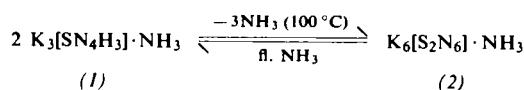
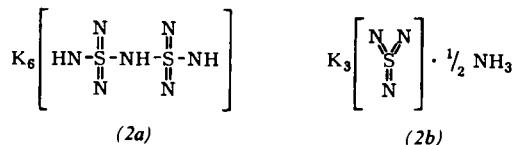


Beim Erhitzen im trockenen N<sub>2</sub>-Strom auf 100 °C geht (1) unter Verlust von 1,5 mol NH<sub>3</sub> pro mol in ein gelbes, hoch-explosives und ebenfalls kristallines Pulver über, das mit flüssigem Ammoniak wieder in (1) zurückverwandelt werden kann:



Die Frage, ob es sich bei (2) um das Kaliumditetraazasulfat (2a) oder um das Kaliumsalz des Schwefeltriiimids (2b) handelt, kann noch nicht entschieden werden.



#### Arbeitsvorschrift:

4 g S,S-Dimethylschwefeldiimid werden mit 8 g KNH<sub>2</sub> in flüssigem NH<sub>3</sub> als Lösungsmittel in einem Stahlautoklaven mit Glaseinsatz 10 Std. auf 80–100 °C erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird unter Inertbedingungen mit flüssigem NH<sub>3</sub> frei von Kaliumamid gewaschen. Diamino-schwefeldiimid (1) ist unter Stickstoff unbegrenzt haltbar, es detoniert auf Schlag und bei Berührung mit Wasser.

Eingegangen am 16. Mai 1968 [Z 787]

[\*] Prof. Dr. R. Appel und Dr. B. Ross  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] XXVIII. Mitteilung zur Kenntnis nichtmetallischer Iminverbindungen. – XXVII. Mitteilung: R. Appel u. G. Siegemand, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[2] R. Appel, H. W. Fehlhaber, D. Hänsgen u. R. Schöllhorn, Chem. Ber. 99, 3108 (1966).

[3] R. G. Laughlin u. W. Yellin, J. Amer. chem. Soc. 89, 2435 (1967).

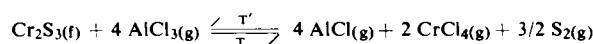
[4] C. N. R. Rao: Chemical Applications of Infrared Spectroscopy. Academic Press, New York, London 1963, S. 341.

#### Darstellung von Chromthiospinell-Einkristallen mit Hilfe von Transportreaktionen

Von H. D. Lutz und Cs. von Lovász [\*]

Nitsche et al.<sup>[1]</sup> konnten Thiospinell-Einkristalle, insbesondere Indium- und Galliumthiospinelle, mit Hilfe chemischer Transportreaktionen unter Verwendung von Jod als Transportmittel darstellen. Die Darstellung von Chromthiospinell-Einkristallen, die wir für elektrische Untersuchungen an Thiospinell-Halbleitern<sup>[2]</sup> benötigten, ist auf diesem Wege nicht möglich, da Chromsulfide im Gegensatz zu Chromchlorid mit Halogenen nicht transportiert werden, offensichtlich weil die Reaktionsentropie der entsprechenden Gasphasenreaktion negativ ist.

Chromsulfide und Chromthiospinelle lassen sich jedoch mit wasserfreiem Aluminiumchlorid transportieren:



Neben verschiedenen Chromsulfid-Modifikationen, z. B. Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> als 10 mm große hexagonale Blättchen, erhielten wir folgende Chromthiospinelle in Form schwarzer Oktaeder (Kantenlänge 1 mm):

MnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 1000 → 900 °C  
ZnCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 1000 → 850 °C  
CdCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 1000 → 800 °C

FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, HgCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub> konnten mit AlCl<sub>3</sub> nicht transportiert werden.

In 10 cm langen, evakuierten Quarzampullen wurden 2 g Substanz zusammen mit 0,2 g wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> – die Ampullen wurden in einem Trockenkasten gefüllt – etwa 80 Std. in einem Temperaturgradientenofen erhitzt.

Eingegangen am 20. Mai 1968 [Z 788]

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. D. Lutz und Dipl.-Chem. Cs. v. Lovász  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
5 Köln, Zülpicher Str. 47

[1] R. Nitsche, Physics Chem. Solids 17, 163 (1960); J. A. Beun, R. Nitsche u. M. Lichtensteiger, Physica 26, 647 (1960).

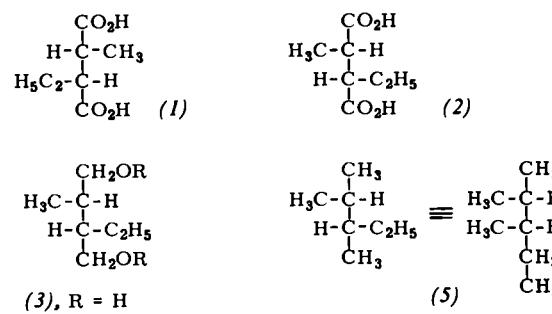
[2] H. D. Lutz u. K. Grendel, Z. anorg. allg. Chem. 337, 30 (1965).

#### Die absolute Konfiguration der (-)-threo-3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure<sup>[1]</sup>

Von H. Brockmann jr. und D. Müller-Enoch [\*]

Durch Vergleich der molaren optischen Drehungen von Anhydriden mono- und di-alkylsubstituierter Bernsteinsäuren wurde kürzlich die (2R,3R)-Konfiguration für (+)-threo-3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure (1) und damit die absolute Konfiguration des Bacteriochlorophylls abgeleitet<sup>[2]</sup>. Wir haben nun die (2S,3S)-Konfiguration von (-)-threo-3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure (2) auf chemischem Wege dadurch bewiesen, daß wir (2) durch totale Reduktion in (3S)-(-)-2,3-Dimethylpentan (5) übergeführt haben, dessen absolute Konfiguration bekannt ist<sup>[3]</sup>.

(2), Fp = 66–68 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -17.8^\circ$ , c = 2,5 in Wasser, entsprechend 68% optischer Aktivität, wurde mit Lithiumalanat in Äther zum Diol (3) reduziert, das mit p-Toluolsulfonylchlorid in Pyridin bei 0 °C zum Ditosylat (4) umgesetzt wurde; Ausbeute 53%, bezogen auf (2). Kristallisation von (4) aus Äthanol lieferte mehrere Fraktionen mit unterschiedlicher optischer Aktivität,  $[\alpha]_D^{20} = -2.1$  bis  $-2.9^\circ$ , und verschiedenen Schmelzpunkten (56 bis 60 °C). Zur weiteren Reduktion diente ein teilweise öliges Präparat,  $[\alpha]_D^{20} = -3.2^\circ$ , c = 2,5 in Chloroform. Es wurde mit Lithiumalanat in n-Butyläther umgesetzt und das entstandene (5) nach Zerstören von überschüssigem Lithiumalanat mit Schwefelsäure zusammen mit etwas Lösungsmittel abdestilliert. Nach Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure und Destillation über Natrium erhielten wir schwach nach Benzin riechendes (5) mit 31% Ausbeute, Kp = 87 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -7.8^\circ$ , c = 2,5 in Chloroform.



Im Vergleich zu der von Freudenberg<sup>[3]</sup> für den optisch reinen Kohlenwasserstoff angegebenen Drehung von  $[\alpha]_D^{20} = -11.4^\circ$  entspricht unser Drehwert einer optischen Aktivität von

[\*] Dr. H. Brockmann jr. und cand. chem. D. Müller-Enoch  
Institut für Molekulare Biologie, Biochemie und Biophysik  
3301 Stöckheim über Braunschweig, Mascheroder Weg 1, und  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
33 Braunschweig, Schleinitzstraße

68 %. Die Reinheit von (5) wurde durch das Massenspektrum bewiesen:

$$M^{\oplus} = 100, (M - 15)^{\pm}, (M - 29)^{\pm}, (M - 43)^{\pm}.$$

Eingegangen am 31. Mai 1968 [Z 793]

## [1] Substituierte Bernsteinsäuren, 1. Mitteilung.

[2] H. Brockmann jr., Angew. Chem. 80, 234 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 222 (1968). Durch ein Versehen wurde in dieser Arbeit ein falscher  $[\alpha]_D^{20}$ -Wert für den Di-*p*-bromphenacylester der (+)-*threo*-3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure angegeben. Die richtigen Drehwerte bei verschiedenen Wellenlängen sind:  $[\alpha]_D^{20} = -36,5 \pm 3^\circ$ ,  $[\alpha]_{578}^{20} = -38,5 \pm 3^\circ$ ,  $[\alpha]_{546}^{20} = -49,5 \pm 3^\circ$ ,  $[\alpha]_{466}^{20} = -87 \pm 4^\circ$ , c = 1 in Chloroform.

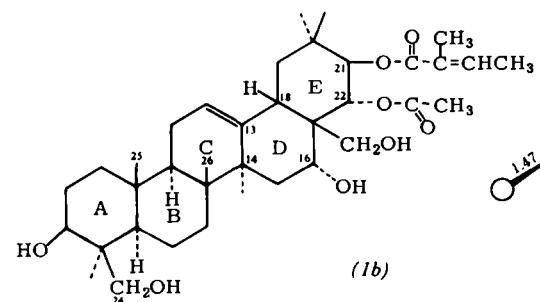
[3] K. Freudenberg u. W. Lwowski, Liebigs Ann. Chem. 587, 213 (1954).

## Die Struktur des Hauptaglykons aus dem Roßkastaniensaponin<sup>[1]</sup>

Von *W. Hoppe, A. Gieren und N. Brodherr* [\*\*]  
sowie *R. Tschesche und G. Wulff* [\*\*]

Die Samen der Roßkastanie (*Aesculus hippocastanum* L.) enthalten ein als Aescin bezeichnetes Saponingemisch, dessen chemischer Aufbau noch nicht vollständig geklärt ist. Unklar ist besonders die Stellung der Estergruppen im Aglykon, da die Säuren leicht abgespalten werden oder Acylwanderungen unterliegen<sup>[2]</sup>. Es ist uns nun gelungen, ein Aglykon mit unveränderten Estergruppen zu erhalten und dessen Struktur röntgenanalytisch aufzuklären.

Durch schonende Extraktion von Kastanien mit Isopropanol und anschließende Trennung an Sephadex wurde ein möglichst genuines Aescin gewonnen. Aus diesem ließen sich durch Hydrolyse mit Schneckenenzym (aus *Helix pomatia*) die Zucker abspalten, und man erhielt eine Mischung von Estern des Barringtonogenols C und des Protoaecigenins.



Hieraus wurde die Hauptsubstanz, ein Protoaecigenin-diester (*1a*), durch Chromatographie an Kieselgel in reiner Form gewonnen;  $F_p = 241-252^\circ\text{C}$  (aus Benzol),  $[\alpha]_D^{25} = +25,6^\circ$  (Chloroform). (*1a*) geht bei alkalischer Spaltung in Protoaecigenin und insgesamt 2 mol Säuren über (Essigsäure, Tiglinsäure, Angelicasäure,  $\alpha$ -Methylbuttersäure und Isobuttersäure im Verhältnis ca. 8:6:4:1:1). Das Hauptprodukt (*1b*) durfte 1 mol Essigsäure und 1 mol Tiglinsäure (Angelicasäure) enthalten.

Zur dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse haben wir monokline, aus Benzol gewonnene Kristalle von (*1a*) benutzt. Kristallographische Daten:  $a = 22,186 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,145 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,825 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 69,07^\circ$ ,  $d_{\text{gem}} = 1,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Die Raumgruppe ist  $P_2_1$ . Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül  $C_{37}O_8H_{58}$  und ein Molekül  $C_6H_6$  ( $d_{\text{ber}} = 1,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Auf unserem Einkristalldiffraktometer wurden mit Cu- $K\alpha$ -Strahlung alle Reflexe mit  $\vartheta \leq 70^\circ$  vermessen ( $\vartheta/2\vartheta$ -scan, 5-Punkt-Messung). Von 4142 unabhängigen Reflexen wurden nur 562 nicht beobachtet ( $J < 2 \sigma$ ).

Durch Kombination von Faltmolekülmethode, Gruppenverfeinerung<sup>[3a]</sup> und Vorzeichenbestimmung mit Tripelproduktmethoden in der zentrosymmetrischen Projektion<sup>[3b]</sup> gelang

es uns, 15 zusammenhängende Atome zu lokalisieren. Über einige gewichtete<sup>(3c)</sup> Fouriersynthesen wurde die gesamte Struktur gelöst ( $R = 27\%$ ). Die Verfeinerung nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate (volle Matrix) erforderte wegen der großen Zahl der Parameter überlappende Zyklen. Schwierigkeiten bereiteten das stark schwingende Benzol und die Fehlordnung im Bereich der 21-Acyl-Gruppe. Sie wurden durch Differenzfouriersynthesen weitgehend behoben, und die isotrope Verfeinerung mit  $R = 18,1\%$  abgeschlossen. Bei anisotroper Rechnung sank der R-Wert bis jetzt auf 10,1%. Im letzten Zyklus betrug die Veränderung der Parameter im Mittel 0,12 von der jeweiligen Standardabweichung. Wir setzen die Verfeinerung der Struktur fort. In einer Differenzfouriersynthese haben wir die Mehrzahl der zu erwartenden Wasserstoffe gefunden.

Die Molekülstruktur zeigt Abbildung 1. Konstitution und Konfiguration des Protoescigenins stimmen mit den in jüngster Zeit revidierten Literaturangaben überein<sup>17)</sup>. Der Acetylrest ist an C-22, der ungesättigte Acylrest (vorwiegend Tiglinsäure) an C-21 gebunden.

Die Konformation des Ringsystems wird wesentlich von der Wechselwirkung der axialen Substituenten bestimmt. Ring D ist durch  $sp^2$ -Hybridisierung an C-13 und die einander ausweichenden  $\alpha$ -axialen Substituenten an C-14, C-16 und C-18 abgeflacht. Dadurch wird das *cis*-Dekalin-System D E merklich eingebnet. Die Ringe A, B und C haben eine Gestalt, die

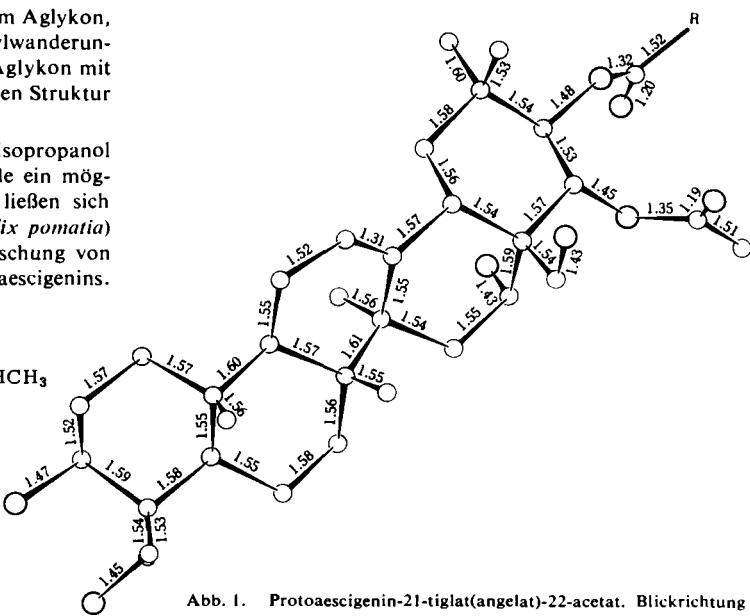


Abb. 1. Protoescigenin-21-tiglat(angelat)-22-acetat. Blickrichtung entlang der c-Achse. R = Rest von Tiglinsäure/Angelicinsäure.

die Abstoßung zwischen C-24, C-25 und C-26 vermindert. Neben der Klärung der speziellen Probleme am Aglykon des Aescins bieten diese Ergebnisse eine Grundlage für die Stereochemie einiger Triterpene, die in den letzten Jahren chemisch mit Protoaecigenin korreliert wurden.

Eingegangen am 28. Mai 1968 [Z 791]

[\*] Prof. Dr. W. Hoppe, Dipl.-Chem. A. Gieren und  
Dipl.-Chem. N. Brodherr  
Abteilung für Röntgenstrukturforschung  
am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederfor-  
schung  
8 München 15, Schillerstraße 46

[\*\*] Prof. Dr. R. Tschesche und Dr. G. Wulff  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik unterstützt.

[2] I. Löw, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 348, 839 (1967).

[3a] Wir danken Herrn Dr. Ch. Scheringer, Aachen, für die Überlassung seiner neuen Programme [4].