

5.2. Basenkatalysierte Hydrolyse

Über die basenkatalysierte Hydrolyse von Polyäthylenterephthalat wurde sehr wenig veröffentlicht. Sie hat aber Bedeutung im Hinblick auf die potentielle Wechselwirkung zwischen Polyesterfasern und organischen sowie anorganischen Basen, die beim Färben, bei Nachbehandlungen und beim Waschen verwendet werden.

Natrium- und Kaliumhydroxidlösungen greifen normalerweise nur die Oberfläche einer Polyäthylenterephthalatfaser an; kürzlich wurde aber auch eine Änderung der Feinstruktur des inneren Teils der Faser beobachtet [37]. Die Dielektrizitätseigenschaften und die gebildeten Carboxylat-Ionen wirken wahrscheinlich als Barriere, die das Eindringen von Hydroxid-Ionen in das Innere des Polymeren verhindert. Die Bildung einer Haut um die Faser und die Tatsache, daß die Geschwindigkeitskonstante der basenkatalysierten Hydrolyse von Estern zweibasiger Säuren kleiner ist als die Konstante ihrer sauren Hydrolyse, wird als weitere Ursache für die größere Stabilität von Polyesterfasern in alkalischen Lösungen verglichen mit der Stabilität in sauren Lösungen angesehen.

Beim Abbau von Polyäthylenterephthalat in Gegenwart von Aminen werden Amidbindungen gebildet; über Oligoesteramide und Oligoamide entsteht schließlich Terephthalsäurediamid [37, 38]. Auch hierbei ist die Morphologie des Polymers von Bedeutung. *Farrow, Ravens und Ward* [39] zeigten, daß eine Faserprobe mit hoher Orientierung und Kristallinität auch

[37] H. Pfeifer, Forsch.-Ber. des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1212 (1964).

[38] H. Zahn u. H. Pfeifer, Polymer (London) 4, 429 (1963).

[39] G. Farrow, D. A. S. Ravens u. I. M. Ward, Polymer (London) 3, 17 (1962).

nach 16-stündiger Lagerung in wäßriger Methylamin-Lösung nicht angegriffen worden war; Proben mit anderen morphologischen Eigenschaften wurden dagegen beträchtlich abgebaut. Der Angriff des Methylamins verläuft in drei Stufen: Zunächst werden die amorphen Regionen angegriffen. Durch Spaltung wird sodann Material mit kleinerem Molekulargewicht erzeugt, wobei der Kristallisationsgrad des Polymeren zunimmt. In der dritten Stufe, die sich von den anderen durch eine graduelle Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit unterscheidet, soll die Geschwindigkeit des Angriffs sowohl auf die kristallinen als auch auf die amphenen Bereiche abnehmen.

Die Geschwindigkeit der Aminolyse mit primären und sekundären Aminen ist von gleicher Größenordnung wie die Geschwindigkeit der Alkoholyse [37]. Tertiäre Amine reagieren mit dem Polyester nur bei höheren Temperaturen; diese Reaktionen werden noch nicht vollständig verstanden. So scheinen beispielsweise die Produkte des thermischen Abbaus mit den tertiären Aminen zu reagieren; die Produkte dieser Reaktion und die Amine selbst werden anschließend thermisch und oxidativ abgebaut. Der bekannte katalytische Effekt von Hydroxyverbindungen auf die Aminolyse von Estern [41] kompliziert das Bild zusätzlich.

Der Autor dankt sich herzlich für die Erlaubnis der Goodyear Tire and Rubber Company, diese Arbeit zu veröffentlichen.

Eingegangen am 8. Juni 1967 [A 622]
Übersetzt von Dr. D. Kuschmitz, Heidelberg

- [40] Chem. Engng. News 43, Nr. 20, S. 38 (1965).
- [41] M. Gordon, J. G. Miller u. A. B. Day, J. Amer. chem. Soc. 71, 1245 (1947).
- [42] B. P. Ridge, J. Textile Inst. 44, 48 (1953).
- [43] E. Dyhrenfurth, Dissertation, ETH Zürich 1954; Textil-Rdsch. (St. Gallen) 11, 573 (1956).
- [44] E. Furrer, Dissertation, ETH Zürich 1955; Textil-Rdsch. (St. Gallen) 13, 129 (1958).
- [45] V. V. Korsak, N. I. Bekasowa u. Y. A. Zamjatina, Doklady Akad. Nauk SSSR 1958, 614.

ZUSCHRIFTEN

Zur absoluten Konfiguration des Chlorophylls^[1]

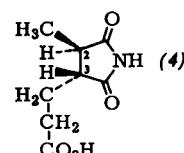
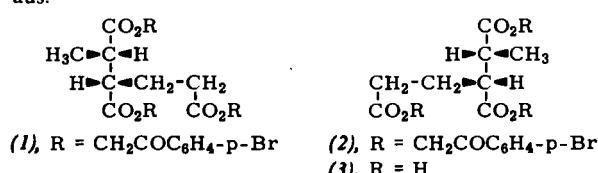
Von Hans Brockmann jr.^[2]

Aus $(-)\alpha$ -Santonin konnte Fleming^[2] $(+)$ -*threo*-Dihydrohämatsäure-*tri-p*-bromphenylester (1) [3], $F_p = 108,5$ bis 109°C , erhalten, dem damit die absolute Konfiguration (2S,3S) zukommt [2]. $(-)$ -*threo*-Dihydrohämatsäure-*tri-p*-bromphenylester (2) entsteht aus kristallisierte $(+)$ -*threo*-Dihydrohämatsäure (3), die erstmals von Fleming^[2] durch Hydrolyse des synthetischen, rechtsdrehenden *threo*-Dihydrohämatsäureimids (4) ($[\alpha]_D^{20} = +67^\circ$) dargestellt wurde. $(+)$ -*(4)* hat folglich die absolute Konfiguration (2R,3R).

Ein linksdrehendes, öliges *threo*-Dihydrohämatsäureimid ($[\alpha]_D^{20} = -46^\circ$ in Methanol), das bei der Hydrolyse kein kristallisiertes Produkt lieferte, dessen kristallisiertes Benzylaminsalz jedoch im IR-Spektrum mit dem Benzylaminsalz des racemischen Imids identisch war und mit diesem keine Depression des Schmelzpunktes gab, konnten Ficken et al. [4] sowie früher H. Fischer^[5] durch oxidativen Abbau von Pyrophäophorbid a, einem Umwandlungsprodukt des Chlorophylls a, erhalten. Ein Vergleich der Drehwerte der auf verschiedenen Wegen dargestellten Dihydrohämatsäure-

säureimide ließ darauf schließen, daß Chlorophyll a die absolute Konfiguration (7S,8S) hat^[2].

Ein direkter Vergleich des Abbauproduktes aus $(-)\alpha$ -Santonin mit einem Abbauprodukt des Chlorophylls stand noch aus.



Eine Wiederholung des oxidativen Abbaus von Methylphäophorbid a mit Chromtrioxid in Schwefelsäure^[5], Hydrolyse der sauren Abbauprodukte mit Salzsäure und anschließende

Veresterung mit *p*-Bromphenacylbromid lieferte nach Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform in mäßiger Ausbeute kristallisierten, rechtsdrehenden *threo*-Dihydrohämatinsäure-*tri-p*-bromphenacylester, $F_p = 109^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +2,6 \pm 0,3^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +9,5 \pm 0,4^\circ$, $c = 1,1$ in Chloroform, der im Gemisch mit (1) aus (-)- α -Santonin^[6] keine Depression des Schmelzpunktes zeigte und im Dünnschicht-Chromatogramm (Kieselgel HF₂₅₄, Chloroform) den gleichen R_f -Wert hatte wie (1), (2)^[6] und racemischer Ester. Ein gemeinsam kristallisiertes Gemisch von (1) aus Chlorophyll a und (2) [aus (4)] schmilzt bei 119°C . Zumischen von racemischem Ester erniedrigt den Schmelzpunkt nicht.

Eingegangen am 8. Januar 1968 [Z 705a]

[*] Dr. Hans Brockmann jr.

Institut für Molekulare Biologie, Biochemie und Biophysik
3301 Stöckheim, Mascheroder Weg 1
und Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule
33 Braunschweig, Schleinitzstraße

[1] Zur weiteren Kenntnis des Chlorophylls und des Hämins XVI. – XV. Mitteilung: H. H. Inhoffen u. W. Nolte, Tetrahedron Letters 1967, 2185.

[2] I. Fleming, Nature 216, 151 (1967).

[3] Die Bezeichnungen *threo* und *erythro* sind in diesem Fall offenkettiger Verbindungen den Bezeichnungen *trans* und *cis* [4] vorzuziehen.

[4] G. E. Ficken, R. B. Johns u. R. P. Linstead, J. chem. Soc. (London) 1956, 2272.

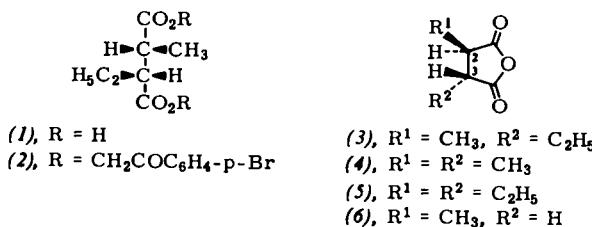
[5] H. Fischer u. H. Wenderoth, Liebigs Ann. Chem. 537, 170 (1939); 545, 140 (1940).

[6] Für authentische Proben von (1) und (2) sowie für die Mitteilung seiner Drehwerte, die mit dem von mir gefundenen Drehwert übereinstimmen, danke ich Herrn Dr. I. Fleming, Cambridge.

Zur absoluten Konfiguration des Bacteriochlorophylls^[1]

Von Hans Brockmann jr. [*]

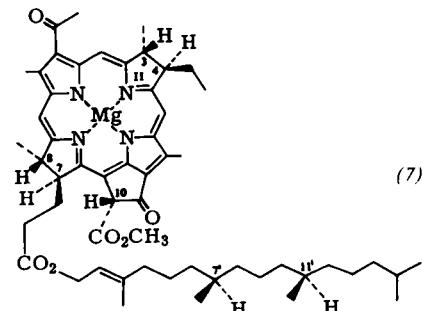
Die Racematspaltung der *threo*-3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure (1) gelang erstmals Berner und Leonardsen^[2]. Durch Vergleiche der optischen Drehungen bei der Na-D-Linie von Säuren, Estern und cyclischen Anhydriden gelang die konfigurative Verknüpfung von (+)-(3) mit (+)-(4) und (+)-(5)^[2]. Die absolute Konfiguration des (+)-2,3-Dimethylbernsteinsäureanhydrids (4) konnte mit großer Sicherheit^[3] durch Anwendung der Kirkwood-Regel^[4] aus der bekannten, durch Röntgenbeugung bewiesenen^[5] absoluten Konfiguration des (2*R*)-(+)-Methylbernsteinsäureanhydrids (6) abgeleitet werden^[3]. Demzufolge sollte (+)-*threo*-3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure die absolute Konfiguration (2*R*,3*R*) besitzen.



Wir haben wie Berner und Leonardsen^[2] racem. (1) mit Strychnin in die Enantiomeren getrennt und aus der rechtsdrehenden Säure (1) mit guter Ausbeute (86 %) den Di-*p*-bromphenacylester (2), $F_p = 115^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -49,4 \pm 3^\circ$, $c = 1,3$ in Chloroform, hergestellt.

Ebenfalls linksdrehenden Ester (2), $F_p = 112-113^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -37^\circ$, erhielten Golden et al.^[6] beim oxidativen Abbau eines Bacteriochlorophyll-Derivates, dessen Konfiguration an Ring II damit (3*R*,4*R*) sein muß.

Bacteriochlorophyll (7) wurde bereits von Fischer^[7] in ein Derivat des Chlorophylls a^[8] überführt, und hat folglich^[9] an C-7 und C-8 die gleiche absolute Konfiguration wie Chlorophyll a, die kürzlich von Fleming als (7*S*,8*S*) erkannt wurde^[10]. Nimmt man an, daß die 10-Methoxycarbonylgruppe in der energetisch günstigeren *trans*-Position zur 7-Propionsäure-Seitenkette steht, wie es für Derivate des Chlorophylls a^[11] und b^[12] bewiesen wurde, so repräsentiert Formel (7) die Konstitution und absolute Konfiguration an allen Kohlenstoffatomen des Bacteriochlorophylls^[13].



Eingegangen am 8. Januar 1968 [Z 705b]

[*] Dr. Hans Brockmann jr.

Institut für Molekulare Biologie, Biochemie und Biophysik
3301 Stöckheim, Mascheroder Weg 1
und Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule
33 Braunschweig, Schleinitzstraße

[1] Zur weiteren Kenntnis des Chlorophylls und des Hämins XVII. – XVI. Mitteilung: H. Brockmann jr., Angew. Chem. 80, 233 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, (1968) im Druck.

[2] E. Berner u. R. Leonardsen, Liebigs Ann. Chem. 538, 1 (1939).

[3] G. E. McCasland u. S. Proskow, J. Amer. chem. Soc. 78, 5646 (1956).

[4] W. W. Wood, W. Fickett u. J. G. Kirkwood, J. chem. Physics 20, 561 (1952).

[5] A. T. McPhail, G. A. Sim, J. D. M. Asher, J. M. Robertson u. J. V. Silverton, J. chem. Soc. (London) (B) 1966, 18.

[6] J. H. Golden, R. P. Linstead u. G. H. Whitham, J. chem. Soc. (London) 1958, 1725.

[7] H. Fischer, H. Mittenzwei u. D. B. Hevér, Liebigs Ann. Chem. 545, 154 (1940).

[8] H. Fischer, W. Lautsch u. K.-H. Lin, Liebigs Ann. Chem. 534, 1 (1938).

[9] H. Mittenzwei, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 275, 93 (1942).

[10] I. Fleming, Nature 216, 151 (1967).

[11] H. Wolf, H. Brockmann jr., H. Biere u. H. H. Inhoffen, Liebigs Ann. Chem. 704, 208 (1967).

[12] H. Wolf, H. Brockmann jr., I. Richter u. H. H. Inhoffen, unveröffentlicht.

[13] Zur absoluten Konfiguration des Phytols: J. W. K. Burrell, L. M. Jackman u. B. C. L. Weedon, Proc. chem. Soc. (London) 1959, 263; P. Crabbé, C. Djerassi, E. J. Eisenbraun u. S. Liu, Proc. chem. Soc. (London) 1959, 264.

Tetraaminophosphonium-Salze durch Ammonolyse des Methylthio-triaminophosphonium-Ions^[1]

Von A. Schmidpeter und C. Weingand [*]

Die Ammonolyse von PCl_5 verläuft stets unter gleichzeitiger Kondensation und führt zu Amino-di-[2], -tri-[3,4], -tetra-[3] und -poly-phosphazenen^[3]. Das als instabile Monophosphaznen-Zwischenstufe angenommene^[5] Imidophosphorsäure-triamid (3) kann dabei nicht gefaßt werden. In Form seines Hydrojodids (2) erhält man es, wenn man anstelle von dem bei der Ammonolyse tetra- oder pentafunctionalen PCl_5 vom nur trifunktionalen SPCl_3 ausgeht, im entstehen-