

auf molekularer Ebene. Noch viel schwieriger wird allerdings zu verstehen sein, wie ein elektrochemischer Gradient über die Zellmembran hinweg ein chemisches Gleichgewicht verschiebt und welche enzymatischen Reaktionen sich dabei abspielen. Dieses zentrale Problem der Bioenergetik wird ohne Zweifel noch sehr viel mehr Zeit zu seiner Lösung in Anspruch nehmen.

Die in diesem Aufsatz erwähnten eigenen Ergebnisse wurden in München am Institut für Biochemie in Zusammenarbeit mit M. Meenthen, L. Schuhmann und G. Krippahl, in Tübingen am Friedrich-Miescher-Laboratorium der Max-Planck-Gesellschaft in Zusammenarbeit mit U. Fischer, R. Hartmann und H. Michel durchgeführt und in Würzburg am Institut für Biochemie fortgesetzt. Allen Mitarbeitern gilt mein Dank für ihre Beiträge. P. Overath stellte freundlicherweise 9-Amino-6-chlor-2-methoxyacridin zur Verfügung. Die Arbeiten wurden von Anfang an durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert.

Eingegangen am 3. Oktober 1975 [A 94]

[1] F. Lipmann, Adv. Enzymol. Relat. Areas Mol. Biol. 1, 99 (1941).

- [2] P. Mitchell, Biophys. J. 3, 5 (1972).
 [2a] P. J. Garrahan u. I. M. Glann, J. Physiol. (London) 192, 237 (1967); A. G. Dawson u. R. Whitam, Biochim. Biophys. Acta 203, 590 (1970); W. Hasselbach in P. D. Boyer: The Enzymes Academic Press, New York 1974, 3. Aufl., Bd. 10, S. 431 ff.
 [3] D. Oesterhelt u. W. Stoekenius, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 70, 2853 (1973).
 [4] H. Larsen, Adv. Microb. Physiol. 1, 97 (1967).
 [5] D. Oesterhelt u. W. Stoekenius, Methods Enzymol. 31, 667 (1974).
 [6] D. Oesterhelt u. W. Stoekenius, Nature New Biol. 233, 149 (1971).
 [7] A. E. Blaurock u. W. Stoekenius, Nature New Biol. 233, 152 (1971).
 [8] A. E. Blaurock, J. Mol. Biol. 93, 139 (1975).
 [9] R. Henderson u. P. N. T. Unwin, Nature 257, 28 (1975).
 [10] D. Oesterhelt u. L. Schuhmann, FEBS Lett. 44, 262 (1974).
 [11] D. Oesterhelt in: Biochemistry of Sensory Functions. 25. Coll. Ges. Biol. Chemie, Mosbach. Springer, Berlin 1974, S. 55 ff.
 [12] D. Oesterhelt, R. Hartmann, U. Fischer, H. Michel u. Th. Schreckenbach, FEBS Lett., im Druck.
 [13] D. Oesterhelt u. B. Hess, Eur. J. Biochem. 37, 316 (1973).
 [14] E. Racker u. W. Stoekenius, J. Biol. Chem. 249, 662 (1974).
 [15] R. Kraayenhof, FEBS Lett. 6, 161 (1970); D. W. Deamer, R. C. Prince u. A. R. Crofts, Biochim. Biophys. Acta 274, 323 (1972).
 [16] L. A. Drachev, A. D. Kaulen, S. A. Ostroumov u. V. P. Skulachev, FEBS Lett. 39, 43 (1974).
 [17] D. Oesterhelt u. G. Krippahl, FEBS Lett. 36, 72 (1973).
 [18] A. Danon u. W. Stoekenius, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 71, 1234 (1974).
 [19] D. Oesterhelt in: Ciba Foundation Symp. on Energy Transformation in Biological Systems. Elsevier Excerpta Medica, North Holland, Amsterdam 1975, S. 147 ff.

ZUSCHRIFTEN

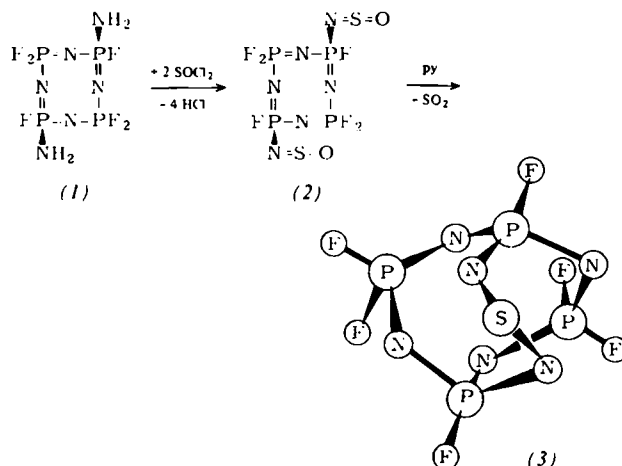
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Ein schwefeldiimido-überbrücktes Cyclophosphazen^[**]

Von Herbert W. Roesky und Enno Janßen^[*]

Die Chemie fluorhaltiger Cyclophosphazene ist in den letzten Jahren ausgiebig untersucht worden^[1], doch blieben Derivate mit anorganischen Ringbrücken unbekannt. Modellbetrachtungen an $P_4N_4F_8$ ergaben, daß hier für eine solche zentrale Brücke mindestens drei Kettenglieder erforderlich sind. Ausgehend von $P_4N_4F_6(NH_2)_2$ (1) erhielten wir durch Umsetzung mit $SOCl_2$ $P_4N_4F_6(NSO)_2$ (2). In Gegenwart von Pyridin spaltet (2) Schwefeldioxid ab, und es entsteht ein

geringer Ausbeute 1,5,7,7,10,10-Hexafluor-3 λ^4 -thia-2,4,6,8,9,11-hexaaza-1 λ^5 ,5 λ^5 ,7 λ^5 ,10 λ^5 -tetraphosphabicyclo[3.3.3]undeca-2,3,5,7,9(1),10-hexaen (3).



(3) ist ein gelblicher, kristalliner Festkörper, der bei 25°C/0.5 Torr sublimiert und bei 57°C schmilzt. Die Zusammensetzung ist durch vollständige Elementaranalyse gesichert. Der monomolekulare Aufbau im flüssigen und gasförmigen Zustand geht aus dem Molekulargewicht (gef. 350, kryoskopisch in C_6H_6) und dem Massenspektrum [M^+ : m/e = 354 (48 %)] hervor. Im ^{19}F -NMR-Spektrum treten zwei Multipletts im Intensitätsverhältnis 1:2 auf; ihre Schwerpunkte liegen bei δ_F = 59.8 und 66.2 ppm. Das Spektrum ist temperaturunabhängig, so daß der Strukturvorschlag (3) plausibel erscheint.

Arbeitsvorschrift:

4.2 g (0.01 mol) $P_4N_4F_6(NSO)_2$ ^[2] werden unter Zugabe katalytischer Mengen Pyridin (2 Tropfen) 2 Tage am Wasserbad erhitzt. Sublimation des Reaktionsproduktes ergibt 0.28 g (8 %) (3). Diese Verbindung entsteht auch in geringer Ausbeute

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky und Dr. E. Janßen
 Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
 6 Frankfurt am Main 50, Niederurseler Hang

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

bei der Herstellung von $P_4N_4F_6(NSCl_2)_2$ durch Erhitzen von $P_4N_4F_6(NH_2)_2$ und Sulfinylchlorid unter HCl- und SO_2 -Abspaltung.

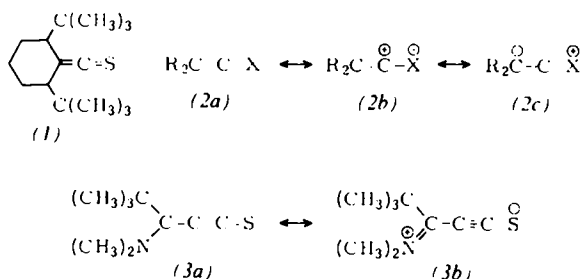
Eingegangen am 21. August 1975 [Z 323]

- [1] I. Huiduc: The Chemistry of Inorganic Ring Systems. Wiley, New York 1970; S. Pantel u. M. Becke-Goehring, Sechs- und achtegliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie. Springer, Berlin 1969.
[2] H. W. Roessky u. E. Janßen, noch unveröffentlicht.

Röntgen-Strukturanalyse eines Dialkylthioketens

Von Ernst Schaumann, Surya Harto und Gunadi Adiwidjaja^[*]

Im Gegensatz zu den vielseitig untersuchten Ketenen sind Thioketene im allgemeinen sehr unbeständig, lassen sich aber auch in einigen Fällen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten isolieren^[1, 2]. Am Beispiel des kristallinen Thioketens (1) ($F_p = 37^\circ C$)^[2a] sollte jetzt eine Röntgen-Strukturanalyse zu einem besseren Verständnis dieser Stoffklasse führen.



(1) kristallisiert monoklin (Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 10.834$, $b = 12.251$, $c = 12.122 \text{ \AA}$; $\beta = 108.35^\circ$). Basierend auf 1324 signifikanten Reflexen wurde die Struktur nach Direktmethoden gelöst und, wie früher beschrieben^[3], bis zum R-Wert 0.045 verfeinert.

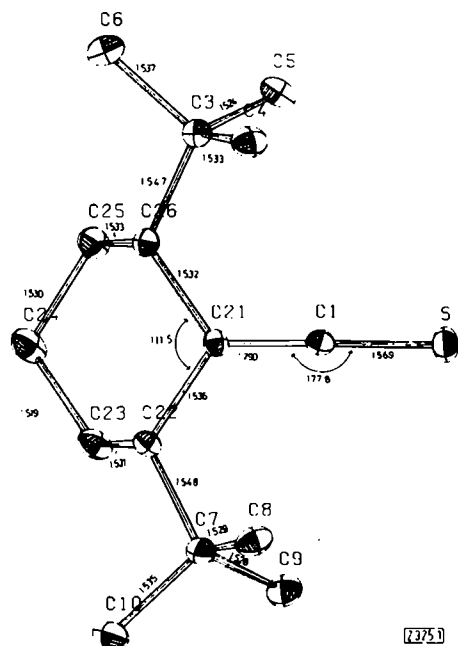


Abb. 1. Molekülstruktur des Thioketens (1) mit Bindungslängen [Å] (Standardabweichung maximal 0.006 Å) und wichtigen Bindungswinkeln [°] ($\pm 0.3^\circ$).

[*] Dr. E. Schaumann und Dipl.-Chem. S. Harto
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
2 Hamburg 13, Martin-Luther-King-Platz 6
Dr. G. Adiwidjaja
Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität
2 Hamburg 13, Grindelallee 48

Die berechnete Molekülstruktur (Abb. 1) bestätigt die Formulierung (1) eines monomeren Thioketens. Das praktisch lineare Heterokumulensystem schließt sich an einen Cyclohexan-Ring in Sessel-Konformation an. Die *tert*-Butylgruppen sind äquatorial in der *gauche*-Konformation angeordnet und schirmen das Thioketen-System ab, was die besondere Stabilität sowie geringe Bereitschaft zu Cycloadditionsreaktionen^[2b] von (1) verständlich macht.

Die exocyclische Doppelbindung C^1-C^{21} ist merklich kürzer als in Ketenen (Dimethylketen: $r_{C=C} = 1.314 \text{ \AA}$)^[4]; eine die Doppelbindung schwächende Grenzform (2c), deren Bedeutung für Ketene ($X=O$) durch MO-Rechnungen^[5a] und ^{13}C -NMR-Daten^[5b] belegt ist, dürfte daher bei Thioketenen ($X=S$) zumindest keine größere Rolle als bei den Ketenen spielen. Der CS-Bindungsabstand in (1) ist entsprechend der formalen sp -Hybridisierung von C^1 kürzer als im Thioformaldehyd ($r_{C-S} = 1.611 \text{ \AA}$)^[6], aber auch deutlich kürzer als im Alkylidenthioketen (3) ($r_{C-S} = 1.621 \text{ \AA}$)^[7], was für das besondere Gewicht der Acetylthiolat-Grenzform (3b) spricht. Hingegen ist der CS-Bindungsabstand in (1) länger als beim Kohlenstoffdisulfid ($r_{C-S} = 1.554 \text{ \AA}$)^[8], wo eine die Elektronendichte der CS-Bindung herabsetzende, zu (2b) analoge Grenzform zwei Schwefelatome betrifft und somit für die einzelne Bindung weniger wirksam wird. Dabei ist anzumerken, daß die durch (2h) angegebene Richtung der Polarisierung der CS-Doppelbindung für (1) aus dem Reaktionsverhalten nicht zweifelsfrei folgt^[2]. Auch das $S(2p)$ -ESCA-Spektrum von (1)^[9], das mit 162.7 eV auf einen relativ unpolaren Schwefel deutet, läßt keine Entscheidung zu.

Eingegangen am 29. August 1975 [Z 325]

- [1] E. U. Elam, F. H. Rash, J. T. Dougherty, V. W. Goodlett u. K. C. Brannock, J. Org. Chem. 33, 2738 (1968).
[2] a) E. Schaumann u. W. Walter, Chem. Ber. 107, 3562 (1974); b) E. Schaumann, *ibid.*, im Druck.
[3] E. Schaumann, A. Röhr, S. Sieveking u. W. Walter, Angew. Chem. 87, 486 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 493 (1975).
[4] Eine intermolekulare Beeinflussung der Moleküle von (1) im Kristall ist nicht erkennbar, so daß ein Vergleich der Strukturparameter mit in der Gasphase gemessenen Werten möglich erscheint. K. P. R. Nair, H. D. Rudolph u. H. Dreitzler, J. Mol. Spectrosc. 48, 571 (1973).
[5] a) J. H. Letcher, M. L. Unland u. J. R. van Wazer, J. Chem. Phys. 50, 2185 (1969); b) J. Firl u. W. Runge, Angew. Chem. 85, 671 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 668 (1973).
[6] D. R. Johnson, F. X. Powell u. W. H. Kirchhoff, J. Mol. Spectrosc. 39, 136 (1971).
[7] M. Parmentier, J. Galloy, M. van Meerssche u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 87, 33 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 53 (1975).
[8] A. H. Guenther, J. Chem. Phys. 31, 1095 (1959).
[9] Herrn Dr. W. Brügel (BASF AG, Ludwigshafen) danken wir für die ESCA-Messung.

1,1-Bis(diphenylphosphoryl)-2,2,2-trifluoräthanol, ein neues Zwischenprodukt bei der Oxidation von Trifluoracetyldiphenylphosphan mit molekularem Sauerstoff^[**]

Von Ekkehard Lindner, Hans-Dieter Ebert und Hans Lesiecki^[*]

Die Kombination von (Perfluor)Acylgruppen mit Organophosphorgruppen führt im allgemeinen zu labilen und daher sehr reaktionsfähigen Verbindungen des Typs $(RCO)_nPR_{3-n}$ ^[1]. Läßt man auf Perfluoracyldiarylphosphane $(n-1)$ molekularen Sauerstoff einwirken, so bilden sich schon bei Raumtemperatur in kompliziertem Reaktionsablauf unter Beteiligung geringer Mengen H_2O die (1-Diarylphosphoryl)-1-1-perfluor-

[*] Prof. Dr. E. Lindner, Dr. H.-D. Ebert und Dipl.-Chem. H. Lesiecki
Institut für Anorganische Chemie der Universität
74 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle 18

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.