

Zu 28 g PCl_5 werden langsam unter Eiskühlung 27 g (1) gegeben. Anschließend wird 12 Std. bei 40°C und 10 Std. bei 60°C gerührt. Es entsteht eine klare Lösung, die man wie oben beschrieben aufarbeitet, $K_p = 32^\circ\text{C}/1,5$ Torr, $F_p = -7^\circ\text{C}$ (neigt stark zur Unterkühlung), Ausbeute: 19 g (51 %). Molekulargewicht 181 (kryoskopisch in Benzol, theoretisch: 180,5). Die Verbindung (3) ist eine gelbe Flüssigkeit. Ihr IR-Spektrum zeigt Absorptionen bei 2300 (s), 1740 (sst), 1255 (m), 1170 (sst), 947 (st), 755 (st), 670 (m), 540 (s), 425 (st) cm^{-1} . Versuchsweise werden für (2) und (3) die Schwingungen bei 1800 und 1740 den $\nu(\text{CO})$, bei 1240 und 1170 den $\nu(\text{N}=\text{S})$, bei 1120 der $\nu(\text{CF})$, bei 947 der $\nu(\text{CCl})$ und bei 440 und 425 cm^{-1} den $\nu(\text{SCl})$ zugeordnet.

Eingegangen am 6. Dezember 1967 [Z 691]

[*] Dr. H. W. Roesky und Dipl.-Chem. R. Mews
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

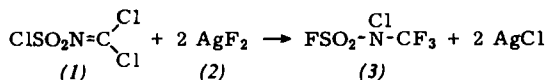
[1] X. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. – IX. Mitteilung: O. Glemser, H. W. Roesky u. P. R. Heinze, Angew. Chem. 79, 723 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 710 (1967).

[2] A. F. Clifford u. C. S. Kobayashi, Inorg. Chem. 4, 571 (1965).

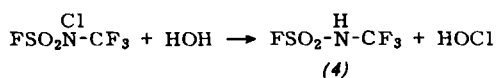
N-Chlor-N-(trifluormethyl)-sulfonylfluoridamid^[1]

Von H. W. Roesky^[*]

N-Dichlormethylen-sulfonylchloridamid (1)^[2] reagiert mit Silberdifluorid (2) mit 22 % Ausbeute zu N-Chlor-N-(trifluormethyl)-sulfonylfluoridamid (3).



Die Verbindung (3) ist eine leicht gelbe Flüssigkeit von unangenehmem stechendem Geruch. Sie setzt aus wäßriger Kaliumbromid-Lösung Brom in Freiheit. Der erste Schritt der Hydrolyse besteht in der Bildung unterchloriger Säure:



Das N-Trifluormethyl-sulfonylfluoridamid (4) konnte als Tetraphenylphosphoniumsalz isoliert werden^[2].

Für (3) erhält man aus der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks zwischen -20 und $+15^\circ\text{C}$ die Dampfdruckgleichung

$$\log p_{\text{mm}} = (-1503/T) + 7,31.$$

Die Verdampfungswärme von (3) beträgt $\Delta H = 6850$ cal/mol, die Trouton-Konstante ca. 22,2 cal/Grad. Aus der Dampfdruckkurve ergibt sich ein extrapolierte Siedepunkt von $33,9^\circ\text{C}$, während experimentell $31-33^\circ\text{C}$ ^[3] gefunden wurden.

Die Elementaranalyse beweist die Zusammensetzung von (3). Das Massenspektrum zeigt Bruchstücke^[4] bei $m/e = 166$ (FSO_2NCF_3), 147 (FSO_2NCF_2 oder SO_2NCF_3) und 83 (FSO_2 oder NCF_3).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum von (3) ergibt für die CF_3 -Gruppe ein Dublett bei $\delta_F = 61,6$ ppm und für die SO_2F -Gruppe ein Quartett bei $\delta_F = -44,8$ ppm gegen CCl_3F als äußeren Standard. Das Intensitätsverhältnis ist 3:1. Die Kopplungs-

konstante J_{FF} beträgt 6,5 Hz. Im NaCl- und KBr-Bereich des IR-Spektrums treten folgende Absorptionen auf (kapillarer Film mit AgCl-Platten): 1630 s, 1595 s, 1578 s, 1480 sst, 1420 s, 1280 sst, 1250 st, 1210 sst, 1160 sst, 1090 s, 975 sst, 930 s, 810 sst, 740 s, 600 sst, 565 s, 525 s, 490 s cm^{-1} ^[5].

Arbeitsvorschrift:

Zu überschüssigem Silberdifluorid in einem Zweihalskolben läßt man aus einem Tropftrichter unter Rühren mit einem Magnetrührer langsam 0,2 mol (1) tropfen. Auf dem zweiten Hals des Kolbens befindet sich ein Destillieraufsatz mit Vorlagekolben, dem zwei Kondensationsfallen (mit Aceton/Trockeneis gekühlt) nachgeschaltet sind. Im Vorlagekolben und in der ersten Kondensationsfalle sammelt sich eine gelbe Flüssigkeit. Als Verunreinigungen treten NO_2 und SO_2F_2 auf. Nach dem Erwärmen der ersten Falle auf Raumtemperatur werden die Flüssigkeiten vereinigt und über eine 30 cm lange Füllkörperkolonne fraktionierend destilliert.

Eingegangen am 2. Januar 1968 [Z 698]

[*] Dr. H. W. Roesky
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

[1] XII. Mitteilung über Schwefel-Stickstoff-Verbindungen. – XI. Mitteilung: H. W. Roesky, Inorg. nucl. Chem. Letters, im Druck.

[2] H. W. Roesky u. U. Biermann, Angew. Chem. 79, 904 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 882 (1967).

[3] Die Fraktion von $33-51^\circ\text{C}$ hatte nach Analyse, ^{19}F -NMR- und IR-Spektrum sowie Molekulargewicht die gleiche Zusammensetzung.

[4] Das Molekülion wurde nur andeutungsweise bei $m/e = 201$ gefunden.

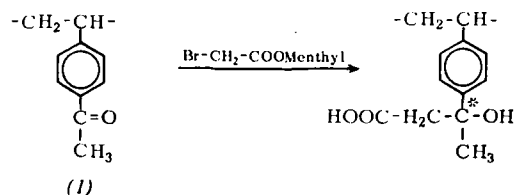
[5] s = schwach, st = stark, sst = sehr stark.

Asymmetrische Reduktion von Polyvinylacetophenon^[**]

Von Rolf C. Schulz und H. Mayerhöfer^[*]

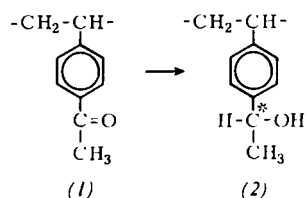
Asymmetrische Synthesen wurden bisher nur bei niedermolekularen Verbindungen beschrieben. Wir haben solche Reaktionen auf makromolekulare Stoffe angewendet, um auf diesem Wege optisch aktive Polymere zu erhalten.

Die von Reid und Turner^[1] beschriebene Reformatsky-Reaktion zwischen Bromessigsäurementylester und Acetophenon wurde auf Polyvinylacetophenon (1) übertragen. Es ließ sich IR-spektroskopisch zeigen, daß die Reaktion im erwarteten Sinne ablief; weil aber nur unlösliche Polymere entstanden, konnten keine Drehwerte und optischen Ausbeuten bestimmt werden.



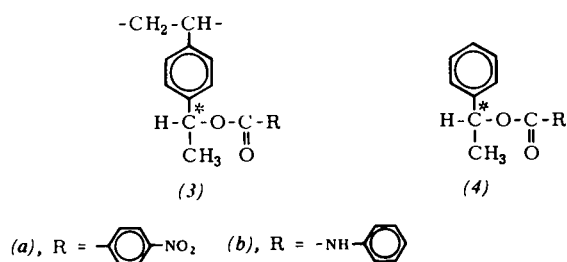
Da die Reduktion von (1) mit Lithiumaluminiumhydrid zu löslichem Poly(4- α -hydroxyäthylstyrol) (2) führt, wurde versucht, diese Reaktion sterisch zu lenken. Als Reduktionsmittel kamen Produkte aus LiAlH_4 und chiralen Alkoholen^[2,3] in Frage. Wir verwendeten 1,2-O-Cyclohexyldien- α -D-glucopyranose^[2a] oder Chinin. Bei Modellreaktionen mit Acetophenon lagen die optischen Ausbeuten an 1-Phenyläthanol bei 15 % bzw. 48 %.

Wie sich spektroskopisch und aus der Elementaranalyse von Derivaten des Reduktionsproduktes (2) ergab, wurden sämtliche Ketogruppen reduziert. Aus den in Tetrahydrofuran



oder Methanol löslichen Polymeren ließen sich die asymmetrischen Hilfsstoffe durch Dialyse oder Umfällen abtrennen. Bei Verwendung des Glucosederivates ist das Polymere (2) linksdrehend. Die Reduktion mit LiAlH_4 /Chinin erwies sich als vorteilhafter. Sie liefert ein rechtsdrehendes Polymeres (2): $[\alpha]_{589} = +3,86$, $[\alpha]_{500} = +5,92$ ($c = 3,000$ in THF). Nimmt man an, daß das optisch reine Polymere den gleichen Drehwert hat wie (+)-1-Phenyläthanol ($[\alpha]_{589} = +43,3$ in Substanz; $[\alpha]_{500} = +65,5$ in Substanz)^[4], so würde sich hieraus eine optische Ausbeute von 9 % ergeben.

Um den Befund zu sichern, wurden Derivate von (2) und (+)-1-Phenyläthanol hergestellt. Der *p*-Nitrobenzylester des Polymeren (3a) hat ebenso wie der des (+)-1-Phenyläthanol (4a) kleine negative Drehwerte. Dagegen steigt bei Umsetzung mit Phenylisocyanat der Drehwert des Polymeren und des (+)-1-Phenyläthanol auf etwa das Doppelte.



(3b): $[\alpha]_{589} = +6,58$ ($c = 1,0$ in THF)
 $[\alpha]_{500} = +9,8$ ($c = 1,0$ in THF)

(4b): $[\alpha]_{589} = +101,5$ ($c = 4,864$ in Benzol)^[5]
 $[\alpha]_{589} = +40,8$ ($c = 4,88$ in Benzol) 40,3 % optische Reinheit
 $[\alpha]_{500} = +57,4$ ($c = 4,88$ in Benzol) 40,3 % optische Reinheit
 $[\alpha]_{500} = +39,8$ ($c = 4,88$ in THF) 40,3 % optische Reinheit

Aus den Drehwerten der Urethane (3b) und (4b) ergibt sich die optische Ausbeute bei der asymmetrischen Reduktion von Polyvinylacetophenon (1) zu 9,8 %. Die Übereinstimmung der optischen Ausbeuten läßt darauf schließen, daß tatsächlich eine asymmetrische Synthese am Polymeren eingetreten ist. Damit ergibt sich eine weitere Möglichkeit zur Synthese von optisch aktiven Polymeren.

Arbeitsvorschrift:

Polyvinylacetophenon (1) nach Kenyon^[6], (+)-1-Phenyläthanol nach Červinka^[3], $[\alpha]_{589} = +19,5$ (in Substanz), optische Ausbeute 45–48 %.

(+)-Poly-(4- α -hydroxyäthylstyrol) (2):

2,112 g (0,0553 mol) LiAlH_4 in 250 ml THF suspendieren; nach Zugabe von 16,2 g (0,05 mol) Chinin ($[\alpha]_D = -172$) 10 min zum Sieden erhitzen. Innerhalb von 10 min eine Lösung von 4 g (1) (0,0274 Grundmol) in 50 ml THF zutropfen und 6 Std. unter Rückfluß kochen. Ausfällen des Polymeren durch Eingießen des Gemisches in 3-proz. Schwefelsäure, mehrmals Umfällen aus THF mit 3-proz. Schwefelsäure, dann aus THF mit gesättigter Hydrogencarbonat-Lösung und Wasser. Ausbeute 2,5 g.

Eingegangen am 11. Dezember 1967 [Z 690]

[*] Prof. Dr. R. C. Schulz und Dipl.-Chem. H. Mayerhöfer
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 18–20

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

[**] Teil der Dissertation von H. Mayerhöfer, Mainz D 77.

[1] J. A. Reid u. E. E. Turner, J. chem. Soc. (London) 1949, 3365; 1950, 3694.

[2] [a] S. R. Landor, B. J. Miller u. A. R. Tatchell, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 227; [b] J. chem. Soc. (London) (C) 1966, 1822, 2280; 1967, 197; S. R. Landor u. J. P. Regan, ibid. (C) 1967, 1159.

[3] O. Červinka, Collect. czechoslov. chem. Commun. 30, 1684 (1965).

[4] W. Bodenheimer u. C. Bruhn, Z. physik. Chem. (B) 25, 319 (1934).

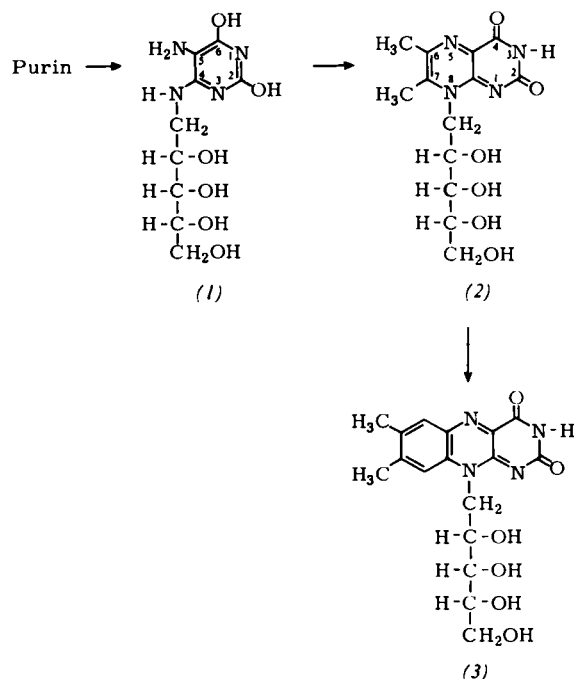
[5] A. McKenzie u. G. W. Clough, J. chem. Soc. (London) 103, 697 (1913).

[6] W. O. Kenyon u. G. P. Waugh, J. Polymer Sci. 32, 83 (1958).

Nachweis von 2,5-Diamino-6-hydroxy-4-ribitylaminopyrimidin als Akkumulat bei einer Riboflavin-Mangelmutante von *Saccharomyces cerevisiae*

Von A. Bucher und F. Lingens^[*]

Die Biosynthese des Riboflavins (3) führt von einer Purinverbindung aus^[1] über mehrere Zwischenstufen zum 5-Amino-2,6-dihydroxy-4-ribitylaminopyrimidin (1)^[2] und weiter zum 6,7-Dimethyl-8-ribityllumazin (2)^[3]. Als Vorprodukte von (1) waren 4,5-Diaminopyrimidin-Verbindungen zu erwarten.



Wir haben festgestellt, daß eine riboflavinbedürftige Mutante von *Saccharomyces cerevisiae*, HK 859^[4], in Minimalmedium^[4] in Gegenwart von Diacetyl ein intensiv blaugrün fluoreszierendes Produkt bildet, das ohne Diacetyl nicht auftritt. Dieses Produkt wurde auf folgendem Wege isoliert: Die Hefe wurde in Minimalmedium unter Zusatz von Yeast Extract, Pepton und Riboflavin vorgezueht, abzentrifugiert und in frischem Minimalmedium unter Zusatz von 0,8 ml Diacetyl/Liter 12 Std. inkubiert. Das zellfreie Medium wurde auf eine Säule aus Magnesiumsilicat gegeben.

Anschließend wurde mit entionisiertem Wasser gewaschen und mit Aceton/4 N Ammoniak (2:1) eluiert. Das Eluat wurde im Vakuum eingedunstet und auf eine Säule aus Dowex 50 WX8 (NH_4^+ -Form) gebracht. Nach Waschen mit entionisiertem Wasser wurde mit 0,1 N Phosphatpuffer (pH = 7) eluiert. Die grün fluoreszierenden Fraktionen wurden vereinigt und erneut an Magnesiumsilicat adsorbiert (Elution