

7b: (CDCl₃) 0.70 und 1.08 (2d, *J* = 7 Hz, 6H; CH(CH₃)₂), 1.22–1.84 und 1.96–2.08 (m, 6H; (CH₂)₃CH₂N), 1.49 (s, 3H; 2-CH₃), 2.47 (d sept, *J* = 3.5 und 7 Hz, 1H; CH(CH₃)₂), 2.70 (ddd, ²*J* = ³*J*_{trans} = 13.5 Hz, ³*J*_{gauche} = 3 Hz, 1H; N–CHH), 3.68 (s, 3H; OCH₃), 4.00 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H; 5-H), 4.65–4.78 (m, 1H; N–CHH)

8: (CDCl₃) 0.77 und 1.15 (2d, *J* = 7 Hz, 6H; CH(CH₃)₂), 1.45 (s, 3H; 2-CH₃), 2.57 (d sept, *J* = 3 und 7 Hz, 1H; CH(CH₃)₂), 3.10 (breit, 2H; 2-CH₂), 3.81 (s, 3H; OCH₃), 4.09 (d, *J* = 3 Hz, 1H; 5-H), 4.17 und 5.56 (AB, *J* = 18 Hz, 2H; N–CH₂), 7.05–7.25 (m, 4H; Aryl-H)

10a: (D₂O) 1.60 (s, 3H; 2-CH₃), 1.80–2.50 (m, 4H; 3-H und 4-H), 3.25–3.50 (m, 2H; N–CH₂)

10b: (D₂O) 1.18–2.18 (m, 6H; (CH₂)₃CH₂N), 1.35 (s, 3H; 2-CH₃), 2.95–3.16 (m, 2H; N–CH₂)

11: (D₂O) 1.40 (s, 3H; 3-CH₃), 2.85 und 3.18 (AB, *J* = 16 Hz, 2H; 2-H), 4.12 und 4.37 (AB, *J* = 18 Hz, 2H; N–CH₂), 6.95–7.25 (m, 4H; Aryl-H)

Eingegangen am 7. Mai,
veränderte Fassung am 29. September 1986 [Z 1765]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

1: 81136-86-9 / **3a:** 109-64-8 / **3b:** 110-52-1 / **4:** 91-13-4 / **5a:** 105141-57-9 / **5b:** 104739-04-0 / **6:** 105141-58-0 / **7a:** 104739-12-0 / **7b:** 105141-59-1 / **8:** 105141-60-4 / **9:** 12-18-4 / **10a:** 63399-77-9 / **10b:** 105141-61-5 / **11:** 105226-66-2.

[1] U. Schöllkopf, U. Busse, R. Hinrichs, R. Lonsky, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, im Druck.

[2] G. C. Barrett, *Amino-Acids Pept. Proteins* 10 (1979) 11.

[3] D. Seebach, M. Boes, R. Naef, W. B. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5390.

[4] Übersichten über die Bislactimether-Methode zur asymmetrischen Synthese von Aminosäuren: U. Schöllkopf in J. Streith, H. Prinzbach, G. Schill (Hrsg.): *Organic Synthesis: An Interdisciplinary Challenge*, Blackwell, Oxford 1985, S. 101; U. Schöllkopf, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1799; *Chem. Scr.* 25 (1985) 105.

[5] **1** und *ent-1* sind bei Merck-Schuchardt, Hohenbrunn, erhältlich.

[6] Synthese von **1**: U. Schöllkopf, U. Groth, K. O. Westphalen, C. Deng, *Synthesis* 1981, 969.

[7] Aufarbeitung: Das Solvens und überschüssiges 3/4 werden im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in Ether aufgenommen und DMEU durch Waschen mit Wasser entfernt. **5a**: Kp = 90°C/0.01 Torr (cyclisiert dabei zu **7a**); **5b**: Kp = 120°C/0.05 Torr; **6**: Ohne Reinigung zu **8** umgesetzt.

[8] Durch Kapillar-Gaschromatographie bestimmt: Quarzsäule, CPSil 5 CB, 0.22 mm, 50 m, H₂ als Trägergas; Carlo-Erba-Fraktovap. 2300.

[9] Aufarbeitung: Das Solvens wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Ether aufgenommen und die Etherphase dreimal mit Wasser gewaschen. **7b**: Durch Niederdruckchromatographie gereinigt (Kieselgel, Ether, R_F = 0.45); Fp = 53–55°C; **8**: Durch Destillation gereinigt; Kp = 170°C/0.05 Torr.

[10] (*R*)-**10a**: L-9 fällt aus Ethanol aus. **10a** wird aus Methanol/Ether umgefällt; Ausbeute 81%; Fp = 330°C (Zers.); [α]_D²⁰ = +75.3 (c = 1.0 g/100 mL, Methanol); Literaturwert: [α]_D²⁰ = +77.8 (c = 1.0 g/100 mL, Methanol) [11]. (*R*)-**10b** und (*R*)-**11**: Das Gemisch aus **9** und **10** bzw. **9** und **11** wird durch Niederdruckchromatographie getrennt (20 g Kieselgel pro 1.0 mmol Gemisch. Chloroform/Methanol/konz. Ammoniak = 30/10/1; R_F-Werte gelten für DC); **10b**: R_F = 0.12; Ausbeute 74%; [α]_D²⁰ = +7.7 (c = 1.0 g/100 mL, 6 N HCl); Fp > 330°C; **11**: R_F = 0.33; Ausbeute 73%; [α]_D²⁰ = +31.6 (c = 1.0 g/100 mL, 6 N HCl); Fp = 327°C (Zers.).

[11] C. G. Overberger, Y. S. Yong, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 15 (1977) 1413.

[12] Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte CH-Analysen erhalten.

Schwefelpentafluoridcyanat, F₅S–O–C≡N**

Von Arno Schmuck und Konrad Seppelt*

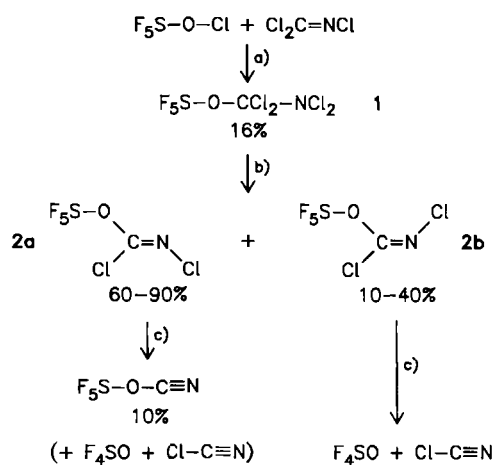
Schwefelpentafluoridisocyanat, F₅S–N=C=O, ist seit langem bekannt und chemisch und strukturell unter-

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. A. Schmuck
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. Dr. F. Seel (Saarbrücken/München) danken wir für die Überlassung seiner Cady-Codestillationsapparat.

sucht^[1–3]. Die analoge Tellurverbindung F₅Te–N=C=O konnte auf drei Wegen dargestellt werden; bei zwei davon lagert sich das intermediär gebildete Cyanat sofort in das Isocyanat um^[4,5]. Eine dieser Reaktionen, auf Selen übertragen, blieb jedoch beim Cyanat F₅Se–O–C≡N stehen, welches erst nach komplizierten physikalischen Untersuchungen als solches identifiziert wurde^[5,6].

Wir konnten nun die Reihe der Isomere F₅S–N=C=O, F₅Se–O–C≡N und F₅Te–N=C=O um F₅S–O–C≡N erweitern (Schema 1). F₅S–O–Cl^[7] reagiert mit Cl₂C=NCl^[8] („Cyantrichlorid“) zu **1**, das spontan Chlor abgibt; mit Quecksilber können die Isomere **2a** und **2b** erhalten werden, die gaschromatographisch an einer 2-m-Halocarbonsäule auf Chromosorb trennbar sind. Die Isomere lassen sich anhand der Kernresonanzdaten in Analogie zu den Isomeren von F₅S–O–CF=NCl zuordnen.



Schema 1. a) Umsetzung in C₂F₄Cl₂ (Frigen 114) bei –120 bis –70°C; b) Hg, –20°C, 4 h Rühren; c) Hg, 25°C, Ultraschall.

Nur das (*Z*)-Isomer **2a** liefert bei weiterer Chlorelimierung mit Quecksilber bei Raumtemperatur das gesuchte F₅S–O–C≡N als farblose, bei 5°C siedende Flüssigkeit in 10% Ausbeute. Das Produkt ist immer mit Cl–C≡N verunreinigt, von dem es sich auch durch Codestillation nur schwer abtrennen läßt.

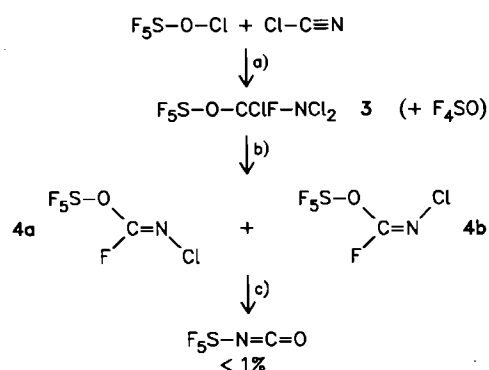
Die Unterscheidung des Cyanats F₅S–O–C≡N und des Isocyanats F₅S–N=C=O beruht auf zwei Beobachtungen: 1. Wie F₅Se–O–C≡N (1104 cm^{–1}) hat F₅S–O–C≡N eine starke IR-Frequenz bei $\tilde{\nu}$ = 1111 cm^{–1}, die $\nu(\text{CO})$ zugeordnet wird und für Cyanate typisch ist^[9]. 2. Die ¹⁴N-NMR-Spektren von F₅S–O–C≡N und F₅Se–O–C≡N^[6] stimmen hinsichtlich chemischer Verschiebung und Halbwertsbreite praktisch überein (δ = –194 bzw. –189.2; $\nu_{1/2}$ = 57 bzw. 60 Hz) und unterscheiden sich stark von denen des F₅S–N=C=O^[6] und F₅Te–N=C=O^[6] (δ = –271.8 bzw. –303.9; $\nu_{1/2}$ = 120 bzw. 160 Hz). Physikalische Daten von **1**, **2a**, **2b** und F₅S–O–C≡N sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Das komplizierte Herstellungsverfahren ließ sich nicht vereinfachen. F₅S–O–Cl reagiert mit Cl–C≡N zu **3**^[10], aus dem mit Zink in zwei Stufen **4a** und **4b**^[11] (ca. 1.3 : 1) erhalten werden. Sie ergeben bei 250°C mit Zink außer Spuren F₅S–N=C=O nur Zersetzungsprodukte (Schema 2).

Wir entnehmen diesen Befunden, daß sich F₅S–O–C≡N erst bei hoher Temperatur unter gleichzeitiger Zersetzung auch in F₅S–N=C=O umlagert. Von den

Tabelle 1. Physikalische Daten von 1, 2a, 2b und F₅S-O-C≡N.

	1	2a	2b	F ₅ S-O-C≡N
Kp [°C]	Zers.	85.8	85.8	5
Fp [°C]	-39	-77.5	-87.0	-60
¹⁹ F-NMR (CFCl ₃)				
ab ₄ -Spektren				
δ _a	64.2	63.1	62.5	51.7
δ _b	71.1	67.6	70.2	66.5
J _{ab} [Hz]	159	158.7	158.7	157
¹⁴ N-NMR, δ				-194
		(ν _{1/2} = 57 Hz)		
IR (gasf.)	1120 (m), 990 (s), 1600 (m), 1158 (m), 2283 (m), 1111			
[cm ⁻¹]	885 (s), 800 (m), 690 (m)	1120 (m), 940 (vs), 900 (s), 845 (s), 610 (s)	(m), 944 (vs), 879 (vs), 847 (w), 736 (w), 607 (s)	
Raman (fl.)		1587 (w), 1562 (w), 1140 (w, b), 952 (w), 884 (w), 832 (w), 737 (vs), 704 (w), 668 (m), 640 (m), 615 (s)	2284 (vs, p), 1118 (w, dp), 945 (w, p), 875 (w, p), 845 (w, p), 736 (vs, p), 643 (m, p), 605 (w, p)	
MS (80 eV, Basispeak m/z)	239 (M ⁺ - Cl ₂)	239 (M ⁺)	150 (M ⁺ - F)	



Schema 2. a) -196 bis +25°C; b) Zn, 50°C; c) Zn, 250°C.

sechs möglichen Chalkogenpentafluoridcyanaten und -isocyanaten sind nunmehr vier bekannt. F₅Se-N=C=O sollte sich ebenfalls herstellen lassen, während die Synthese von F₅Te-O-C≡N schwierig sein dürfte.

Eingegangen am 2. Oktober,
veränderte Fassung am 14. November 1986 [Z 1945]

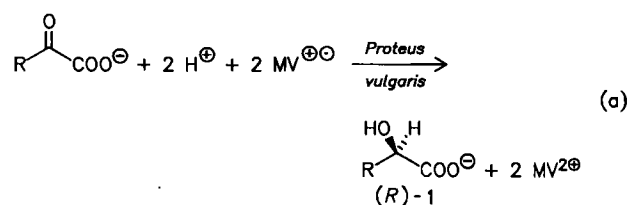
- [1] C. W. Tullock, D. D. Coffmann, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 357.
 [2] J. S. Thrasher, J. L. Howell, A. F. Clifford, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1707.
 [3] H. Oberhammer, K. Seppelt, R. Mews, *J. Mol. Struct.* **101** (1983) 325.
 [4] H. Hartl, P. Huppmann, D. Lentz, K. Seppelt, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 2183.
 [5] P. Huppmann, G. Klötter, J. S. Thrasher, K. Seppelt, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2217.
 [6] K. Seppelt, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1227.
 [7] a) K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428** (1977) 35; b) C. J. Schack, R. D. Wilson, J. S. Muirhead, S. N. Cozh, *J. Am. Chem. Soc.* **21** (1969) 2907.
 [8] H. Hagemann, D. Airl, J. Ugi, *Angew. Chem.* **81** (1969) 572; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 606.
 [9] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehncke: *Schwingungsspektroskopie*, Thieme, Stuttgart 1982, S. 83.
 [10] 3: Nach Behandeln mit Quecksilber farblose Flüssigkeit, Ausbeute 20%. MS (80 eV): m/z 258 (M⁺ - Cl, 5.6%), 127 (SF₅⁺, 100%) und weitere Fragmente; IR (Gas): ν̄ = 1160 (s), 1100 (s), 1070 (m), 1010 (s), 928 (s), 909 (s) cm⁻¹; Raman (fl.): ν̄ = 1160 (w), 1100 (w), 1070 (w), 935-885 (w, sehr breit), 813 (m), 774 (m), 736 (vs), 722 (vs), 681 (m), 662 (w), 636 (w), 594 (w) cm⁻¹; ¹⁹F-NMR (CFCl₃): ab₄-Spektrum, δ_a = 62.7, δ_b = 71.2, δ_c = 53.1, J_{ab} = 154, J_{ac} = 1, J_{bc} = 15 Hz.

[11] 4: Farblose Flüssigkeit, Ausbeute 79% (beide Isomere). MS (80 eV): m/z 223 (M⁺, 10%), 162 (SF₅Cl⁺, 96.7%), 127 (SF₅⁺, 100%) und weitere Fragmente; IR (Gas): ν̄ = 1690 (m), 1280 (m), 1020 (m), 940 (vs), 880 (vs), 810 (w), 610 (m) cm⁻¹; ¹⁹F-NMR (CFCl₃): zwei ab₄-Spektren, Integrationsverhältnis E:Z = 1.3:1; (E)-Isomer 4a: δ_a = 58.9, δ_b = 65.4, δ_c = -28.8, J_{ab} = 151.7, J_{ac} = 1, J_{bc} = 6.8 Hz; (Z)-Isomer 4b: δ_a = 58.6, δ_b = 68.4, δ_c = -51.3, J_{ab} = 151.5, J_{ac} = 1, J_{bc} = 10.2 Hz. - Befinden sich das Fluoratom am Kohlenstoff und das freie Elektronenpaar des Stickstoffs auf der gleichen Seite der Doppelbindung [(Z)-Isomer 4b], liegt das CF-Signal bei höherem Feld und ist breiter (vgl. D. Lentz, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4665).

Ein Biokatalysator zur Herstellung von (R)- und (S)-2-Hydroxycarbonsäuren**

Von Haïke Skopan, Helmut Günther und Helmut Simon*

Wir haben mehrfach dargelegt, daß *Proteus vulgaris* in Gegenwart von katalytischen Mengen an Methyl- oder Benzylviologen strukturell sehr unterschiedliche 2-Oxomono- und 2-Oxidocarboxylate zu (R)-2-Hydroxycarboxylaten (R)-1, R = Alkyl, Arylalkyl etc., mit sehr hoher Enantiomerenreinheit reduziert [Reaktion (a)]. Elektronendonoren können Wasserstoff, Formiat oder die Kathode einer elektrochemischen Zelle sein (Elektronenfluß und Bedingungen siehe [1]). Es werden Produktivitätszahlen erreicht, die um ein bis drei Größenordnungen höher sind als z. B. bei der Reduktion von Carbonylgruppen mit Hefen^[1-3]. Die diese Reaktion katalysierende Reduktase reagiert nicht mit NADH oder NADPH^[3]; ihr natürlicher Elektronenmediator ist noch unbekannt. Eine Umkehr von Reaktion (a) konnten wir mit Methyl- (MV²⁺) oder Benzylviologen nicht bewerkstelligen, selbst wenn wir z. B. in Gegenwart von Hexacyanoferrat(III) oder anderen relativ positiven Elektronenacceptoren arbeiteten, die jede Spur von reduziertem Viologen reoxidiert hätten, so daß die Gesamtreaktion exergon gewesen wäre.



Die Dehydrierung von (R)-2-Hydroxycarboxylaten (R)-1 ist jedoch mit Carbamoylmethylviologen [CAV²⁺ = 1,1'-Bis(carbamoylmethyl)-4,4'-bipyridinium-Dikation] möglich. Dieses durch Umsetzung von 4,4'-Bipyridin mit Chloracetamid erhältliche Viologen^[2] zeigt ein Redoxpotential E₀' von -295 mV und ist damit um 145 bzw. 70 mV weniger negativ als Methyl- bzw. Benzylviologen.

Für die präparative Anwendung von Enzymen sind die kinetischen Parameter von wesentlicher Bedeutung. Für die Dehydrierungsreaktion [vgl. Reaktion (b)] betragen die mit Rohextrakten bestimmten K_M-Werte für CAV²⁺ 0.05, für (R)-Lactat 0.76, (R)-3-Phenyllactat 0.15 und (R)-2-Hy-

* Prof. Dr. H. Simon, Dipl.-Chem. H. Skopan, Dr. H. Günther
Lehrstuhl für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 145) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Frau C. Frank und Herrn L. Riesinger für engagierte und geschickte Mitarbeit. Herrn Dr. P. Rauschenbach und Herrn F. Wendling danken wir für die Ausarbeitung der Bedingungen für die HPLC-Analysen.