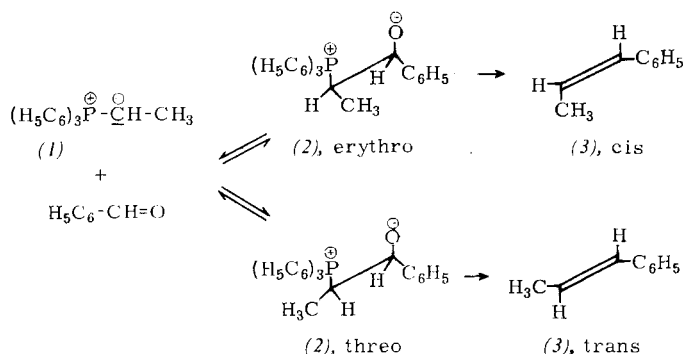
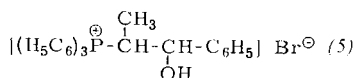


nach 30-stündigem Schütteln in benzolischer Suspension bei 20 °C noch etwa 50 % (2) mit der neuen Zusammensetzung threo:erythro = 95:5 vor; ein Gemisch von (2) mit threo:erythro = 10:90 hatte nach der gleichen Zeit erst die Zusammensetzung 75:25 erreicht.



Die Diastereomerenverhältnisse wurden ermittelt, indem man (2) mit HBr/Äther behandelte, ein Gemisch aus erythro- und threo-Hydroxy-phosphoroliz (5) isolierte und mit Kalium-tert.-butanolat [5] in cis- bzw. trans-β-Methylstyrol (3) überführte. (5) ließ sich in Dichlormethan



in erythro- und threo-reichen Anteilen fraktioniert kristallisieren, z. B. mit 94 % erythro-Komponente (Fp = 185–187 °C) oder mit 90 % threo-Komponente (erstarrtes Öl). Aus solchen definierten Diastereomeren-Gemischen von (5) wurden mit Phenyllithium die entsprechenden Betaine (2) gewonnen.

Eingegangen am 24. Mai 1965 [Z 5]

[1] L. D. Bergelson, V. A. Vaver, L. I. Barsukov u. M. M. Shemyakin, Tetrahedron Letters 1964, 2669.

[2] G. Wittig, H. D. Weigmann u. M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 676 (1961).

[3] Der Übersichtlichkeit halber werden (1) und (2) ohne das komplex gebundene Lithiumhalogenid formuliert; vgl. aber [5].

[4] Mit einem Betain, das sich aus einem stabilen Ylid herleitet, haben A. J. Speziale und D. E. Bissing, J. Amer. chem. Soc. 85, 3878 (1963), analoge Konkurrenzversuche mit m-Chlorbenzaldehyd durchgeführt.

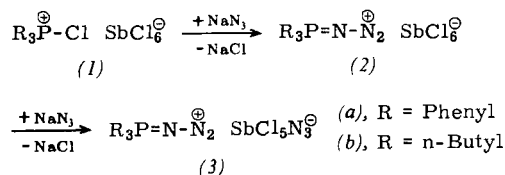
[5] M. Schlosser u. K. F. Christmann, Angew. Chem. 76, 683 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 636 (1964).

## Phosphinimin-N-diazoniumsalze

Von Dr. K. Bott

Institut für Organische Chemie der Universität München [\*]

Rührt man eine Lösung von Triphenylchlorphosphonium- oder Tri-n-butylchlorphosphonium-hexachloroantimonat (1) in Nitrobenzol mit der äquimolaren Menge wasserfreiem Natriumazid bei Raumtemperatur, so lassen sich nach dem Abtrennen des ausgefallenen Natriumchlorids die Phosphinimin-N-diazonium-hexachloroantimonate (2a) [Ausbeute: 83 %; Fp = 166–169 °C] und (2b) [Ausbeute: 78 %; Fp = 155–159 °C] durch Zusatz von Äther oder Tetrachlorkohlenstoff in reiner Form abscheiden.



Beide Verbindungen kristallisieren in nahezu farblosen, gegen Luftfeuchtigkeit beständigen Nadeln und zeigen im IR-Spektrum bei 2170 cm<sup>-1</sup> ein scharfes Absorptionsmaximum, wie man es für die N–N-Schwingung der Diazoniumgruppierung erwartet.

Die Umsetzung von (1a) mit 2 Mol Natriumazid führt zum gelben Triphenylphosphinimin-N-diazonium-azidopentachloroantimonat (3a) [Fp = 90–94 °C, Ausbeute: 85 %].

Die Farbe von (3a) und das Auftreten einer zweiten längerwelligeren IR-Bande bei 2080 cm<sup>-1</sup> stehen mit der vorgeschlagenen Struktur im Einklang.

Im Tripiperidinöchlorphosphonium-hexachloroantimonat [Fp = 183–186 °C] ist die Reaktionsfähigkeit des zentralen Phosphoratoms so stark herabgesetzt, daß unter den angegebenen Bedingungen ein Ersatz des Halogens durch die Azidogruppe nur am Hexachloroantimonat-Anion stattfindet.

Eingegangen am 16. Juni 1965 [Z 6]

[\*] Neue Anschrift: Chemische Werke Hüls AG., Gruppe Forschung, 4370 Marl.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Moderne analytische Methoden in der Lebensmittelchemie und der biologischen Chemie

Die GDCh-Fachgruppen „Analytische Chemie“ und „Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie“ sowie die Gesellschaft für Physiologische Chemie und die Deutsche Gesellschaft für Klinische Chemie veranstalteten vom 17. bis 19. März 1965 eine Vortragsstagung in Heidelberg.

Aus den Vorträgen:

#### Quantitative dünnschichtchromatographische Bestimmung von β-Aminoisobuttersäure

H. W. Goedde, H. Brunschede und R. Hoffbauer, Freiburg/Br.

β-Aminoisobuttersäure läßt sich nach quantitativer Umsetzung mit 2,4-Dinitro-1-fluorbenzol mit Äther extrahieren. Zur Routinechromatographie wird auf Kieselgel G einmal aufsteigend in Chloroform [1]/Pyridin/Eisessig (50:50:1; v/v/v)

entwickelt und die optische Dichte der mit 10-proz. Essigsäure (v/v) eluierten Dinitrophenyl-β-aminoisobuttersäure (DNP-β-AIB) bei 366 mμ gemessen. (Fehlerbreite ± 5 %). Die Eichkurve verläuft im Bereich von 10–700 mμ Mol geradlinig. Man erhält nach Rechromatographie 80 % der in Äther extrahierten DNP-β-AIB. Zum empfindlicheren Nachweis dieser Aminosäure im Plasma und in Organhomogenaten ist nach Enteiweißung des Analysenmaterials (am besten durch Ultrafiltration) eine mehrfache Chromatographie notwendig. Nach Entwicklung in Pyridin/Chloroform [1]/n-Heptan/Eisessig (50:25:25:1; v/v/v) und dreistündigem Zwischentrocknen im Exsiccator erfolgt die weitere Trennung in einer Kammer mit sehr kleinem Volumen (BN-Kammer, Fa. Desaga) aufsteigend in Chloroform [1]/Eisessig (100:1; v/v). Dabei wird zur besseren Trennung und zur Verkürzung der

[1] Das Chloroform enthält 1 % absoluten Alkohol.