

³H-Bestimmung des bei diesen Konkurrenzversuchen isolierten und bis zur konstanten Radioaktivität gereinigten Hämins **4b** ergab die Einbauwerte der Uroporphyrinogene (Tabelle 1).

Die bisher nicht als Häm-Vorstufen in Betracht gezogenen Uroporphyrinogene I **2** und II **3** zeigen signifikante Einbauwerte von 2.9 bzw. 1.7%, die nur um den Faktor 4 bis 7 kleiner als die des Uroporphyrinogens III **1** sind. Für die enzymatische Umwandlung von **2** und **3** in den Blutfarbstoff Häm **4a** ist eine Inversion der Pyrrolkerne D bzw. B anzunehmen.

Eingegangen am 16. November 1981 [Z 24]

- [1] B. Franck, *Angew. Chem.* 91 (1979) 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 429.
- [2] B. Franck, D. Gantz, F.-P. Montforts, F. Schmidtchen, *Angew. Chem.* 84 (1972) 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 421.
- [3] Übersicht: M. Akhtar, P. M. Jordan in D. H. R. Barton, W. D. Ollis: *Comprehensive Organic Chemistry*, Bd. 5, S. 1121, Pergamon Press, Oxford 1979; B. Franck, *Angew. Chem.* 94 (1982) und *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982), im Druck.
- [4] U. A. Meyer, R. Schmid in J. B. Stanbury, J. B. Wyngaarden, D. S. Fredrickson: *The Metabolic Basis of Inherited Diseases*, McGraw-Hill, New York 1978, S. 1166.

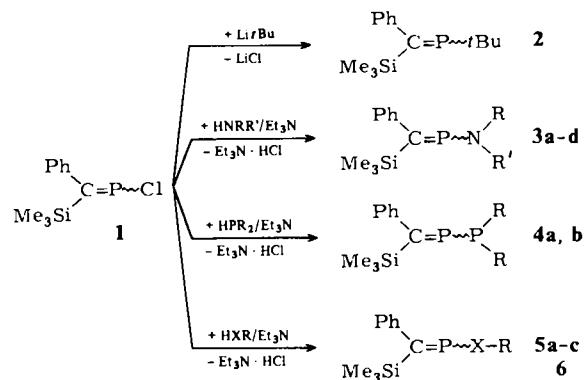
Ph(Me₃Si)C=P-Cl als Edukt für Methylenphosphane mit Alkyl-, Amino-, Phosphino-, Alkoxy- oder Alkylthiogruppen am Phosphor**

Von *Rolf Appel** und *Ursula Kündgen*

Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

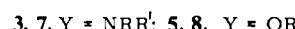
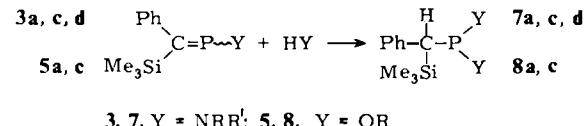
Verbindungen des zweifach koordinierten dreibindigen Phosphors kennt man bisher mit doppelt gebundenem Stickstoff, Phosphor und Kohlenstoff^[1,2]. Im Unterschied zu den Iminophosphanen^[6,7] sowie den Phosphandiylen^[8] und Phosphorandiyolphosphanen^[9] sind bei Methylenphosphanen auch Verbindungen mit P—H-, P—Si- und P—Halogen-Bindungen^[5] hergestellt worden; es fehlen aber noch acyclische *P*-Phosphino-, -Alkoxy- und Alkylthio-Derivate.

Wir fanden nun, daß sich das *P*-Chlor(methylen)phosphan **1**^[5] zur Herstellung neuer Phosphane **2–6** mit X—P=C-Teilstruktur eignet (X = C, N, P, O, S).



- | | |
|--|------------------------------|
| 3a, b , R = R' = Me | 5a, c , X = O, R = Me |
| 3b , R = R' = iPr | 5b , X = O, R = tBu |
| 3c , R, R' = -(CH ₂) ₅ - | 5c , X = O, R = Ph |
| 3d , R = Me, R' = Ph | |
| 4a , R = tBu | 6 , X = S, R = nBu |
| 4b , R = Ph | |

Die Ausbeute an **3a,c,d** und **5a,c** wird allerdings durch eine vom Nucleophil abhängige Addition an die PC-Doppelbindung der Produkte verschlechtert.



Einheitlichkeit und Konstitution der destillativ gereinigten, thermostabilen Methylenphosphane **2–6** sind durch korrekte Elementaranalyse, relative Molekulmasse und die Entschirmung im ³¹P(¹H)-NMR-Spektrum sowie durch die Kopplungsdaten und die Tieffeldlage des Methylen-C-Signals im ¹³C-NMR-Spektrum gesichert. **3b** und **4a** liegen als *E*-Isomere vor; in der Diphosphaneinheit von **4a** sind die Elektronenpaare *trans*-konfiguriert (Röntgen-Strukturanalyse)^[10].

Eingegangen am 21. Mai 1981 [Z 23]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 549–558

- [*] Prof. Dr. R. Appel, U. Kündgen
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1
- [**] 7. Mitteilung über niederkoordinative Phosphor-Verbindungen. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 6. Mitteilung: R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* 1981, 2159.
- [5] R. Appel, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 556.
- [6] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1034.
- [7] E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* 23 (1975) 395.
- [8] M. Yoshifujii, J. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587.
- [9] A. B. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2388.
- [10] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 83 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.