

Der Vergleich zeigt, daß in Essigester zwar längere Reaktionszeiten in Kauf genommen werden müssen, die Enantiomerenreinheit jedoch wesentlich besser ist als bei den Reaktionen in EtOH/H₂O.

Neuere Untersuchungen, optisch aktive Cyanhydrine mit Dipeptid-Katalysatoren^[6] oder durch enzymatische Esterspaltung^[7] O-acylierter Cyanhydrine herzustellen, verliefen bezüglich der optischen und präparativen Ausbeuten wenig befriedigend.

Arbeitsvorschrift

A) Zu 10 mL 0.05 M Acetat-Puffer (pH 5.4, 50% Ethanol) werden 150 μ L Mandelonitril-Lyase-Lösung (700 Einheiten/mL, $A_{280} = 65$ Einheiten/mg in 0.02 M Acetat-Puffer, pH 5.4) pipettiert, dann werden 5 mmol Aldehyd 1 und 250 μ L (6.5 mmol) 2 zugegeben. Man schüttelt bis zur Bildung einer klaren Lösung, läßt bei Raumtemperatur die in Tabelle 1 angegebene Zeit stehen, extrahiert mit Chloroform, trocknet den Extrakt und entfernt die organische Phase im Rotationsverdampfer.

B) Man läßt 2 g Träger (AVICEL-Cellulose) in 20 mL 0.01 M Acetat-Puffer (pH 5.4) 1-2 h quellen. Nach Absaugen, Abpressen und Überführen des Trägers in einen Einkochkessel läßt man 150 μ L Mandelonitril-Lyase-Lösung (siehe unter A) zutropfen, gibt 20 mL Ethylacetat (mit 0.01 M Acetat-Puffer, pH 5.4, gesättigt), 5.0 mmol 1 und 250 μ L (6.5 mmol) 2 zu, läßt die in Tabelle 1 angegebene Zeit bei Raumtemperatur stehen, saugt und preßt ab, wäscht mit Ethylacetat, trocknet die vereinigten Lösungen und entfernt die organische Phase im Rotationsverdampfer.

Beispiel: 0.53 g Benzaldehyd 1, R=Ph, ergaben nach A in 1 h Reaktionszeit 0.66 g (99%) Benzaldehydcyanhydrin 3, R=Ph, $[\alpha]^{20} = +45^\circ$ ($c = 5$, CHCl₃), ee=86%. Nach Methode B wurden in 2.5 h 0.63 g (95%) 3, R=Ph, $[\alpha]^{20} = +49^\circ$ ($c = 5$, CHCl₃), ee=99.3% erhalten.

Eingegangen am 26. Januar,
ergänzte Fassung am 16. Februar 1987 [Z 2068]

- [1] a) W. Becker, U. Benthin, E. Eschenhof, E. Pfeil, *Biochem. Z.* 337 (1963) 156; b) W. Becker, E. Pfeil, *ibid.* 346 (1966) 301; c) W. Becker, H. Freund, E. Pfeil, *Angew. Chem.* 77 (1965) 1139; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 1079; E. Pfeil, W. Becker, DBP 1300111 (1969); *Chem. Abstr.* 72 (1970) P3061c.
- [2] E. Hochuli, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 489.
- [3] a) T. Matsuo, T. Nishioka, M. Hirano, Y. Suzuki, K. Tushima, N. Itaya, H. Yoshioka, *Pestic. Sci.* 1980, 202; b) D. G. Neilson, D. A. V. Peters, L. H. Roach, *J. Chem. Soc.* 1962, 2272.
- [4] a) P. L. Luisi, *Angew. Chem.* 97 (1985) 449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 439; b) A. M. Klibanov, *CHEMTECH* 1986, 354.
- [5] a) J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 2534; b) J. D. Elliot, V. M. F. Choi, W. S. Johnson, *ibid.* 48 (1983) 2294.
- [6] a) S. Asada, Y. Kobayashi, S. Inoue, *Makromol. Chem.* 186 (1985) 1755; b) W. R. Jackson, Brit. Pat. 2 143 823 (1985), ICI Australian Ltd.; *Chem. Abstr.* 104 (1986) 68624c.
- [7] H. Hirohara, S. Mitsuda, E. Ando, R. Komaki, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* 22 (1985) 119; *Chem. Abstr.* 104 (1986) 67 464p.

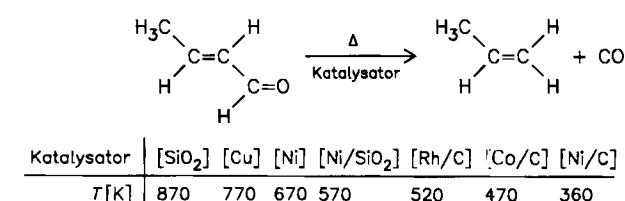
Decarbonylierungen an Nickel/Kohle-Kontakten**

Von Hans Bock* und Olaf Breuer

Professor Heinz Harnisch zum 60. Geburtstag gewidmet

Oberflächen-Reaktionen von Gasen an^[1a-c, f, g] und mit^[1d, e] Festkörpern lassen sich vorteilhaft durch PE-spektroskopische Echtzeitanalyse^[2] des Gasgemisches nach Durchströmen der Reaktionszone auffinden und optimieren (vgl. Abb. 1). Als Modellreaktion für heterogen katalysierte Decarbonylierungen^[3a] haben wir die Spaltung von Crotonaldehyd^[3c] in CO und Propen bei 10 Pa an Quarzwolle, an Metallpulvern und an Trägerkontakten unter-

sucht (Schema 1). Bestgeeignet erwies sich ein Nickel/Kohle-Kontakt^[4], bei dem die Decarbonylierungstemperatur um über 500 K niedriger liegt als bei Quarzwolle^[5].



Schema 1.

Daß die Reaktion durch die vermutlich in den Poren der oberflächenreichen Kohle vorhandenen Nickelcluster^[4] katalysiert wird, zeigt die selektive CO-Abspaltung aus Furfurylaldehyd bei 400 K. Unkatalysiert zerfällt Furfurylaldehyd erst bei 700 K höherer Temperatur, wobei überwiegend Propin und CO entstehen (Abb. 1)^[3b].

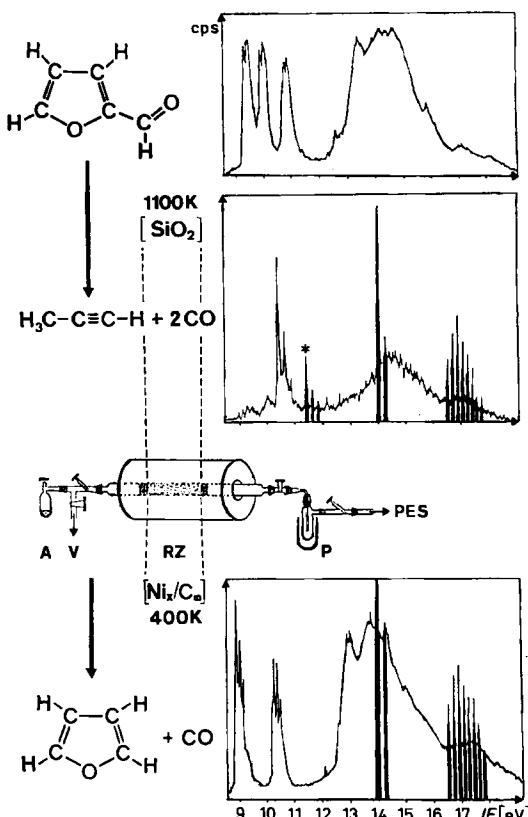


Abb. 1. Thermische Zersetzung von Furfurylaldehyd an Quarzwolle (oben) und selektive Decarbonylierung an einem Nickel/Kohle-Kontakt (unten). He(I)-PE-Spektren und Reaktionsapparatur (A: Ausgangssubstanz, V: Vakuumpumpe-Anschluß, RZ: beheizte Reaktionszone, P: Produkt-Ausfrierfalle für GC-Analyse, PES: Verbindung zum PE-Spektrometer). Als Nebenprodukt der unkatalysierten Zersetzung werden geringe Anteile Acetylenen (*) beobachtet. Die schwarzen Bänder im mittleren und unteren Spektrum stammen von CO [9]. Das PE-Spektrum von reinem Furan ist bekannt [9]. Die Abwesenheit einer Acetylenbande im unteren Spektrum beweist, daß bei der Ni_x/C_n-katalysierten Decarbonylierung von Furfurylaldehyd keine Nebenprodukte entstehen.

Zahlreiche andere organische Carbonylverbindungen lassen sich am Nickel/Kohle-Kontakt^[4] bei niedrigen Temperaturen im präparativen Maßstab, und nach Aus-

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. O. Breuer

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Oberflächen-Reaktionen, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Hoechst AG, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Max-Buchner-Stiftung gefördert. – Vorangehende Mitteilungen vgl. [I].

weist der Gaschromatogramme weitgehend selektiv, decarbonylieren^[5]: Aldehyde, Carbonsäurechloride und Acylcyanide (Schema 2, R=CH₃, C₆H₅). unkatalysiert sind für den gleichen Prozeß bis zu 700 K höhere Temperaturen nötig.

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$	$\xrightarrow{\Delta}$	$\text{R}-\text{X} + \text{CO}$
X	H	Cl
T [K]	370-420	420-470

X	H	Cl	CN
T [K]	370-420	420-470	430-470

Schema 2.

Ein unerwarteter Verlauf wird bei der Umsetzung von Alkylisocyanaten am Nickel/Kohle-Kontakt^[4] beobachtet: Isopropylisocyanat z. B. zerstetzt sich unkatalysiert bei 920 K unter Bildung von Propen und HNCO; die Reaktion eignet sich zur Darstellung reiner Isocyaninsäure^[6]. Im Gegensatz hierzu entstehen am Ni_x/C₆₀-Kontakt bei 500 K als Hauptprodukte CO, Methan und Acetonitril (Abb. 2).

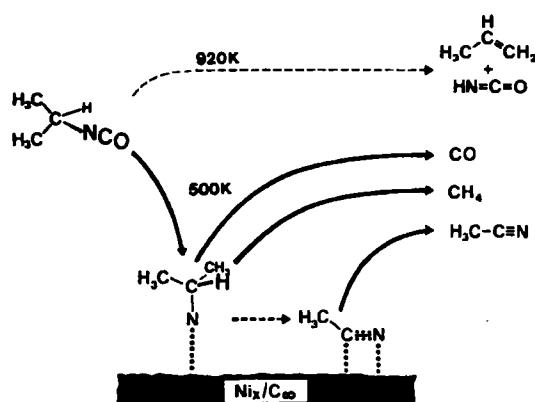


Abb. 2. Möglicher Mechanismus der Isopropylisocyanat-Zersetzung.

Da die CO-Abspaltung bereits oberhalb 400 K beginnt, liegt die Annahme eines chemisorbierten Isopropylnitrens als oberflächengebundenes Zwischenprodukt nahe; es könnte sich unter CH₄-Eliminierung zu vermutlich π -gebundenem^[7] Acetonitril stabilisieren. Letzteres beginnt unter den Reaktionsbedingungen erst nach etwa einstündiger Umsetzung und bei 50 K höherer Temperatur zu desorbieren. Die unkatalysierte thermische Zersetzung von *tert*-Butylisocyanat erfordert 900 K und führt zu HNCO und Isobuten; am Nickel/Kohle-Kontakt entstehen dagegen bereits oberhalb 500 K Isobuten und CO sowie – möglicherweise über eine Disproportionierung von NH-Oberflächen spezies^[8] – NH₃ und N₂.

Eingegangen am 27. Januar,
ergänzte Fassung am 23. März 1987 [Z 2071]

[1] a) Cyanierung von Benzol an [Cu_x/Al₂O₃]: H. Bock, J. Wittmann, H.-J. Arpe, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2326; b) Bromierung von F₃CH an [NiF₂/AlF₃]: H. Bock, J. Wittmann, J. Mintzer, J. Russow, *ibid.* 115 (1982) 2346; c) dehydrerende Hydratisierung von Olefinen an [SnO₂/P(MoO₄)₂]: H. Bock, M. Haun, J. Mintzer, *8th Int. Congr. Catal. Proc.*, Vol. 5, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 691; d) Dechlorierung von XPCl₃ an [Ag]: M. Binnewies, N. Solouki, H. Bock, R. Becherer, R. Ahrichs, *Angew. Chem.* 96 (1984) 704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 731; e) SiCl₂ aus Si_nCl_{2n+2} und [Si]: H. Bock, B. Solouki, G. Maier, *ibid.* 97 (1985) 205 bzw.

24 (1985) 205; f) Reaktionen an Raney-Nickel: H. Bock, H. P. Wolf, *ibid.* 97 (1985) 411 bzw. 24 (1985) 418; g) Carben-Dimerisierung an Raney-Nickel: H. Bock, G. Tschmutowa, H. P. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1069.

[2] H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 427.

[3] a) Im Gegensatz zur umfangreichen Literatur über homogen katalysierte Carbonylierungsgleichgewichte, z. B. bei der Oxo-Synthese (vgl. K. Weissermel, H. J. Arpe: *Industrielle Organische Chemie*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978), gibt es nur wenige Veröffentlichungen über heterogen katalysierte Decarbonylierungen (vgl. z. B. *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Band VII, Teil 1*, Thieme, Stuttgart 1954, S. 494f). b) Zur CO-Eliminierung aus Furfurylaldehyd an Nickel- oder Cobaltkatalysatoren vgl. A. P. Dunlop, W. J. McKillip, S. Winder in *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, Bd. 12, Verlag Chemie, Weinheim 1976, S. 15, besonders S. 19, an [Cr₂O₃/ZnO/Mn₂O₃]-Kontakten vgl. beispielsweise O. W. Can, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 216 oder S. A. Hiller, A. Y. Karmilchik, U. U. Stonkus, B. S. Kalayew, S. Shymanska in B. Delmon, P. A. Jacobs, G. Pouclet (Hrsg.): *Preparation of Catalysts*, Elsevier, Amsterdam 1976, S. 579f. c) Zur Decarbonylierung von Crotonaldehyd an Nickelpulver vgl. P. Sabatier, J. W. Senderens, *Ann. Chim. Paris* 4 (1905) 433.

[4] 20 g Aktivkohle (Strem, 4021-s 06-005, Körnung 2 mm, Oberfläche 1000 m²/g) werden in einem 250 mL-Rundkolben mit Tropftrichter bis zu einem Enddruck von 1 Pa entgast und in einer Lösung von 40 g Ni(NO₃)₂ · 6 H₂O in 50 mL H₂O bis zu beendeter Gasblasen-Entwicklung etwa 1 h ultrabeschallt. Nach Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit wird 12 h bei 370 K getrocknet. Jeweils 5 g Kontakt werden ins Reaktionsrohr (Abb. 1) zwischen Quarzwolle-Stopfen eingefüllt; es wird je 15 min mit N₂ und H₂ gespült, dann im H₂-Strom (10 L/h) 30 min bei 320 K, 1 h bei 520 K sowie 3 h bei 720 K reduziert und schließlich bei 1 Pa und 720 K gebildetes Wasser entfernt. Der so hergestellte Nickel/Kohle-Kontakt enthält 7% Ni; die weitere Charakterisierung durch Röntgen-Pulverdiagramme wird gemeinsam mit Prof. M. Trömel, Universität Frankfurt, bearbeitet. Im allgemeinen liegen Metallpartikel-Durchmesser von Kontaktarten, die durch Adsorption von Metallnitraten aus Lösung, thermische Zersetzung und anschließende Reduktion mit H₂ hergestellt wurden, im nm-Bereich (vgl. J. R. Anderson: *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, London 1975, Kap. 4 (Dispersed Metal Catalysts), S. 163 ff).

[5] Für die Crotonaldehyd-Decarbonylierung beträgt bei 530 K und einer Strömungsgeschwindigkeit LHSV ≈ 1/h der Umsatz 80% und die Propen-Selektivität 89%. Kontrollversuche über undotierter Aktivkohle belegen, daß bis 750 K keine CO-Abspaltung beobachtet wird.

[6] Üblicherweise wird HNCO durch Depolymerisation von Cyanursäure oberhalb 970 K dargestellt; als Nebenprodukte bilden sich CO₂, HCN und H₂O (Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. Kohlenstoff D 1, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1971, S. 327 f). Demgegenüber entsteht bei der Pyrolyse von Isopropylisocyanat mit kurzen Kontaktzeiten lediglich leicht abtrennbares Propen (K_p = 226 K/760 Torr; HNCO: K_p = 297 K/760 Torr); zur Kinetik vgl. P. G. Blake, S. Ijadi-Maghsoodi, *Int. J. Chem. Kinet.* 15 (1983) 609.

[7] Die π -Koordination von Alkylcyaniden an Kupfer-Oberflächen konnte unter anderem IR-spektroskopisch nachgewiesen werden (A. M. Bradshaw, Fritz-Haber-Institut, Berlin, persönliche Mitteilung).

[8] Zum oberflächenphysikalischen Nachweis von NH_(ads) als Zwischenprodukt der NH₃-Synthese an Fe/K/Al₂O₃-Kontakten vgl. G. Ertl, *Catal. Rev.* 21 (1980) 201.

[9] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamasaki, S. Iwata: *Handbook of He(I)-Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*, Halsted Press, New York 1981.

IR-spektroskopische Bestimmung des Enzymgehalts von trägerfixierten Enzymen

Von Willi Herzog, Reinhold Keller*, Erhart Neukum und Dieter Wullbrandt

Professor Heinz Harnisch zum 60. Geburtstag gewidmet

Als Katalysatoren für organische Synthesen gewinnen Enzyme zunehmend an Bedeutung^[1]. Dabei werden sie sowohl bei Hydrolysen in technischem Maßstab als auch zur Herstellung von Reagentien für Analysen und Synthesen im Laboratoriumsmaßstab eingesetzt. Verbesserungen bei der Herstellung der Enzyme und bei deren Stabilisierung

[*] Dr. R. Keller, Dr. W. Herzog, E. Neukum, Dr. D. Wullbrandt
Hoechst Aktiengesellschaft, Zentralforschung
D-6230 Frankfurt am Main 80