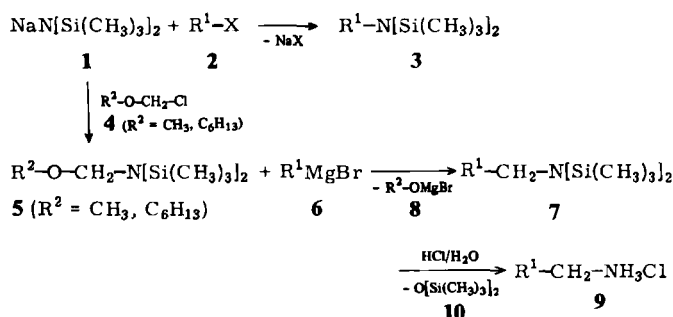


- [2] E. J. Corey, J. W. Sugg, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2554.  
 [3] D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1975, 1574; D. H. R. Barton, W. B. Motherwell in B. M. Trost, C. R. Hutchinson: *Organic Synthesis Today and Tomorrow*, Pergamon Press, Oxford 1981, S. 1.  
 [4] Die Isomere **8** und **8'** wurden durch Chromatographie an Silicagel mit dem Lösungsmittelgemisch Ether-Dichlormethan-Pentan (2:2:1) analysenrein erhalten. Die Strukturzuordnung gelang eindeutig anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (300 MHz): **8**: J<sub>1,2</sub> = 3.6; J<sub>2,3</sub> = 0; J<sub>3,4</sub> = 4.4; J<sub>4,5</sub> = 9.2; J<sub>5,6</sub> = 5.4; J<sub>6,6'</sub> = 8.0 Hz. – **8'**: J<sub>1,2</sub> = 3.7; J<sub>2,3</sub> = 4.7; J<sub>3,4</sub> = 9.1; J<sub>4,5</sub> = 7.4; J<sub>5,6</sub> = 5.8; J<sub>6,6'</sub> = 8.0 Hz. – **10**: J<sub>1,2</sub> = 4.0; J<sub>2,3</sub> = 1.9; J<sub>3,4</sub> = 4.4; J<sub>4,5</sub> = J<sub>5,6</sub> = 6.7; J<sub>5,6'</sub> = 6.8; J<sub>6,6'</sub> = 8.4 Hz. – **12**: J<sub>1,2</sub> = 3.6; J<sub>2,3</sub> = 9.7; J<sub>3,4</sub> = J<sub>4,5</sub> = 10.9; J<sub>5,6</sub> = 2.5; J<sub>5,6'</sub> = 4.9; J<sub>6,6'</sub> = 12.3 Hz.  
 [5] J. J. Patroni, R. V. Stick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 449.  
 [6] J. R. Rasmussen, C. J. Slinger, R. J. Kordish, D. D. Newman-Evans, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4843.

## N,N-Bis(trimethylsilyl)aminomethylierung von Grignard-Verbindungen – eine variable Aminsynthese

Von Hans Jürgen Bestmann\* und Gerhard Wölfel  
 Professor Karl Winnacker zum 80. Geburtstag gewidmet

Natrium-bis(trimethylsilyl)amid **1**<sup>[1]</sup> reagiert mit primären Halogeniden **2** (R<sup>1</sup> = R'–CH<sub>2</sub>, R' = H, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl) zu N,N-Bis(trimethylsilyl)aminen **3**<sup>[2]</sup>. Wir haben nun die α-Chlorether **4** mit **1** zu den N,N-Bis(trimethylsilyl)aminomethylethern **5** umgesetzt. Diese reagieren mit den Grignard-Verbindungen **6** (R<sup>1</sup> siehe Tabelle 1) zu den N,N-Bis(trimethylsilyl)aminen **7** und den Magnesiumalkoholaten **8**. Tabelle 1 zeigt die Variationsbreite der Reaktion. Man kann Grignard-Verbindungen **6** einsetzen, bei denen sich der MgBr-Rest an einem sp<sup>3</sup>-, sp<sup>2</sup>- oder sp-hybridisierten C-Atom befindet. Beim Propargylrest (Beispiel **d** in Tabelle 1) hat sich einmal mehr<sup>[3]</sup> die Verwendung der Aluminium-, Grignard-Verbindung<sup>[4]</sup> besser bewährt als die der Magnesium-Verbindung.



Die Silylamine **7** lassen sich äußerst leicht durch Eintragen in 1 N Salzsäure oder durch Einleiten von gasförmigem HCl in eine Lösung von **7** in feuchtem Diethylether mit über 90% Ausbeute in die Aminhydrochloride **9** überführen, wobei zugleich das Siloxan **10** entsteht<sup>[1]</sup>. Damit ergibt sich eine sehr einfache Methode, um Grignard-Verbindungen **6** in Hydrochloride von homologen Aminen **9** umzuwandeln.

Aus primären Halogeniden wie **2** können somit entweder durch nucleophile Substitution mit **1** silylierte Amine wie **3** oder nach Umpolung über eine Grignard-Verbin-

dung durch elektrophile Substitution um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe verlängerte Verbindungen wie **7** erhalten werden.

Tabelle 1. Ausbeute und Siedepunkt der N,N-Bis(trimethylsilyl)amine **7**.

<b>7</b>	R <sup>1</sup>	Ausb. [%] [a]	Kp [°C/Torr]
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	82	60/20
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	71 [b]	63/0.05
<b>c</b>	H <sub>2</sub> C=CH–CH <sub>2</sub>	70	81/16
<b>d</b>	HC≡C–CH <sub>2</sub> [c]	52	80/18
<b>e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	64	52/0.1
<b>f</b>	α-Naphthyl	52	64/0.01
<b>g</b>	H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> –C≡C	65	52/0.1

[a] Nicht optimiert. [b] Gleiche Ausbeute auch bei der Umsetzung mit **5b**. [c] Es wurde die Al-, Grignard-Verbindung<sup>4</sup> eingesetzt.

## Arbeitsvorschriften

**5**: Zu einer Lösung von 18.4 g (0.1 mol) **1** in 50 mL Hexamethyldisilazan tropft man unter Rühren bei 0°C 0.1 mol **4**. Nach 8 h bei Raumtemperatur wird vom NaCl abgesaugt; das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand fraktionierend destilliert. **5**, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>: Kp = 73°C/16 Torr; **5**, R<sup>2</sup> = n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>: Kp = 124°C/16 Torr.  
**7**: Zu einer etherischen Grignard-Lösung aus 0.025 mol **2** tropft man 0.02 mol **5**, gelöst in 25 mL wasserfreiem Ether. Nach 12 h wird vom ausgefallenen **8** abgesaugt; das Lösungsmittel wird vertrieben und der Rückstand fraktionierend destilliert. Alle Operationen sind unter Stickstoff durchzuführen. – **9**: In eine Lösung von 0.02 mol **7** in 25 mL feuchtem Ether leitet man HCl ein. **9** fällt aus und wird abgesaugt.

Eingegangen am 29. Juli 1983 [Z 495]

- [1] U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* 94 (1961) 1540.  
 [2] K. Rühlmann, *Chem. Ber.* 94 (1961) 2311; H. J. Bestmann, G. Wölfel, W. Rieck, *ibid.*, im Druck.  
 [3] Vgl. H. J. Bestmann, R. Schobert, *Angew. Chem.* 95 (1983) 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 780.  
 [4] E. Truscheit, K. Eiter, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 658 (1962) 65.

## Enzymatische Synthesen chiraler Bausteine aus Racematen: Herstellung von (1R,3R)-Chrysanthemum-, -Permethrin- und -Caronsäure aus racemischen Diastereomergemischen\*\*

Von Manfred Schneider\*, Norbert Engel und Heike Boensmann

Chrysanthemumsäure (1R,3R)-**1a** und Permethrinsäure (1R,3R)-**2a** sind interessante Zielmoleküle für die organische Synthese, da die physiologischen Eigenschaften der von ihnen abgeleiteten insektiziden Pyrethroide eng mit der 1R-Konfiguration zusammenhängen. Dies gilt auch für

[\*] Prof. Dr. M. Schneider, Dr. N. Engel, H. Boensmann  
 FB 9 – Organische Chemie der Universität-GH  
 Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

[\*\*] Hydrolytische Enzyme in der organischen Synthese, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der Bayer AG für Chemikalien und die Bestimmung der Enantiomerenreinheit durch Hochfeld-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (Dr. J. Kurz) und Boehringer Mannheim für Enzyme.