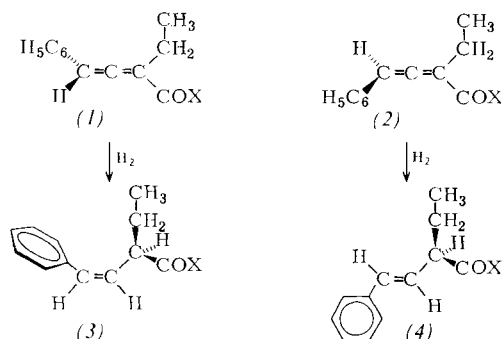


Enzymatische Umsetzungen von enantiomeren Molekülen ohne Asymmetriezentrum wurden bisher noch kaum untersucht. Werden 1.0 mmol des Racemats (1), (2) als Natriumsalz mit 1.2 g (bezogen auf Trockensubstanz) *C. kluyveri* in 25 ml



X = OH oder SCoA (Thioester mit Coenzym A)

0.1 M Phosphatpuffer (pH=7.0) bei 35 °C unter 1 atm Wasserstoffgas geschüttelt, so entstehen zwei Produkte. (3) und (4), quantitativ und in gleichen Mengen. Die Hydrierung von (1) und (2) in getrennten Ansätzen verläuft gleich schnell. Aus den Daten von (3) und (4) in Tabelle 1 und der Tatsache, daß die Hydrierung von (4) sowie die von einem 1:1-Gemisch von (3) und (4) mit Chlorotris(triphenylphosphan)rhodium das gleiche optisch aktive Produkt ergeben, läßt sich die Struktur von (3) und (4) ableiten. Die Drehung der Natriumsalze der Hydrierungsprodukte von (3) und (4) in Wasser ($c=0.0038$ bzw. 0.0058 g/ml) beträgt $[\alpha]_D^{25} = -31^\circ$ bzw. -29° . Durch die chirale Verdrillung des π -Systems von (3) wird die optische Aktivität stark erhöht. Bei 350 nm beträgt die spezifische Drehung schon fast -2500° .

Tabelle 1. Einige Daten der bei der Hydrierung aus (1) und (2) oder dem Racemat (1), (2) erhaltenen Produkte.

	(3) aus (1)	(4) aus (2)	(3) und (4) aus (1), (2)
UV (Na-Salze in D ₂ O) λ_{max} (ε)	245 nm (7000)	255 nm (14100)	250 nm (10500)
Retentionszeit bei Hochdrucksäulenchromatographie bezogen auf (1), (2)	0.6	1.0	0.6 und 1.0
$[\alpha]_D^{25}$ der Na-Salze ($c=0.038$ g/ml D ₂ O)	-215	+ 7	-115
$[\alpha]_D^{25}$ der freien Säuren ($c=0.014$ g/ml CHCl ₃)	-450	- 66	-225
Kopplungskonstanten J der vinylichen Protonen im NMR-Spektrum	12 Hz	15 Hz	...

Ob (3) und (4) in der *R*- oder *S*-Konfiguration vorliegen, kann man noch nicht mit Sicherheit sagen. Weder (3) noch (4) sind in der Literatur beschrieben. Die *R*-Konfiguration läßt sich jedoch sehr wahrscheinlich machen. Bei einigen Derivaten von 2-Methylcarbonsäuren wie 2-Methyl-3-butenolat, 2-Methylbutyrat und 2-Methylhydrocinnamat zeigt jeweils die Verbindung mit *R*-Konfiguration eine negative Drehung. Bei den beiden erstgenannten Verbindungen bewirkt der Übergang vom Natriumsalz in Wasser zur freien Säure in Chloroform wie bei (3) und (4) (vgl. Tabelle 1) eine Verschiebung der Drehung zu stärker negativen Werten. Da (1) die *cis*-Verbindung (3) und (2) die *trans*-Verbindung (4) ergibt und unter der Voraussetzung, daß die *R*-Konfiguration in (3) und (4) vorliegt, erfolgt die Wasserstoffaddition *trans*. Dies entspricht der *trans*-Addition durch die Butyryl-CoA-Dehydrogenase^[4]. Es ist erstaunlich, daß beide Enantiomere gleich rasch gebildet werden, insbesondere auch wegen der sterisch sehr ungünstigen *cis*-Konfiguration von (3).

Eingegangen am 19. Juni 1974 [Z 63 b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52216-94-1 / (2): 52340-23-5 / Racemat (1), (2): 52248-51-8

(3): 52216-95-2 / (3) (Na-Salze): 52216-96-3 / (4): 52216-97-4 / (4) (Na-Salze): 52216-98-5.

[1] H. Simon, B. Rambeck, H. Hashimoto, H. Günther, G. Nohynek u. H. Neumann, Angew. Chem. 86, 675 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 9 (1974).

[2] Wir danken den Herren Prof. G. Kresze und Dr. W. Runge für Diskussion und die Allencarbonsäuren (Synthese nach [3]).

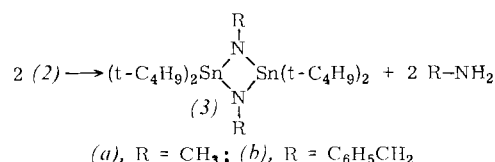
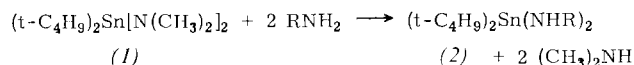
[3] G. Kresze, W. Runge u. E. Ruch, Liebigs Ann. Chem. 756, 112 (1972); G. Kresze u. W. Runge, noch unveröffentlicht.

[4] H. J. LaRoche, M. Kellner, H. Günther u. H. Simon, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 352, 399 (1971).

1,3,2,4-Diazadistannetidine, die ersten viergliedrigen Cyclostannazane

Von Dieter Hänssgen und Inge Pohl^[*]

Die Sonderstellung der tert.-Butylzinn-Element-Verbindungen^[1,2] zeigt sich u. a. bei der Einwirkung von Di-tert.-butylstannyl-bis(dimethylamin) (1) auf überschüssiges Methyl- oder Benzylamin. Im Gegensatz zu anderen Diorganostannyl-bis(dialkylaminen), die zu Cyclotristannazanen reagieren^[3], entsteht aus (1) das Stannylamin (2), das bei 100 bis 130 °C unter Abspaltung von Alkylamin zu den neuartigen 1,3,2,4-Diazadistannetidinen (3a) bzw. (3b) kondensiert. (3a) und



(3b) bilden farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle, die sich gut in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen lösen.

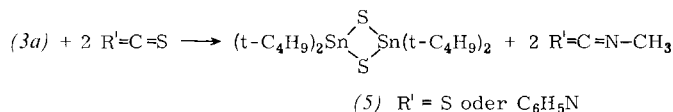
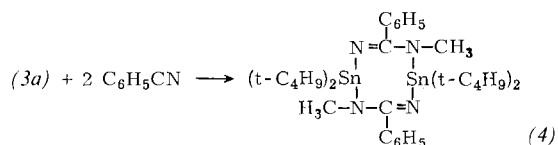
Während aus (3a) z. B. mit Benzonnitril durch 1,2-dipolare Addition unter Ringerweiterung der achtgliedrige Heterocyclo (4) entsteht (Fp = 220 °C), bilden sich mit schwefelhaltigen Heterokumulenen wie Schwefelkohlenstoff oder Phenylisothiocyanat das Dithiadistannetan (5) und Isothiocyanat bzw. Carbodiimid.

Zusammensetzung und Struktur von (3a), (3b) und (4) wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol) sowie IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren gesichert.

Massenspektren (Auswahl) (m/e): (3a): 526 (Molekül-Ion); 469, 412, 355, 298 (rel. Int. 100%), entsprechend M - 1, 2, 3 bzw. 4 t-C₄H₉; 269 Sn-N(CH₃)-Sn. (3b): 678 (Molekül-Ion); 621, 564 (rel. Int. 100%), 507, 450, entsprechend M - 1,

[*] Dr. D. Hänssgen und cand. chem. I. Pohl
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Max-Planck-Straße

2, 3 bzw. 4 t-C₄H₉; 345 Sn—N(CH₂C₆H₅)—Sn. Die Fragmente sind nur für ¹²⁰Sn angegeben.



¹H-NMR-Spektren (aufgenommen bei 37°C in C₆D₆, TMS intern, δ-Werte);

(3a): t-C₄H₉ = −1.07 (J_{H-C-N}¹²⁰Sn = 74/76 Hz);
H₃CN = −2.95 (J_{H-C-N}¹¹⁷Sn = 49/51 Hz).

(3b): t-C₄H₉ = −1.22 (J_{H-C-N}¹¹⁷Sn = 73.5/77 Hz);
H₂C = −4.44 (J_{H-C-N}¹¹⁷Sn = 45/47 Hz);
C₆H₅ = −7.42 bis −7.12 (m).

(5) wurde durch Vergleich mit einer auf anderem Wege hergestellten Probe^[4] identifiziert.

1,3-Disubstituierte 2,4-Di-tert.-butyl-1,3,2,4-diazadistannetidine (3)

Zu 3.21 g (10 mmol) (1) tropft man bei 0°C 20 mmol primäres Amin und erwärmt anschließend langsam auf 120°C (3 h). Durch Sublimation des Rohproduktes bei 120°C/0.2 Torr erhält man 2.35 g (94%) (3a) als farblose Kristalle, Fp = 155°C. – Zur Isolierung von (3b) wird das überschüssige Benzylamin bei 120°C/0.1 Torr abgedampft und der feste Rückstand zweimal aus n-Heptan umkristallisiert; farblose Kristalle, Fp = 220°C (Zers.); Ausb. 1.00 g (30%).

Eingegangen am 11. Juni 1974 [Z 64]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52195-97-8 / (3a): 52195-98-9 / (3b): 52195-99-0 /
(4): 52196-00-6 / (5): 52196-01-7 / CH₃NH₂: 74-89-5 /
C₆H₅CH₂NH₂: 100-46-9 / C₆H₅CN: 100-47-0 / CS₂: 75-15-0 /
C₆H₅NCS: 103-72-0.

[1] B. A. Nerett u. R. S. Tobias, Chem. Ind. (London) 1963, 40.

[2] H. J. Götz, Angew. Chem. 86, 104 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 88 (1974).

[3] K. Jones u. F. Lappert, J. Chem. Soc. 1965, 1944.

[4] H. Puff u. R. Zimmer, noch unveröffentlicht.

Umsetzung eines Vinylfluorides mit Antimonpentafluorid. Versuche zur Erzeugung eines stabilen Vinylkations^{[1]**}

Von Hans-Ullrich Siehl, James C. Carnahan jr., Lothar Eckes und Michael Hanack^[*]

Vinylkationen sind bei vielen Solvolyse-, Additions- und Umlagerungsreaktionen als reaktive Zwischenstufen nachgewiesen worden^[2]. Es ist jedoch noch nicht gelungen, langlebige Vinylkationen zu erzeugen und spektroskopisch zu erfassen^[3].

[*] Dipl.-Chem. H.-U. Siehl, Dr. J. C. Carnahan jr., Dipl.-Chem. L. Eckes und Prof. Dr. M. Hanack
Fachbereich 14, Organische Chemie, der Universität
66 Saarbrücken

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir danken Prof. G. Olah für sachliche Hinweise bei der Interpretation der Spektren.

Wir berichten im folgenden über die ersten Versuche, die Methoden zur Erzeugung von trisubstituierten Carbenium-Ionen^[4] auf Vinylhalogenide anzuwenden und die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der erhaltenen Lösungen bei tiefen Temperaturen aufzunehmen.

In einem typischen Experiment wurde eine gekühlte Lösung von 1.5 mmol 1-Fluor-1-(p-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (1) in 2 ml SO₂ClF in sehr kleinen Tropfen unter intensivem Rühren und unter Stickstoff zu einer auf −78°C gekühlten Lösung von 17 mmol gereinigtem SbF₅ in 2 ml SO₂ClF getropft^[5]. Die rötliche, homogene Lösung wurde unter Stickstoff in ein vorgekühltes NMR-Röhrchen überführt^[6] und bis zur Aufnahme der Spektren in flüssigem Stickstoff eingefroren.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Spektren von (1) in CCl₄ bei 22°C und von [(1)+SbF₅] in SO₂ClF bei −73°C. δ-Werte in ppm bezogen auf externes TMS=0.

		(1)	[(1)+SbF ₅]
H ^a	1.73	J _{H-F} = 3.4 Hz	2.22
H ^b	1.80	J _{H-F} = 2.9 Hz	2.22
H ^c	7.24	J _{c-d} = 8.3 Hz	8.58
H ^d	6.78		7.41
H ^e	7.24		8.82
H ^f	6.78		7.57
H ^g	3.74		4.50

Im ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes von (1) mit SbF₅ [(1)+SbF₅] werden gegenüber dem Spektrum von (1) Verschiebungen nach tieferem Feld beobachtet (Tabelle 1). Bei −73°C ähnelt der aromatische Bereich des Spektrums von [(1)+SbF₅] dem Spektrum des von Olah unter gleichen Bedingungen untersuchten p-Methoxybenzylkations^[6] sowohl in bezug auf die chemische Verschiebung der Protonen als auch in bezug auf die Nichtäquivalenz der beiden o- und m-Protonen (H^e, H^f bzw. H^d, H^f).

In Abbildung 1 sind die ¹³C-NMR-Spektren von (1) (Abb. 1a) und von [(1)+SbF₅] (Abb. 1b) gegenübergestellt. Im Spektrum von [(1)+SbF₅] werden die nur wenig nach tiefem Feld verschobenen Methylgruppen (C¹⁰, C¹¹) durch ein einziges Signal angezeigt. Die C—F-Kopplungen sind nicht mehr sichtbar. Besonders weit nach tiefem Feld verschoben ist das Signal bei 187.5 ppm, das nach dem „Off-Resonanz“-Spektrum einem quartären C-Atom entspricht. Dieses Signal kann C⁴ zugeordnet werden, da es etwa um den gleichen Betrag nach tiefem Feld verschoben ist wie das entsprechende Signal im Spektrum des p-Methoxybenzylkations^[6]. Die Signale bei 148.6 und 144.2 ppm bzw. bei 126.8 und 119.6 ppm ergeben im „Off-Resonanz“-Spektrum Dubletts und können analog^[6] den o-(C², C⁶) bzw. m-Positionen (C³, C⁵) zugeordnet werden. Die Nichtäquivalenz von C² und C⁶ sowie C³ und C⁵ ist vermutlich auf die eingefrorene Rotation der CH₃O-Gruppe bei tiefen Temperaturen zurückzuführen^[6]. Die Zuordnung der Signale soll als vorläufig angesehen werden.

Daß die beiden Methyl-C-Atome (C¹⁰, C¹¹) in [(1)+SbF₅] nur ein Signal ergeben, ist mit der erwarteten Symmetrie für ein substituiertes lineares Vinylkation im Einklang. Eine Komplexierung von (1) mit SbF₅ an der p-Methoxygruppe kann durch den Vergleich der Spektren von (1) und (2) mit SbF₅ als alleinige Ursache der beobachteten Tieffeldverschiebung ausgeschlossen werden. Bei der Protonierung von