

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 (-)- $\alpha$ -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.

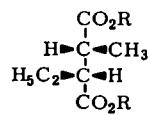
[5] *H. Fischer u. H. Wenderoth*, Liebigs Ann. Chem. 537, 170 (1939); 545, 140 (1940).

[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.

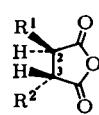
## Zur absoluten Konfiguration des Bacteriochlorophylls<sup>[1]</sup>

Von Hans Brockmann jr. [\*]

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 =  $\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{-p-Br}$

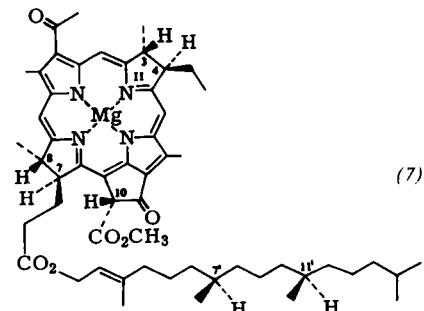


(3),  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$   
(4),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$   
(5),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$   
(6),  $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$

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*-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.<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. 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<sup>[1]</sup>

Von A. Schmidpeter und C. Weingand [\*]

Die Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$  verläuft stets unter gleichzeitiger Kondensation und führt zu Amino-di-[2], -tri-[3,4], -tetra-[3] 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 pentafunctionalen  $\text{PCl}_5$  vom nur trifunktionalen  $\text{SPCl}_3$  ausgeht, im entstehen-