

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:

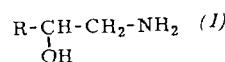
Man bringt 40 ml (42 g; 0,4 Mol) Benzaldehyd und 80 mg D-Hydroxynitril-Lyase in einen 1000 ml-Meßkolben und füllt mit 0,05 M 50-proz. alkoholischem Acetatpuffer (pH = 5,4) auf 980 ml auf. Nach dem Überschichten mit 20 ml (14 g; 0,52 Mol) wasserfreier Blausäure schüttelt man um und wartet die Konstanz 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] Staatsexamsarbeit, 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).

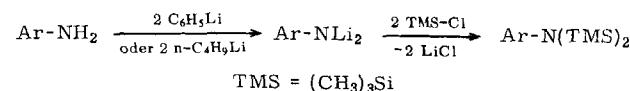
[4] DBP-Anmeldung Nr. P 36473 IVb/12 o (7. April 1965), Erf.: W. Becker u. E. Pfeil.

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

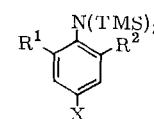
Von Prof. Dr. W. Broser und Dipl.-Chem. W. Harrer

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