

Veresterung mit *p*-Bromphenacylbromid lieferte nach Chromatographie an Kieselgel mit Chloroform in mäßiger Ausbeute kristallisierten, rechtsdrehenden *threo*-Dihydrohämäntinsäure-tri-*p*-bromphenylester,  $F_p = 109^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20} = +2,6 \pm 0,3^\circ$ ,  $[\alpha]_{436}^{20} = +9,5 \pm 0,4^\circ$ ,  $c = 1,1$  in Chloroform, der im Gemisch mit (1) aus (–)- $\alpha$ -Santonin<sup>[6]</sup> keine Depression des Schmelzpunktes zeigte und im Dünnschicht-Chromatogramm (Kieselgel HF<sub>254</sub>, Chloroform) den gleichen  $R_F$ -Wert hatte wie (1), (2)<sup>[6]</sup> und racemischer Ester. Ein gemeinsam kristallisiertes Gemisch von (1) aus Chlorophyll a und (2) [aus (4)] schmilzt bei  $119^\circ\text{C}$ , 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.

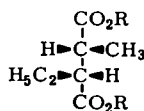
[5] H. Fischer u. H. Wenderoth, *Liebigs Ann. Chem.* 537, 170 (1939); 545, 140 (1940).

[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<sup>[1]</sup>

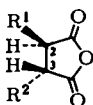
Von Hans Brockmann jr.<sup>[\*]</sup>

Die Racematspaltung der *threo*-3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure (1) gelang erstmals Berner und Leonardsen<sup>[2]</sup>. 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)<sup>[2]</sup>. Die absolute Konfiguration des (+)-2,3-Dimethylbernsteinsäureanhydrids (4) konnte mit großer Sicherheit<sup>[3]</sup> durch Anwendung der Kirkwood-Regel<sup>[4]</sup> aus der bekannten, durch Röntgenbeugung bewiesenen<sup>[5]</sup> absoluten Konfiguration des (2*R*)-(+)-Methylbernsteinsäureanhydrids (6) abgeleitet werden<sup>[3]</sup>. Demzufolge sollte (+)-*threo*-3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure die absolute Konfiguration (2*R*,3*R*) besitzen.



(1),  $R = H$

(2),  $R = \text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{-p-Br}$



(3),  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$

(4),  $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$

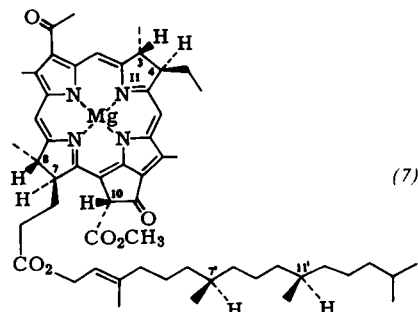
(5),  $R^1 = R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$

(6),  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = H$

Wir haben wie Berner und Leonardsen<sup>[2]</sup> racem. (1) mit Strychnin in die Enantiomeren getrennt und aus der rechtsdrehenden Säure (1) mit guter Ausbeute (86 %) den Di-*p*-bromphenylester (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.<sup>[6]</sup> beim oxidativen Abbau eines Bacteriochlorophyll-Derivates, dessen Konfiguration an Ring II damit (3*R*,4*R*) sein muß.

Bacteriochlorophyll (7) wurde bereits von Fischer<sup>[7]</sup> in ein Derivat des Chlorophylls a<sup>[8]</sup> überführt, und hat folglich<sup>[9]</sup> an C-7 und C-8 die gleiche absolute Konfiguration wie Chlorophyll a, die kürzlich von Fleming als (7*S*,8*S*) erkannt wurde<sup>[1,10]</sup>. 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<sup>[11]</sup> und b<sup>[12]</sup> bewiesen wurde, so repräsentiert Formel (7) die Konstitution und absolute Konfiguration an allen Kohlenstoffatomen des Bacteriochlorophylls<sup>[13]</sup>.



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. Whitam, *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.

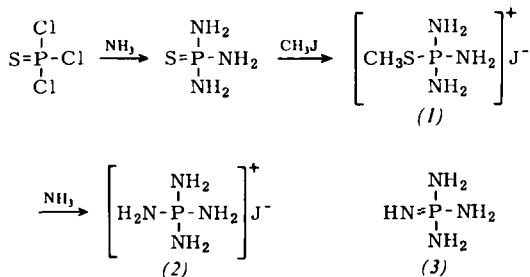
[13] Zur absoluten Konfiguration des Phytols: J. W. K. Burrell, L. M. Jackman u. B. C. L. Weedon, *Proc. chem. Soc. (London)* 1959, 263; P. Crabbé, C. Djerassi, E. J. Eisenbraun u. S. Liu, *Proc. chem. Soc. (London)* 1959, 264.

## Tetraaminophosphonium-Salze durch Ammonolyse des Methylthio-triaminophosphonium-Ions<sup>[1]</sup>

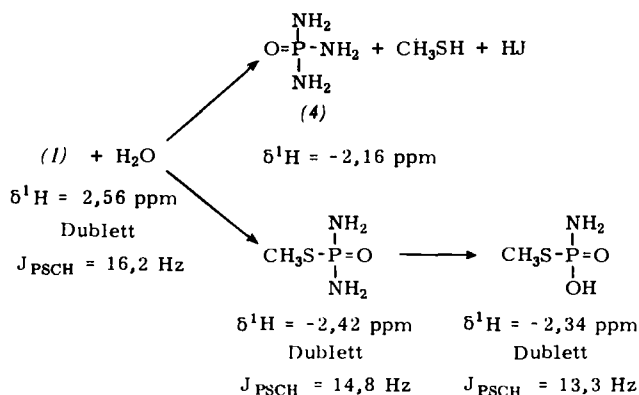
Von A. Schmidpeter und C. Weingand<sup>[\*]</sup>

Die Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  verläuft stets unter gleichzeitiger Kondensation und führt zu Amino-di-<sup>[2]</sup>, -tri-<sup>[3,4]</sup>, -tetra-<sup>[3]</sup> und -poly-phosphazenen<sup>[3]</sup>. Das als instabile Monophosphazenen-Zwischenstufe angenommene<sup>[5]</sup> 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 pentafunktionellen  $\text{PCl}_5$  vom nur trifunktionellen  $\text{SPCl}_3$  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 erhaltene (1) [8] ist außer in Anilin in organischen Solventen 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  $\text{D}_2\text{O}$   $^1\text{H}$ -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  $\text{D}_2\text{O}$  gegen TMS als externen Standard.

Weniger rasch reagiert  $\text{NH}_3$ , 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  $\text{BiJ}_3$  und  $\text{HgJ}_2$  aus (2) hellrotes  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{BiJ}_4$  bzw. gelbes  $[\text{P}(\text{NH}_2)_4]\text{HgJ}_4$  sowie aus (1) braunes  $[\text{CH}_3\text{SP}(\text{NH}_2)_3]\text{BiJ}_4$  bzw. gelbes  $[\text{CH}_3\text{SP}(\text{NH}_2)_3]\text{HgJ}_4$  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  $\text{PCl}_5$  kommt (3) nicht in Betracht, da es offensichtlich eine stärkere Base als  $\text{NH}_3$  ist. Wohl aber könnte bei Anwendung eines extrem hohen  $\text{NH}_3/\text{PCl}_5$ -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)  $\text{CH}_3\text{J}$  und 60 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  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  $\text{CH}_3\text{SH}$  [18]: 159 bis 160 °C).

#### Tetraaminophosphonium-jodid (2):

In eine intensiv gerührte Suspension von 2,00 g (1) in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird 2 Std. lang ein kräftiger  $\text{NH}_3$ -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. Moureaux 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).

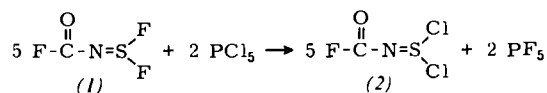
[8] H. Tolkmith, US.-Pat. 3074993, Dow Chemical Co.; Chem. Abstr. 59, 1542b (1963).

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

#### N-(Fluorformyl)iminoschwefeldichlorid und N-(Chlorformyl)iminoschwefeldichlorid

Von H. W. Roesky und R. Mews[\*]

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen [1] gelang uns die Darstellung von Iminoschwefeldichloriden  $-\text{N}=\text{SCl}_2$  aus den entsprechenden Fluorderivaten. N-(Fluorformyl)iminoschwefeldifluorid (1) [2] reagiert mit Phosphorpentachlorid bei Raumtemperatur zu N-(Fluorformyl)iminoschwefeldichlorid (2) und Phosphorpentafluorid.



Unter Eiskühlung läßt man zu 23,1 g  $\text{PCl}_5$  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,  $\text{Kp} = 42\text{--}44^\circ\text{C}/12\text{--}14 \text{ Torr}$ . 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)  $\text{cm}^{-1}$ .

Das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum enthält ein Singulett bei  $\delta_{\text{F}} = -19,8 \text{ ppm}$  gegen  $\text{CCl}_3\text{F}$  als äußeren Standard.

Bei 40 bis 60 °C reagiert (1) mit  $\text{PCl}_5$  zu N-(Chlorformyl)iminoschwefeldichlorid (3).