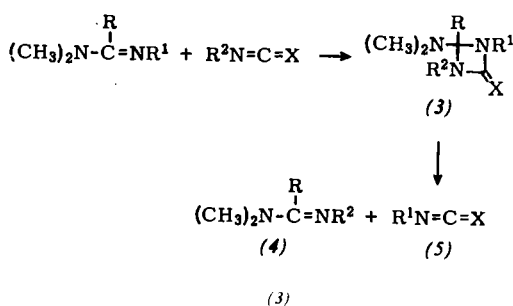


(3) können in einigen Fällen isoliert werden, aber oft disproportionieren sie bereits bei Raumtemperatur unter Bildung von (4) und (5). Die Strukturen der neuartigen 1:1-Addukte (3) folgen aus Elementaranalyse, Fragmentierung und spektroskopischen Daten.

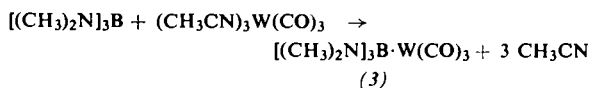


R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Fp (°C)	Ausb. (%)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	O	158–160	85,3
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub>	O	140–143	85

(4)

lyl)-eisen(II) (2) [3], weist dagegen, auch wenn die Röntgenstrukturanalyse noch aussteht, cyclische Aminoboransysteme als π-Donatoren aus. Daher sollten auch nichtcyclische Aminoborane diese Eigenschaft haben.

Setzt man in Analogie zu [2] Tris(dimethylamino)boran mit (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>W(CO)<sub>3</sub> in Dioxan 8 Std. bei 80 °C oder 22 Std. unter mehrmaligem kurzfristigem Evakuieren bei 25 °C um, dann erhält man gelbes, kristallines Tris(dimethylamino)-boran-tricarbonyl-wolfram (3) mit 5–10 % Ausbeute, dessen Zusammensetzung durch vollständige Elementaranalyse



(mit Ausnahme von O) gesichert ist. Die Kristalle sublimieren bei 30–40 °C/10<sup>-3</sup>–10<sup>-4</sup> Torr; sie sind in Benzol löslich und sehr feuchtigkeitsempfindlich. Zersetzung findet langsam bei Raumtemperatur, rasch oberhalb 60 °C statt.

Das IR-Spektrum von (3) in n-Pentan zeigt zwei scharfe CO-Banden bei 1930 (ms) und 1982 (st) cm<sup>-1</sup>, was B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>

(5)

R	R <sup>2</sup>	Fp (°C)	Ausb. (%)	R <sup>1</sup>	X	Kp (°C)	Ausb. (%)
H	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub>	130–132	44	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	162–163	86
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub>	142–143	83,5	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	O	[a]	84
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub>	142–143	72	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O	162–163	85
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	4-O <sub>2</sub> N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80–82	69	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	S	167	82,5

[a] Durch Titration mit Di-n-butylamin nachgewiesen.

Die Bedeutung der neuartigen Austauschreaktion liegt in der einfachen Übertragung der Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>. Die Reaktion kann also je nach Bedarf zur Herstellung von C=N-Doppelbindungssystemen oder zur Herstellung von Heterocumulenen verwendet werden.

#### Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von 6,89 g (0,04 mol) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*N''*-n-butylguanidin in 70 ml Benzol werden 7,88 g (0,04 mol) *p*-Toluolsulfonylisocyanat getropft. Unter exothermer Reaktion erhält man 12,55 g (85,3 %) des 1:1-Adduktes (3), R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N, R<sup>1</sup> = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>2</sup> = *p*-Toluolsulfonyl, X = O, Fp 158–160 °C, ν(C=O) bei 1639 cm<sup>-1</sup>, NMR-Daten: Aryl-CH<sub>3</sub>-Protonen: τ = 7,63; N-CH<sub>3</sub>-Protonen: τ = 6,93 und 7,04; n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-Protonen: τ ≈ 6,6 und 8,5–9,2; Aryl-Protonen: τ = 2,08 und 2,80; Intensitätsverhältnis: 3:12:9:4.

Eine Lösung von 9,2 g (0,025 mol) des 1:1-Adduktes in 90 ml *o*-Dichlorbenzol wird langsam destilliert. Im Destillat können 2,0 g (84 %) *n*-Butylisocyanat durch Titration mit Di-n-butylamin nachgewiesen werden. Aus dem Rückstand sind 5,6 g (83,5 %) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*N''*-*p*-toluolsulfonylguanidin, Fp = 142–143 °C (Lit. [2] Fp = 143–145 °C) durch Digerieren mit Äther erhältlich.

Eingegangen am 8. Januar 1968 [Z 704]

[\*] Dr. H. Ulrich, B. Tucker und Dr. A. A. R. Sayigh  
The Upjohn Company, Donald S. Gilmore Research  
Laboratories  
North Haven, Connecticut 06473 (USA)

[1] W. Merz, DBP. 1222042 (1966); Chem. Abstr. 65, 13604 (1966).

[2] A. Senning, Acta chem. scand. 18, 1958 (1965).

### Tris(dimethylamino)boran-tricarbonyl-wolfram

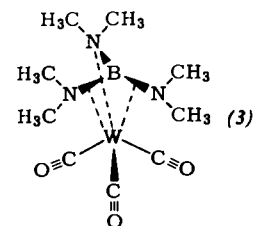
Von G. Schmid, H. Nöth und J. Deberitz [\*]

Aminoborane sind potentielle π-Donorliganden, wenngleich sie sich gegenüber Jod wie Amine verhalten [1]. Die Synthese von Hexamethylborazol-tricarbonyl-chrom (1) [2] sowie von Bis-(3,4-dimethyl-2,5-diphenylcyclo-1,3,4-triaza-2,5-diboro-

als im Vergleich zu Hexamethylborazol stärkeren Akzeptor ausweist. Das UV-Spektrum in Pentan zeigt zwei breite intensive Banden bei 28571 und 30581 cm<sup>-1</sup>.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CCl<sub>4</sub> gegen Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als inneren Standard enthält eine einzige, scharfe Resonanzlinie bei –2,59 ppm, die gegenüber dem Signal von freiem B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> um –0,09 ppm verschoben ist. Der Komplex (3) enthält also magnetisch äquivalente N-CH<sub>3</sub>-Protonen.

Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal von (3) gegen BF<sub>3</sub>·Äther als äußeren Standard erscheint bei –21,2 ppm und ist gegenüber dem Signal von B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> um +6,1 ppm verschoben. Diese Änderung in der chemischen Verschiebung entspricht etwa dem



Unterschied zwischen (2) und dem freien Heterocyclus [3] und liegt entgegengesetzt wie die Verschiebungen des <sup>11</sup>B-NMR-Signals bei σ-Donor-Komplexen von Aminoboranen. So findet sich z.B. für (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>B-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·AlBr<sub>3</sub> das <sup>11</sup>B-Signal bei –74 ppm [4], während das des freien Aminoborans (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>BN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei –44,6 ppm auftritt.

Wir nehmen aufgrund dieser Daten eine π-komplexe Bindung des Tris(dimethylamino)borans in (3) an mit einer relativ starken Metall-Bor-Bindungsbeziehung, in der das B[N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> drei Koordinationsstellen (Oktaederfläche) besetzt.

Noch nicht abgeschlossene Untersuchungen sprechen für die Existenz analoger Komplexe mit anderen Aminoboranen und anderen Metallen.

Eingegangen am 10. Januar 1968 [Z 709]

[\*] Dr. G. Schmid, Prof. Dr. H. Nöth und cand. chem. J. Deberitz  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
355 Marburg, Gutenbergstraße 18

- [1] I. D. Eubanks u. J. J. Lagowski, J. Amer. chem. Soc. 88, 2425 (1966).  
 [2] R. Prinz u. H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 91 (1967).  
 [3] H. Nöth u. W. Regnet, Z. anorg. allg. Chem. 352, 1 (1967).  
 [4] H. Nöth u. P. Konrad, unveröffentlichte Untersuchungen.

## Wechselwirkungen zwischen Chlorophyll und Wasser [1]

Von J. J. Katz und K. Ballschmiter [1\*]

Es ist bekannt [2-4], daß Wechselwirkungen zwischen Chlorophyll und Wasser bestehen, aber Einzelheiten blieben bisher ungeklärt. IR- [5] und NMR-spektroskopische [6] Untersuchungen haben ergeben, daß die Koordinationszahl des zentralen Magnesiumatoms im Chlorophyll immer größer als 4 ist und gewöhnlich 5 beträgt [7]. In Lösungsmitteln, die Elektronendonatoren sind, liegt das Chlorophyll monomer vor mit Lösungsmittelmolekülen in axialer Stellung. In unpolaren Lösungsmitteln wird der koordinativ ungesättigte Zustand des Magnesiums entweder durch Wechselwirkung mit Nucleophilen [7] aufgehoben oder durch Koordination des Ketsauerstoffs eines Chlorophyllmoleküls mit dem Magnesiumatom eines anderen, so daß Chlorophyll-Dimere entstehen. Wasser kann sich als Nucleophil dem Magnesiumatom im Chlorophyll koordinieren. Die Folgen dieser Wechselwirkung hängen von der Konzentration des Chlorophylls und der Art des unpolaren Lösungsmittels ab.

In  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  oder Benzol, die den Porphyrinring gut solvatisieren sollten, desaggregiert Wasser die Chlorophyll-Dimere (bei Chlorophyll-Konzentrationen unterhalb  $10^{-2}$  M) zu  $\text{Chl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Chl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Infolge der schlechten Löslichkeit des Wassers in den genannten Lösungsmitteln ist das Ausmaß dieser Desaggregation bei höheren Chlorophyll-Konzentrationen gering. In Kohlenwasserstoffen wie Cyclohexan, Alkylcyclohexanen, Dodecan oder Hexadecan, die im allgemeinen schlechte Lösungsmittel sind, die Phytylkette des Chlorophylls aber gut solvatisieren sollten, werden die Chlorophyll-Dimere unterhalb einer Chlorophyll-Konzentration von etwa  $10^{-5}$  M durch Wasser ebenfalls desaggregiert. Bei höheren Konzentrationen bilden sich dagegen Chlorophyll-Wasser-Micellen kolloider Dimensionen, in denen an Magnesium koordiniertes Wasser als aggregierendes Agens wirkt.

In Tabelle 1 sind die IR-Banden von Chlorophyll a in einigen unpolaren Lösungsmitteln zusammengestellt. In allen

Solventien findet man für wasserfreies Chlorophyll ein Spektrum mit einer charakteristischen Aggregationsbande bei  $1650\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$  und der Bande der freien Ketogruppe bei  $1695\text{ cm}^{-1}$  [8]. Hydratisiertes Chlorophyll in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  oder Benzol zeigt im wesentlichen ebenfalls das gleiche Spektrum, doch ist die Bande bei  $1695\text{ cm}^{-1}$  stärker, was für eine teilweise Desaggregation spricht. In aliphatischen Lösungsmitteln dagegen findet man eine kräftige Bande bei  $1638\text{ cm}^{-1}$ , während die Absorption bei  $1695\text{ cm}^{-1}$  sehr schwach ist. Wir schreiben die Bande bei  $1638\text{ cm}^{-1}$  dem Ketsauerstoff im Ring V zu, der durch eine Wasserstoffbrücke mit dem an das zentrale Magnesiumatom eines anderen Chlorophyllmoleküls koordinierten Wasser verbunden ist:  $\text{>C=O}\cdots\text{H-O(H)}\cdots\text{Mg}$ . Modelluntersuchungen haben ergeben, daß ein am Magnesium koordiniertes Wassermolekül so orientiert sein kann, daß es gleichzeitig eine Wasserstoffbrücke zum Ketsauerstoff oder zur Methoxycarbonylgruppe eines anderen Chlorophyllmoleküls bilden kann. Die aufgespaltene Esterbande im IR-Spektrum sowie Absorptionsmaxima im Gebiet der OH-Streckschwingungen sprechen gleichfalls für eine derartige Wechselwirkung. Beim Phäophytin, das kein Magnesium enthält, beobachtet man dagegen nur geringfügige Änderungen im IR-Spektrum, wenn man einer Lösung der Verbindung in aliphatischen Kohlenwasserstoffen Wasser zusetzt. Demnach ist die Anwesenheit von Magnesium für das Auftreten der oben beschriebenen Wechselwirkungen zwischen Wasser und Chlorophyll notwendig.

Diese Wechselwirkungen können dazu führen, daß in aliphatischen Lösungsmitteln Aggregate entstehen, in denen die Chlorophyllmoleküle parallel so aufeinandergestapelt sind, daß ihre Phytyl-Seitenketten vom Lösungsmittel umspült werden und Wassermoleküle sandwich-artig zwischen den Porphyrinringen sitzen. Die Bildung solcher Aggregate wurde auf zweierlei Weise nachgewiesen: Wasserfreies Chlorophyll in wasserfreien aliphatischen Lösungsmitteln läßt sich durch langdauerndes Ultrazentrifugieren ebenso wenig sedimentieren wie hydratisiertes Chlorophyll in  $\text{CCl}_4$  oder Benzol. Dagegen sedimentiert hydratisiertes Chlorophyll in Butylcyclohexan oder Hexadecan vollständig innerhalb 30 min bei  $130000\text{ g}$ . In Cyclohexan sedimentiert hydratisiertes Chlorophyll bei  $130000\text{ g}$  auch in 14 Std. nur zum Teil, d.h. in diesem Lösungsmittel liegen offenbar kleinere Aggregate vor. Röntgenanalytisch konnten Chlorophyll-Wasser-Aggregate in aliphatischen Lösungsmitteln als geordnete Bereiche nachgewiesen werden. Lösungen von wasserfreiem Chlorophyll in Kohlenwasserstoffen zeigen keine Reflexe. Dagegen erhält man mit einer  $5 \times 10^{-3}$  M Lösung von hydratisiertem Chlorophyll in Butylcyclohexan, Dodecylcyclohexan oder Hexadecan eine scharfe Beugungslinie, die einem Abstand von

Tabelle 1. IR-Spektren zwischen  $1600$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$  von wasserfreiem und hydratisiertem Chlorophyll a in (A)  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  oder Benzol und (B) aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen. Die Zahlen sind  $\text{cm}^{-1}$ ; sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach.

Chlorophyll	Lösungsmittel	Propionat-C=O	Methoxycarbonyl-C=O	Methoxycarbonyl-C=O mit Wasserstoffbrücke [a]	Keton-C=O	Keton-C=O an Mg koordiniert	Keton-C=O mit Wasserstoffbrücke [a]	Skelett (C=C, C=N)
Wasserfrei	A	1735 (st)	1735 (st)		1698 (st)	1653 (st)		1608 (m)
	B	1737 (st)	1737 (st)		1700 (m)	1658 (st)		1608 (m)
Hydratisiert	A	1734 (st)	1734 (st)		1695 (st)	1652 (m)		1608 (m)
	B	1743 (st) [b]		1727 (m)	1695 (s)		1638 (sst)	1606 (m)
Wasserfrei	Film [c]	1735 (st)	1735 (st)		1690 (st)	1658 (st)		1608 (m)
Hydratisiert	Film [c]	1735 (st) [d]			1690 (s)		1638 (sst)	1604 (m)

[a] Im Bereich der OH-Streckschwingungen treten drei Banden auf: eine bei  $3590\text{ cm}^{-1}$ , die wir an Mg koordiniertem Wasser zuschreiben ( $\text{Mg}\cdots\text{OH}_2$ ), eine bei  $3460\text{ cm}^{-1}$ , die wir einer Methoxycarbonylgruppe mit Wasserstoffbrücke zuschreiben ( $\text{CH}_3\text{OC}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O(H)}\cdots\text{Mg}$ ), und eine bei  $3280\text{ cm}^{-1}$ , die wir einer Ketogruppe mit Wasserstoffbrücke zuschreiben ( $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O(H)}\cdots\text{Mg}$ ). Diese Zuordnungen entsprechen denen im Gebiet der Carbonylschwingungen.

[b] Die Verschiebung zu höherer Frequenz im Chlorophyll- $\text{H}_2\text{O}$ -Aggregat läßt darauf schließen, daß die Propionat-C=O-Gruppe im Chlorophyll-Dimer oder dessen Monohydrat einer schwachen Koordinationswechselwirkung unterliegt.

[c] Der wasserfreie Film wurde durch Verdampfen aus Benzol, der hydratisierte Film durch Verdampfen aus Cyclohexan erhalten.

[d] Breite Bande, die alle Esterschwingungen enthält.