

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.

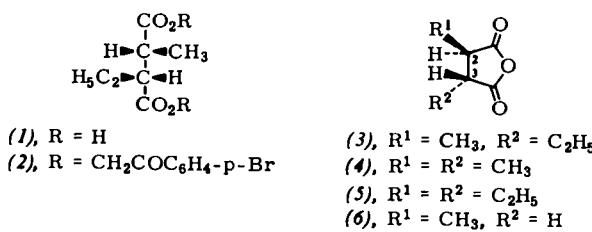
[5] H. Fischer u. H. Wenderoth, Liebigs Ann. Chem. 537, 170 (1939); 545, 140 (1940).

[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. [*]

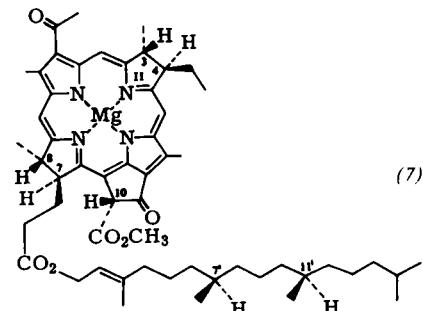
Die Racematspaltung der *threo*-3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure (1) gelang erstmals Berner und Leonardsen^[2]. Durch Vergleiche der optischen Drehungen bei der Na-D-Linie von Säuren, Estern und cyclischen Anhydriden gelang die konfigurative Verknüpfung von (+)-(3) mit (+)-(4) und (+)-(5)^[2]. Die absolute 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), $F_p = 112\text{--}113^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -37^\circ$, 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.

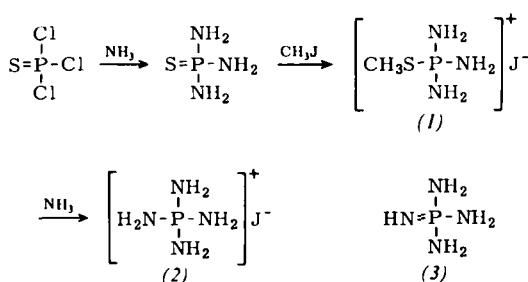
[13] Zur absoluten Konfiguration des Phytols: J. W. K. Burrell, L. M. Jackman u. B. C. L. Weedon, Proc. chem. Soc. (London) 1959, 263; P. Crabbé, C. Djerassi, E. J. Eisenbraun u. S. Liu, Proc. chem. Soc. (London) 1959, 264.

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

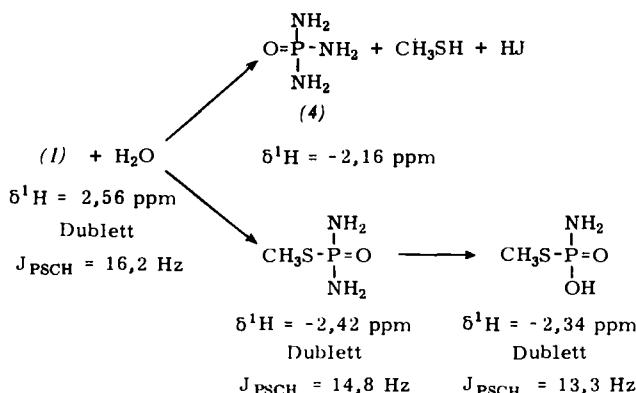
Von A. Schmidpeter und C. Weingand [*]

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-

den $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ ^[6] die verbliebene Schwefelfunktion durch Alkylieren aktiviert^[7] und durch schonende abermalige Ammonolyse die vierte Aminogruppe einführt.



Das aus Thiophosphorsäure-triamid und Methyljodid erhältliche (1)^[8] ist außer in Anilin in organischen Solventien unlöslich. Von aliphatischen Aminen, Alkoholen und Wasser wird es im Gegensatz zum $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ rasch zersetzt. Die Halbwertszeit der Hydrolyse bei 0 °C wurde an einer 40-proz. Lösung in D_2O $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu rund 20 Minuten bestimmt. Die Hydrolyse verläuft nicht einheitlich; nur zum Teil wird dabei die Methylthiogruppe abgespalten, zum etwas geringeren Teil bleibt sie an den Phosphor gebunden. Bei Raumtemperatur ist die Hydrolyse nach wenigen Minuten vollständig.



Verschiebungen in D_2O gegen TMS als externen Standard.

Weniger rasch reagiert NH_3 , spaltet aber quantitativ Methylmercaptan ab. In Methylenchlorid führt die Ammonolyse von (1) ohne eine die Substitution begleitende Kondensation glatt zu (2). Diese Verbindung ist thermisch unerwartet beständig; sie verändert sich erst ab 210 °C ohne zu schmelzen. Löslich ist sie lediglich in flüssigem Ammoniak (6 g/100 ml) und Wasser. Beim Erwärmen hydrolysiert das Kation rasch zu (4), in kaltem Wasser ist es jedoch im Gegensatz zu den Mittelgliedern^[9] der Reihe $[(\text{C}_6\text{H}_5)_n\text{P}(\text{NH}_2)_{4-n}]^+$ einigermaßen haltbar. Es lässt sich daraus als Reineckat $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{-Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2$ (rosa, analysenrein) und als Tetraphenylborat $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (verunreinigt mit $\text{NH}_4\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$) fällen. Außerdem wurde mit BiJ_3 und HgJ_2 aus (2) hellrote [P(NH₂)₄]BiJ₄ bzw. gelbes [P(NH₂)₄]₂HgJ₄ sowie aus (1) braunes [CH₃SP(NH₂)₃]BiJ₄ bzw. gelbes [CH₃SP(NH₂)₃]₂HgJ₄ erhalten.

Bisher gelang es noch nicht, aus (2) die zugrundeliegende Base (3), das Aza-Analoge der Phosphorsäure, zu gewinnen. Als Zwischenstufe bei der Ammonolyse von PCl_5 kommt (3) nicht in Betracht, da es offensichtlich eine stärkere Base als NH_3 ist. Wohl aber könnte bei Anwendung eines extrem hohen NH_3/PCl_5 -Verhältnisses sein Hydrochlorid $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{Cl}$ entstehen.

Methylthio-triaminophosphonium-jodid (1):

28 g (0,25 mol) $\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ werden mit 45 g (0,32 mol) CH_3J und 60 ml CH_3CN 6 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der Bodenkörper wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die

Ausbeute (63 g) ist quantitativ, das Produkt analysenrein. $\text{Fp} = 161\text{--}162^\circ\text{C}$ unter Abspaltung von CH_3SH (^[8]: 159 bis 160 °C).

Tetraaminophosphonium-jodid (2):

In eine intensiv gerührte Suspension von 2,00 g (1) in 30 ml CH_2Cl_2 wird 2 Std. lang ein kräftiger NH_3 -Strom geleitet. Nach Abtrennen der Lösung verbleiben 1,71 g reines (2) (Ausbeute 98 %). Unvollständig umgesetzte Produkte können durch kurzes Waschen mit bis zu 40 °C warmem Methanol gereinigt werden.

Eingegangen am 14. Dezember 1967 [Z 684]

[*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. C. Weingand
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 16. Mitteilung über Phosphazene. – 15. Mitteilung: A. Schmidpeter u. J. Ebeling, Angew. Chem. 80, 197 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, (1968), im Druck.

[2] M. Becke-Goehring u. B. Scharf, Z. anorg. allg. Chem. 353, 320 (1967).

[3] H. Moureau u. P. Rocquet, Bull. Soc. chim. France [5] 3, 821, 829 (1936).

[4] L. F. Audrieth u. D. B. Sowerby, Chem. and Ind. 1959, 748.

[5] M. Becke-Goehring u. K. Niedenzu, Chem. Ber. 90, 2072 (1957).

[6] R. Klement u. O. Koch, Chem. Ber. 87, 333 (1954).

[7] A. Schmidpeter, B. Wolf u. K. Düll, Angew. Chem. 77, 737 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 712 (1965).

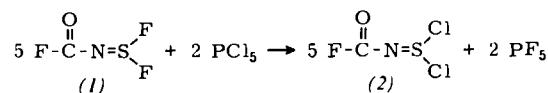
[8] H. Tolkmith, US.-Pat. 3074993, Dow Chemical Co.; Chem. Abstr. 59, 1542b (1963).

[9] S. E. Frazier u. H. H. Sisler, Inorg. Chem. 5, 925 (1966).

N-(Fluorformyl)iminorschweidichlorid und N-(Chlorformyl)iminorschweidichlorid

Von H. W. Roesky und R. Mews^[1]

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen^[11] gelang uns die Darstellung von Iminorschweidichloriden $-\text{N}=\text{S}\text{Cl}_2$ aus den entsprechenden Fluor-derivaten. *N*-(Fluorformyl)iminorschweidifluorid (1)^[2] reagiert mit Phosphorpentachlorid bei Raumtemperatur zu *N*-(Fluorformyl)iminorschweidichlorid (2) und Phosphorpentafluorid.



Unter Eiskühlung lässt man zu 23,1 g PCl_5 langsam 33 g (1) tropfen. Danach wird 2 Std. bei 0 °C und 24 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Produkte werden bei Raumtemperatur im Hochvakuum abgesaugt und bei -80 °C (Aceton/Trockeneis) und -196 °C (flüssiger Stickstoff) in Kondensationsfallen aufgefangen. Der Inhalt der (-80 °C)-Falle (31,6 g) wird im Wasserstrahlpumpenvakuum über eine 25 cm lange Füllkörperkolonne fraktioniert, $K_p = 42\text{--}44^\circ\text{C}/12\text{--}14$ Torr. Ausbeute: 26 g (61 %), Molekulargewicht 162 (kryoskopisch in Benzol, theoretisch: 164).

Die Verbindung (2) ist eine schwach gelbe Flüssigkeit, die mit V4A-Stahl unter Zersetzung reagiert. Mit Aluminiumtrichlorid setzt sich (1) mit geringer Ausbeute ebenfalls zu (2) um.

Das IR-Spektrum (kapillarer Film) zeigt im NaCl- und KBr-Bereich Absorptionen bei 1800 (sst), 1240 (sst), 1120 (mit Schulter, sst), 838 (sst), 760 (sst), 655 (m), 628 (s), 590 (s), 535 (s), 495 (m), 440 (sst) cm^{-1} .

Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum enthält ein Singulett bei $\delta_F = -19,8 \text{ ppm}$ gegen CCl_3F als äußeren Standard.

Bei 40 bis 60 °C reagiert (1) mit PCl_5 zu *N*-(Chlorformyl)iminorschweidichlorid (3).