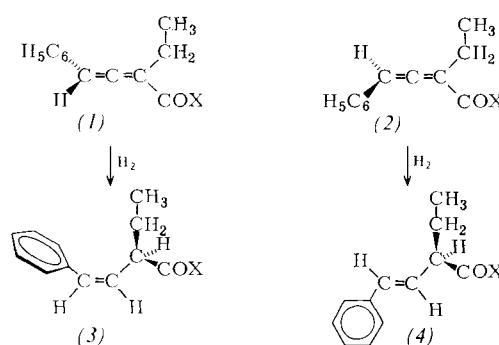


Enzymatische Umsetzungen von enantiomeren Molekülen ohne Asymmetriezentrum wurden bisher noch kaum untersucht. Werden 1.0 mmol des Racemats (1), (2) als Natriumsalz mit 1.2 g (bezogen auf Trockensubstanz) *C. kluveri* in 25 ml



X = OII 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.  $-29^\circ$ . Durch die chirale Verdrillung des  $\pi$ -Systems von (3) wird die optische Aktivität stark erhöht. Bei 350 nm beträgt die spezifische Drehung schon fast  $-2500^\circ$ .

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

UV (Na-Salze in  $D_2O$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\varepsilon$ )  
Retentionzeit bei Hochdrucksäulenchromatographie bezogen auf (1), (2)  
 $[\alpha]_D^{25}$  der Na-Salze ( $c = 0.038$  g/ml  $D_2O$ )  
 $[\alpha]_D^{25}$  der freien Säuren ( $c = 0.014$  g/ml  $CHCl_3$ )  
Kopplungskonstanten J der vinylischen Protonen im NMR-Spektrum

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-butenoat, 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<sup>[4]</sup>. 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 63b]

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]).

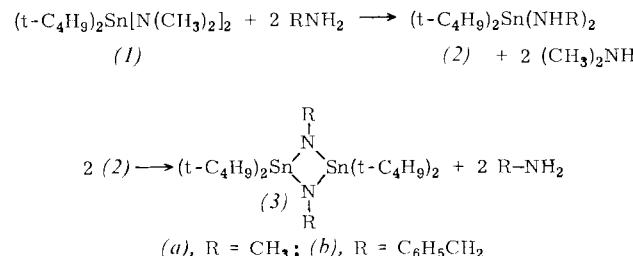
[3] G. Kresze, W. Runge u. E. Ruch, Liebigs Ann. Chem. 756, 112 (1972); G. Kresze u. W. Runge, noch unveröffentlicht.

[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<sup>[1]</sup>

Die Sonderstellung der tert.-Butylzinn-Element-Verbindungen<sup>[1,2]</sup> 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<sup>[3]</sup>, entsteht aus (1) das Stannyldamin (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 Benzonitril durch 1,2-dipolare Addition unter Ringerweiterung der achtgliedrige Heterocyclus (4) entsteht ( $\text{Fp} = 220^\circ\text{C}$ ), bilden sich mit schwefelhaltigen Heterokumulen wie Schwefelkohlenstoff oder Phenylisothiocyanat das Dithiadistannetan (5) und Isothiocyanat bzw. Carbodiimid.

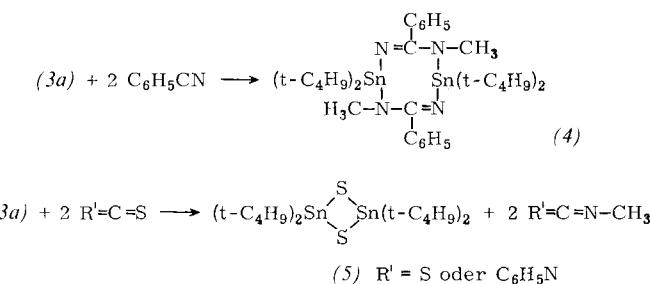
Zusammensetzung und Struktur von (3a), (3b) und (4) wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung (kryoskopisch in Benzol) sowie IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren gesichert.

Massenspektren (Auswahl) (m/e): (3a): 526 (Molekül-Ion); 469, 412, 355, 298 (rel. Int. 100%), entsprechend  $M - 1$ , 2, 3 bzw. 4  $t\text{-C}_4\text{H}_9$ ; 269 Sn—N(CH<sub>3</sub>)—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-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; 345 Sn—N(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)—Sn. Die Fragmente sind nur für <sup>120</sup>Sn angegeben.



<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (aufgenommen bei 37°C in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS intern, δ-Werte):

(3a): t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> = -1.07 (J<sub>H—C—H</sub> = 74/76 Hz); H<sub>3</sub>CN = -2.95 (J<sub>H—C—N—H</sub> = 49/51 Hz).

(3b): t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> = -1.22 (J<sub>H—C—H</sub> = 73.5/77 Hz); H<sub>2</sub>C = -4.44 (J<sub>H—C—N—H</sub> = 45/47 Hz); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> = -7.42 bis -7.12 (m).

(5) wurde durch Vergleich mit einer auf anderem Wege hergestellten Probe<sup>[4]</sup> 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 / CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>: 74-89-5 /  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>: 100-46-9 / C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN: 100-47-0 / CS<sub>2</sub>: 75-15-0 /  
 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NCS: 103-72-0.

[1] B. A. Nett 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<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Hans-Ullrich Siehl, James C. Carnahan jr., Lothar Eckes und Michael Hanack<sup>[\*]</sup>

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

[\*] 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<sup>[4]</sup> auf Vinylhalogenide anzuwenden und die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-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 SO<sub>2</sub>ClF in sehr kleinen Tropfen unter intensivem Rühren und unter Stickstoff zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 17 mmol gereinigtem SbF<sub>5</sub> in 2 ml SO<sub>2</sub>ClF getropft<sup>[5]</sup>. Die rötliche, homogene Lösung wurde unter Stickstoff in ein vorgekühltes NMR-Röhrchen überführt<sup>[5]</sup> und bis zur Aufnahme der Spektren in flüssigem Stickstoff eingefroren.

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von (1) in CCl<sub>4</sub> bei 22°C und von [(1) + SbF<sub>5</sub>] in SO<sub>2</sub>ClF bei -73°C. δ-Werte in ppm bezogen auf externes TMS = 0.

(1)			[(1) + SbF <sub>5</sub> ]	
H <sup>a</sup>	{ 1.73	J <sub>H—F</sub> = 3.4 Hz	2.22	
H <sup>b</sup>	{ 1.80	J <sub>H—F</sub> = 2.9 Hz	2.22	
H <sup>c</sup>	7.24	J <sub>c—d</sub> = 8.3 Hz	8.58	J <sub>c—d</sub> ca. 9 Hz
H <sup>d</sup>	6.78		7.41	J <sub>c—e</sub> ca. 10 Hz
H <sup>e</sup>	7.24		8.82	
H <sup>f</sup>	6.78		7.57	
H <sup>g</sup>	3.74		4.50	

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes von (1) mit SbF<sub>5</sub> [(1) + SbF<sub>5</sub>] werden gegenüber dem Spektrum von (1) Verschiebungen nach tieferem Feld beobachtet (Tabelle 1). Bei -73°C ähnelt der aromatische Bereich des Spektrums von [(1) + SbF<sub>5</sub>] dem Spektrum des von Olah unter gleichen Bedingungen untersuchten p-Methoxybenzylkations<sup>[6]</sup> sowohl in bezug auf die chemische Verschiebung der Protonen als auch in bezug auf die Nichtäquivalenz der beiden o- und m-Protonen (H<sup>c</sup>, H<sup>e</sup> bzw. H<sup>d</sup>, H<sup>f</sup>).

In Abbildung 1 sind die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von (1) (Abb. 1a) und von [(1) + SbF<sub>5</sub>] (Abb. 1b) gegenübergestellt. Im Spektrum von [(1) + SbF<sub>5</sub>] werden die nur wenig nach tiefem Feld verschobenen Methylgruppen (C<sup>10</sup>, C<sup>11</sup>) 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 C<sup>4</sup> zugeordnet werden, da es etwa um den gleichen Betrag nach tiefem Feld verschoben ist wie das entsprechende Signal im Spektrum des p-Methoxybenzylkations<sup>[6]</sup>. 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<sup>[6]</sup> den o-(C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup>) bzw. m-Positionen (C<sup>3</sup>, C<sup>5</sup>) zugeordnet werden. Die Nichtäquivalenz von C<sup>2</sup> und C<sup>6</sup> sowie C<sup>3</sup> und C<sup>5</sup> ist vermutlich auf die eingefrorene Rotation der CH<sub>3</sub>O-Gruppe bei tiefen Temperaturen zurückzuführen<sup>[6]</sup>. Die Zuordnung der Signale soll als vorläufig angesehen werden.

Daß die beiden Methyl-C-Atome (C<sup>10</sup>, C<sup>11</sup>) in [(1) + SbF<sub>5</sub>] nur ein Signal ergeben, ist mit der erwarteten Symmetrie für ein substituiertes lineares Vinylkation im Einklang. Eine Komplexierung von (1) mit SbF<sub>5</sub> an der p-Methoxygruppe kann durch den Vergleich der Spektren von (1) und (2) mit SbF<sub>5</sub> als alleinige Ursache der beobachteten Tieffeldverschiebung ausgeschlossen werden. Bei der Protonierung von