Methylsulfat	158
(2l)	Benzoyl	4-Nitrophenyl	Perchlorat	202

Im Gegensatz zu den stabilen Trimethylsulfoniumsalzen (3) sind die Dialkyl-vinylsulfoniumsalze (2) sehr reaktionsfreudige Verbindungen. Erhitzt man ihre wäßrige Lösung mit wässriger, in der Hitze gesättigter NaCl-Lösung 10–15 min zum Sieden, so entstehen unter Abspaltung von Methylchlorid glatt die 1,2-disubstituierten Methyl-vinylsulfide (4), die man ausäthert und durch Destillation oder Kristallisation isoliert. Die Ausbeuten liegen zwischen 40 und 70 %.

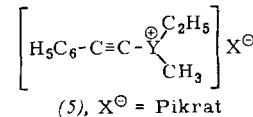


(4), R	R'	Kp [°C/Torr] (Fp [°C])
4-Nitrophenyl	4-Nitrophenyl	(214)
Phenyl	2-Pyridyl	(176) [a]
Phenyl	—COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	117–119/0,01
4-Nitrophenyl	—COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(59–60)
4-Chlorphenyl	—COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	127–128/1,5 × 10 <sup>-5</sup>
α-Naphthyl	—COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(102–103)
1,4-Phenylen	—COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(108)
4-Pyridyl	—COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(67–68)
2-Pyridyl	—COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(157–158) [b]
Phenyl	4-Nitrophenoxy	(75)
Phenyl	Phenylthio	142/0,01
Phenyl	Phenyl	130/0,01

[a] Als N-Methyl-perchlorat.

[b] Als N-Hydropikrat.

Man erhält die Methyl-vinylsulfide (4) auch direkt aus den Mercaptalen (1) und Dimethylsulfat, wenn man nur auf 40–50 °C erhitzt, anschließend ausäthert und überschüssiges Alkylierungsmittel mit NH<sub>3</sub> zerstört.



(5), Y	Fp [°C]	νC≡C [cm <sup>-1</sup> ]
S	100	2195
Se	89	2150

Durch Alkylierung des Methyl-β-phenyläthinylsulfids oder -selenids mit Triäthyloxonium-fluoroborat ohne Lösungsmittel erhielten wir die farblosen, sehr hygrokopischen Äthinylsulfonium- bzw. -selenoniumsalze (5), die als Pikrate isoliert wurden.

Eingegangen am 13. Oktober 1965 [Z 85a]

[1] Lediglich im Fall (2a) betrug die Ausbeute nur 30 %.

[2] Bei Verwendung von Natriumtetraphenylborat ist die Abtrennung von (3) durch fraktionierende Kristallisation aus Acetonitril erforderlich.