

(8) und (9) lassen sich auch darstellen, indem äquimolare ätherische Lösungen von (2) bzw. (3) und von frisch destilliertem SCl_2 in Äther auf die beschriebene Weise miteinander umgesetzt werden.

(7): gelbe flache Stäbchen aus CS_2 . Ausbeute: 57%, Erweichungstemperatur: 160°C. Molekulargewicht (massenspektrometr.): 344.

(8): gelbe Nadeln aus Äther. Ausbeute: 51% (nach dem zweiten Verfahren 15%), $\text{Fp}=116^\circ\text{C}$. Molekulargewicht (massenspektrometr.): 344.

(9): gelbe Blättchen aus CH_2Cl_2 . Ausbeute: 42% (6%), Erweichungstemperatur: 150°C. Molekulargewicht (massenspektrometr.): 344.

Eingegangen am 15. März 1971 [Z 397]

- [1] 106. Mitteilung der Reihe Beiträge zur Chemie des Schwefels. – 105. Mitteilung: F. Fehér, F. Malcharek u. K. Glinka, Angew. Chem. 83, 331 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 331 (1971).
- [2] F. Fehér, F. Malcharek u. K. Glinka, Z. Naturforsch. 26b, 67 (1971).
- [3] F. Fehér u. W. Becher, Z. Naturforsch. 20b, 1126 (1965).
- [4] Th. Zincke u. O. Krüger, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 3468 (1912).
- [5] M. Langer, persönliche Mitteilung.
- [6] Th. Zincke u. W. Frohneberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2721 (1909).
- [7] W. R. H. Hurtley u. S. Smiles, J. Chem. Soc. 1926, 1821.
- [8] A. W. Wagner, Chem. Ber. 99, 375 (1966).

Zur Struktur ternärer Kupfer(II)- und Chrom(II)-fluoride

Von Hans Georg von Schnering, Bernhard Kolloch und Alfons Kolodziejczyk^[*]

Kürzlich ist berichtet worden, daß in der Struktur von Sr_2CuF_6 planar-quadratische und tetraedrische, in den Strukturen von SrCuF_4 , CaCuF_4 und SrCrF_4 ausschließlich tetraedrische CuF_4^- - bzw. CrF_4^- -Koordinationen vorliegen^[1]. Das steht im Widerspruch zu unseren Untersuchungen an Einkristallen von Sr_2CuF_6 (grünblau), SrCuF_4 (blaugrün), CaCuF_4 (hellblau) und BaCuF_4 (farblos), die wir aus der Schmelze (Pt-Tiegel) oder durch Sintern (Ag-Bombe) erhielten.

Sr_2CuF_6 kristallisiert nicht tetragonal, sondern orthorhombisch mit $a = 5.708$ (1), $b = 5.708$ (1), $c = 16.446$ (2) Å; $Z = 2$; Raumgruppe Bbam. Die Symmetrie ließ sich eindeutig festlegen. Atompositionen: Sr in 8(d) mit $z = 0.1621$, Cu in 4(b), F(1) in 8(e) mit $x = 0.2495$, F(2) in 16(g) mit $x = 0.6716$, $y = 0.1749$, $z = 0.0830$ ($R = 9.5\%$ mit 160 Reflexen hkl). Die Anordnung von Sr, Cu und F(1) sowie die Beträge der F(2)-Parameter entsprechen weitgehend den Angaben von Hagenmüller et al.^[1]. Durch die veränderte Symmetrie weicht unsere Bestimmung aber bezüglich der Cu-Koordination entscheidend von der zitierten ab. Abstände: Cu—F = 1.954 Å (4 ×) planar-quadratisch; Sr—F = 2.469, 2.481, 2.484, 2.491 Å (je 2 ×) würfelförmig.

SrCuF_4 und CaCuF_4 kristallisieren wie auch SrCrF_4 im tetragonalen KBrF₄-Typ mit ebenfalls planar-quadratischer Cu(II)- bzw. Cr(II)-Koordination. [SrCuF_4 : $a = 5.643$ (2), $c = 10.672$ (5) Å; CaCuF_4 : $a = 5.377$ (2), $c = 10.320$ (5) Å.] Auch hier sind die abweichenden Befunde der anderen Autoren^[1] auf Symmetriehler zurückzuführen. Es zeigt sich nämlich, daß die Röntgenintensitäten der drei Verbindun-

[*] Prof. Dr. H. G. v. Schnering, Dipl.-Chem. B. Kolloch und cand. phil. A. Kolodziejczyk
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 9

gen nahezu homometrischen Strukturpaaren entsprechen, bei denen eine Entscheidung zwischen tetraedrischer und quadratischer Anordnung zunächst unmöglich schien, da die relativen Parameter der F-Atome an den jeweiligen Nullpunkt des Metallgitters angepaßt werden. Mit den Reflexen hkl ($l = 2n + 1$) konnten jedoch die F-Parameter und damit auch der Ursprung eindeutig fixiert werden. Die Verbindungen kristallisieren demnach in der Raumgruppe I 4/mcm. Atompositionen: Sr, Ca in 4(a); Cu, Cr in 4(d); F in 16(l) mit $x = 0.1648$, $z = 0.1230$ (SrCuF_4) bzw. $x = 0.1757$, $z = 0.1281$ (CaCuF_4) bzw. $x = 0.1803$, $z = 0.1240$ (SrCrF_4). ($R = 6.6\%$ bzw. 6.2% bzw. 7.9%). Abstände: Cu—F = 1.858 bzw. 1.880 Å (je 4 ×); Cr—F = 1.980 Å (4 ×); Sr—F = 2.506 bzw. 2.496 Å (je 8 ×); Ca—F = 2.349 Å (8 ×).

BaCuF_4 kristallisiert wie BaZnF_4 ^[2] orthorhombisch [Cmc2₁; $a = 4.476$, $b = 13.972$, $c = 5.551$ Å; alle Atome in 4(a) 0yz usw. mit $(y; z) = \text{Ba}$ (0.1370; 0.000), Cu (0.4074; 0.0239), F_I (0.4812; 0.3365), F_{II} (0.3020; 0.2427), F_{III} (0.3291; -0.2454), F_{IV} (0.9321; 0.0350); mit 440 Reflexen ist $R = 8.1\%$]. Im Detail lassen sich jedoch deutliche Unterschiede vor allem bei den Cu—F-Abständen feststellen [1.852, 1.872, 1.909, 2.018 und 2.265 (2 ×) Å]. Die Ba-Atome sind von neun F-Atomen koordiniert (Ba—F = 2.670 bis 2.926 Å). Während in der Struktur von BaCuF_4 eine (4+2)-Koordination vorliegt, sind in den anderen Fluoriden die Cu-Atome nur an vier F-Atome gebunden. Möglicherweise ist hier der Grund für die unterschiedlichen Farben zu suchen. Wie ein Vergleich mit den analogen Ag(II)-Verbindungen zeigt^[3], sind der BaZnF_4 -Typ^[2] und der Ba_2ZnF_6 -Typ^[4] bei großen Radienunterschieden der Metalle bevorzugt. Bei kleineren Unterschieden bildet sich der KBrF₄-Typ oder der Sr_2CuF_6 -Typ.

Eingegangen am 16. März 1971 [Z 398]

- [1] R. Von der Mühl, D. Dumora, J. Ravez u. P. Hagenmüller, J. Solid State Chem. 2, 262 (1970).
- [2] H. G. v. Schnering u. P. Bleckmann, Naturwissenschaften 55, 342 (1968).
- [3] R. Hoppe, persönliche Mitteilung (1971).
- [4] H. G. v. Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 1 (1967); 353, 13 (1967).

Struktur der roten Augenpigmente der Fruchtfliege *Drosophila melanogaster*^[**]

Von Heinrich Schlobach und Wolfgang Pfleiderer^[**]

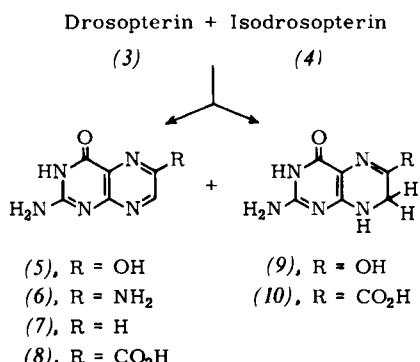
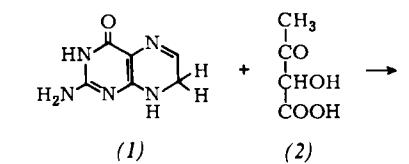
Viscontini et al.^[1] haben über die Trennung der um 500 nm absorbierenden roten Pigmentfraktion aus *Drosophila*-Augen berichtet und für die drei Komponenten Drosopoterin (3), Isodosopterin (4) und Neodosopterin mehrere Konstitutionsvorschläge unterbreitet. Da keine der postulierten monomeren Dihydropteron-Strukturen der langwelligen Absorption, den relativ kleinen R_f -Werten und den ungewöhnlich hohen optischen Drehwerten des Droso- und Isodosopterins Rechnung trug, haben wir 1963 auf die Möglichkeit des Vorliegens von Dipteridyl-Derivaten^[2] hingewiesen.

Ausgehend von einer Beobachtung von Forrest^[3] ist es uns gelungen, aus 7,8-Dihydropteron (1) und β -Keto- α -hydroxybuttersäure (2) das Gemisch aus (3) und (4) zunächst

[*] Dipl.-Chem. H. Schlobach, Prof. Dr. W. Pfleiderer
Fachbereich Chemie der Universität
775 Konstanz, Jacob-Burckhardt-Straße

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

mit 70% Ausbeute und nach einmaliger Trennung an einer Cellulosesäule die einzelnen Komponenten mit jeweils 10% Reinausbeute zu isolieren. UV-, ORD-, CD- und Fluoreszenzspektren sowie chromatographische und elektrophoretische Vergleiche ließen keine Unterschiede zwischen natürlichem und synthetischem Material erkennen.

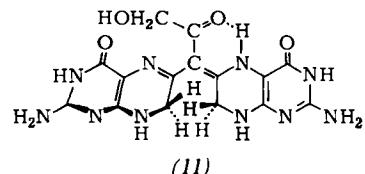


Molekulargewichtsbestimmungen mit der Ultrazentrifuge führten zu Werten um $430 \pm 5\%$, wie sie auch von Sugiura und Goto^[4] gefunden wurden. Die anhand von Spektren verglichenen mit dimeren Xanthopterin-Derivaten zunächst diskutierten Konstitutionen^[5] mit direkter C—C-Verknüpfung zweier Pterinringe über die 7-Stellungen ließen sich aufgrund der Produkte alkalischer Hydrolysen von (3) und (4) nicht aufrechterhalten. Drosos- und Isodrosospterin lieferten mit 1-proz. Ammoniak zahlreiche Hydrolyseprodukte, von denen Xanthopterin (5), 6-Aminopterin (6), Pterin (7), Pterin-6-carbonsäure (8), 7,8-Dihydroxanthopterin (9) und 7,8-Dihydropteroxin-6-carbonsäure (10) durch chromatographische Vergleiche und durch die Aufnahme von Reflexionsspektren identifiziert werden konnten. Außerdem findet man ein gelb fluoreszierendes Abbauprodukt mit einem dem Sepiapterin^[6] verwandten UV-Spektrum. 0.1 N NaOH oder 4-proz. Soda-lösung bauen (3) und (4) zu denselben Produkten, mit Ausnahme von (6), ab.

Die Elementaranalysen von kristallinem Drosos- und Isodrososopterin ergeben die Summenformel $C_{15}H_{20}N_{10}O_6$, die aufgrund der NMR-Spektren jeweils ein recht stabiles Dihydrat der Moleköl $C_{15}H_{16}N_{10}O_4$ darstellen muß. Bis jetzt gelang es uns nicht, eine zersetzungsfreie Entwässerung durchzuführen. Aus den wenig aufschlußreichen und schwierig zu interpretierenden, für (3) und (4) jedoch identischen NMR-Spektren in $[D_6]-DMSO$, CF_3COOH und konz. H_2SO_4 ist zu entnehmen, daß Methyl- und Methin-Gruppen nicht vorhanden sind. Die katalytische Hydrierung von (3) und (4) mit Pt/H_2 liefert unter Entfärbung und Aufnahme von 2 mol Wasserstoff Produkte mit den für 5,6,7,8-Tetrahydroptерine^[7] charakteristischen UV-Spektren.

Baut man die Struktur des Droso- und Isodrosospterins auf der Synthese auf, die sicher eine zweifache Michael-Addition der Methylgruppe der 2-Hydroxy-3-oxobuttersäure an die nucleophil leicht angreifbare^[8] Azomethinfunktion von (I) mit anschließender Dehydrierung und Decarboxylierung einschließt, und berücksichtigt die genannten Befunde, so resultiert die Konstitution (II).

Die Verbindungen (3) und (4) sind nicht nur isomer, sondern müssen entgegen früher geäußerten Vermutungen^[9] aufgrund der zur Nulllinie symmetrischen ORD-^[10] und CD-Spektren sogar als Enantiomere angesehen werden. Die sehr großen optischen Aktivitäten der beiden optischen Antipoden liegen in einem inhärent dissymmetrischen



Chromophor begründet, der seinerseits aus der sterisch bedingten nicht ebenen Anordnung beider 7,8-Dihydropterinringe resultiert. Die Einschränkung der freien Drehbarkeit um die 6-ständige C—C-Einfachbindung wird, wie ein Modell zeigt, in erster Linie durch die benachbarte Methylengruppe verursacht, und die sterischen Faktoren sind so groß, daß es noch nicht gelungen ist, (3) und (4) durch thermische Isomerisierung ineinander umzuwandeln. Nach unseren jetzigen Erkenntnissen sind die roten Augenpigmente Drosophila- und Isodrososopterin also eine neue Klasse atropisomerer Naturfarbstoffe.

Eingegangen am 22. März 1971 [Z 401]

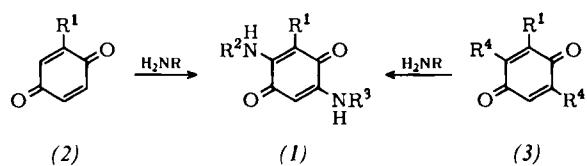
- [1] M. Viscontini, W. Pfleiderer u. E. C. Taylor in: Pteridine Chemistry. Pergamon Press, New York 1964, S. 267, und dort zit. Lit.
 - [2] W. Pfleiderer, Angew. Chem. 75, 1008 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 114 (1964).
 - [3] H. S. Forrest u. S. Nawa, in [1], dort S. 281; S. Nawa u. H. S. Forrest, Nat. Inst. Genetics Ann. Report 13, 23 (1962).
 - [4] K. Sugiyama u. M. Goto, Tetrahedron Lett. 1970, 4059.
 - [5] W. Pfleiderer, K. Iwai, M. Akino, M. Goto u. Y. Iwanami in: Chemistry and Biology of Pteridines. Internat. Acad. Printing Co., Tokyo 1970, S. 7.
 - [6] M. Viscontini u. E. Möhlmann, Helv. Chim. Acta 42, 836 (1959).
 - [7] A. Bobst u. M. Viscontini, Helv. Chim. Acta 49, 875 (1966).
 - [8] H. C. S. Wood, T. Rowan u. A. Stuart, in [1], dort S. 267; A. Stuart, H. C. S. Wood u. D. Duncan, J. Chem. Soc. 1966, 285.
 - [9] M. Viscontini u. P. Karrer, Helv. Chim. Acta 40, 968 (1957).
 - [10] K. Sugiyama, M. Goto u. S. Nawa, Tetrahedron Lett. 1969, 2963.

Oxidative Aminierung von Hydrochinonen^[1]

Von Wolfram Schäfer und Antonio Aguado^[1]

Die Herstellung substituierter 2,5-Diamino-1,4-benzochinone (**1**) gelingt a) durch 1,4-Addition primärer Amine an Benzochinon (**2**), $R^1 = H$, und anschließende Oxidation⁽²⁾ oder b) durch nucleophile Substitution leicht eliminierbarer Gruppen in (**3**), $R^1 = \text{CH}_3\text{CO}, \text{COOCH}_3$, $R^4 = \text{Hal}$, OCH_3 , SC_2H_5 ^[3,4].

Bei a) werden maximal 50% des Chinons in (1) übergeführt, bei b) ist die Bereitung des Ausgangsmaterials auf-



[*] Priv.-Doz. Dr. W. Schäfer und Dr. A. Aguado
Max-Planck-Institut für Biochemie
8 München 15, Goethestr. 31