

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 (–)- 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.

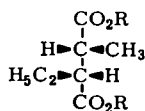
[5] H. Fischer u. H. Wenderoth, *Liebigs Ann. Chem.* 537, 170 (1939); 545, 140 (1940).

[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]

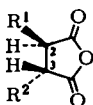
Von Hans Brockmann jr.^[*]

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.



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

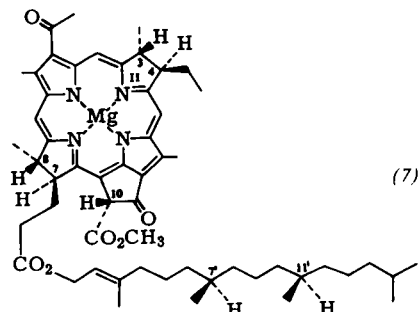
(5), $R^1 = R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$

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

Wir haben wie Berner und Leonardsen^[2] 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.^[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^[1,10]. 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. 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^[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 Monophosphazenen-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 pentafunktionellen PCl_5 vom nur trifunktionellen SPCl_3 ausgeht, im entstehen-