

Weise zur Reaktion zu bringen, jedoch resultierte hieraus lediglich unter Desoxygenierung das Ausgangsprodukt (3). Durch Isotopenversuche läßt sich zeigen, daß nur bei Markierung der Position 7 in (4) mit [¹⁴C] radioaktive 1,3-Dimethylharnsäure erhalten wird, wogegen das [6-¹⁴C]-Derivat (4) sowie die Umsetzung mit [1-¹⁴C]-Acetanhydrid zu keiner Aktivität im Purin-Derivat führen. Man darf aus diesen Befunden schließen, daß (4) durch das Acetanhydrid zunächst zum 7-Acetoxy-1,3,6-trimethyl-2,4-dioxotetrahydropteridin-5-oxid (7) acetyliert wird und sich dadurch der nucleophile Angriff des N-Oxid-Sauerstoffs auf das benachbarte C-Atom 6 zu (8) erleichtert. (8) wird dann durch Valenzisomerisierung zum 8-Acetoxy-7-acetyl-1,3-dimethylxanthin (9) stabilisiert, welches allerdings bislang noch nicht in Substanz, sondern lediglich in Form seines Hydrolyseproduktes, der 1,3-Dimethylharnsäure (10), isoliert werden konnte.

Die neuartige Umlagerungsreaktion scheint allgemeinerer Natur zu sein, da in neuester Zeit auch bei den Chinoxalonen Ringverengung zu Benzimidazol-2-onen^[6] beobachtet wurde.

1,3-Dimethylharnsäure (10)

0.5 g 7-Hydroxy-1,3,6-trimethyl-2,4-dioxotetrahydropteridin (4) werden in 5 ml Acetanhydrid 20 min unter Rückfluß gekocht. Anschließend engt man zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf und fällt aus verdünntem Ammonium/HCl um. Umkristallisation aus viel Wasser ergibt 0.32 g

Synthesen von und mit Verbindungen $R_3El-Hg-ElR_3$ ($El = C, Si, Ge, Sn$)^[1]

Von W. P. Neumann und U. Blaukat^[*]

Vielseitige Reaktionen mit R_3Si-Hg - und R_3Ge-Hg -Bindungen, z.B. Additionen^[2, 3], warfen die Frage nach dem Verhalten der analogen R_3C-Hg -Gruppe auf.

Die einfachste Bis(tert.-alkyl)quecksilber-Verbindung, $[(CH_3)_3Cl_2Hg$ ^[4] (1), entsteht nach der Grignard-Methode bei 0 °C in Tetrahydrofuran und kann nach chromatographischer Reinigung (Al_2O_3 neutral; Äther) mit 60-proz. Ausbeute in farblosen Kristallen erhalten werden: $Fp = 56-58$ °C, $Kp = 80$ °C/10⁻⁴ Torr. Sie wurde durch Elementaranalyse sowie ¹H-NMR-Spektrum ($\tau = 8.8$, $J^{199}Hg-CH_3 = 103.6$ Hz) charakterisiert, ist gaschromatographisch einheitlich, luftempfindlich und zerfällt sich unter Argon erst oberhalb 120 °C.

Die C-Hg-Bindungen in (1) sind sehr reaktionsfähig; sie übertreffen darin diejenigen in $(C_2H_5)_2Hg$ deutlich^[9]. Wir untersuchten Anlagerungsreaktionen, z.B. an $-N=N-$ oder $-C\equiv C-$ Gruppen (s. Tabelle 1): Die quecksilberhaltigen Addukte wurden direkt oder nach Hydrolyse durch Elementaranalyse, IR- und ¹H-NMR-Spektren identifiziert; die angegebenen *cis*- oder *trans*-Strukturen folgen aus den NMR-Spektren.

Tabelle 1. Addition von $[(CH_3)_3Cl_2Hg$ an $-N=N-$ und $-C\equiv C-$ Bindungen.

Reaktionspartner für (1)	$H_5C_2O_2C-N=N-CO_2C_2H_5$	$H_5C_2O_2C-C\equiv C-CO_2C_2H_5$	$H-C\equiv C-CO_2CH_3$
Reaktionsbedingungen (°C/Std.)	-20/0.17	0/4	25/330
Produkt	$ \begin{array}{c} (CH_3)_3C \quad C(CH_3)_3 \\ \quad \\ H_5C_2O_2C-N-N-CO_2C_2H_5 \\ (CH_3)_3C-Hg \quad Hg-C(CH_3)_3 \\ \quad \\ H_5C_2O_2C-N-N-CO_2C_2H_5 \end{array} $	nicht isoliert	$ \begin{array}{c} H \quad CO_2CH_3 \\ \quad \\ H-C=C \\ \quad \\ (CH_3)_3C \quad Hg \quad C(CH_3)_3 \\ \quad \quad \quad \\ H_3CO_2C \quad H \quad C=C \quad H \end{array} $
Eigenschaften	$ \begin{array}{l} a) \text{farbloses Öl; unrein} \\ b) \text{farblose Kristalle; } Fp = 193 \text{ °C} \end{array} $	schwachgelbes Öl	farblose Kristalle; $Fp = 95$ °C
Nach Hydrolyse	$ \begin{array}{c} (CH_3)_3C \quad C(CH_3)_3 \\ \quad \\ H_5C_2O_2C-N-N-CO_2C_2H_5 \\ \quad \\ H \quad H \\ b) \quad H_5C_2O_2C-N-N-CO_2C_2H_5 \end{array} $	$ \begin{array}{c} H_5C_2O_2C \quad CO_2C_2H_5 \\ \quad \\ C=C \\ \quad \\ (CH_3)_3C \quad H \end{array} $	$ \begin{array}{c} H \quad CO_2CH_3 \\ \quad \\ H-C=C \\ \quad \\ (CH_3)_3C \quad H \end{array} $

(84%) farblose, kristalline 1,3-Dimethylharnsäure (10), $Fp > 360$ °C^[7], $Fp > 360$ °C, chromatographisch identisch mit authentischem Material.

Eingegangen am 19. Juni 1969 [Z 35]

[*] Dr. W. Hutzenlaub, Dr. G. B. Barlin und Prof. Dr. W. Pfeiderer^[**]
Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

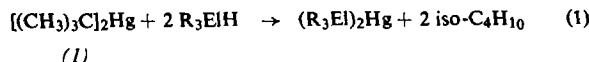
[**] Neue Anschrift:
Fachbereich Chemie, Universität Konstanz
775 Konstanz, Postfach 733

- [1] A. Albert, Biochem. J. 65, 124 (1957).
- [2] W. Pfeiderer, Chem. Ber. 92, 2468 (1959).
- [3] F. Weygand, H. Simon, G. Dahms, M. Waldschmidt, H. J. Schliep u. H. Wacker, Angew. Chem. 73, 402 (1961).
- [4] W. S. McNutt, J. biol. Chemistry 238, 1116 (1963).
- [5] W. S. McNutt u. S. P. Damle, J. biol. Chemistry 239, 4272 (1964).
- [6] Y. Ahmad, M. S. Habib, A. Mohammady, B. Bakhtiar u. S. A. Shamsi, J. org. Chemistry 33, 201 (1968).
- [7] E. Fischer u. H. Clemm, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 3094 (1897); H. Biltz u. M. Heyn, Liebigs Ann. Chem. 423, 185 (1921).

Tabelle 2. Verbindungen $(R_3El)_2Hg$ ($El = Si, Ge, Sn$), dargestellt nach Gl. (1).

Produkt	Reaktionsbedingungen (°C/Std.)	Eigenschaften	Ausbeute (%)
$[(C_2H_5)_3Si]_2Hg$	90-100/72	gelb, flüssig; $Kp = 100$ °C/ 0.3 Torr [3]	50
$[(CH_3)_3Ge]_2Hg$	25/30 in Benzol	gelbe Kristalle; $Fp = 120$ °C [3]	90-95 [5]
$[(C_2H_5)_3Ge]_2Hg$	25/18	tiefgelb, flüssig; $Kp = 110$ °C/ 0.05 Torr [2, 3]	98
$[(CH_3)_3Sn]_2Hg$	-25/2	tiefrote Kristalle; Zers.-Pkt. = -10 °C	75
$[(C_2H_5)_3Sn]_2Hg$	-25/8	gelb, flüssig; Zers.-Pkt. = -10 °C	73
$[(C_4H_9)_3Sn]_2Hg$	-25/24	gelb, flüssig; Zers.-Pkt. = -10 °C	50-70

Ohne Lösungsmittel entstehen aus (1) und den Hydriden R_3ElH ($El = Si, Ge, Sn$) glatt^[6] die entsprechenden Verbindungen $(R_3El)_2Hg$ (s. Tabelle 2).



Zinn-Quecksilber-Verbindungen mit aliphatischen Resten waren bisher nicht zugänglich^[7]; sie bilden schon bei tiefer Temperatur Stannyl-Radikale und haben somit Bedeutung für die Untersuchung radikalischer Reaktionsmechanismen^[8].

Eingegangen am 16. Juni 1969 [Z 37]

[*] Prof. Dr. W. P. Neumann und Dipl.-Chem. U. Blaukat
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
46 Dortmund, August-Schmidt-Straße 6

[1] Teil der Diplomarbeit von U. Blaukat, Universität Gießen 1968.

[2] K. Kühlein, Diplomarbeit, Universität Gießen 1963; K. Kühlein, W. P. Neumann u. H. P. Becker, Angew. Chem. 79, 870 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 876 (1967).

[3] Vgl. N. S. Vayazankin, G. A. Razuvaeu u. O. A. Kruglaja, Organometallic Chem. Rev. A 3, 323 (1968).

[4] Wurde bisher erst einmal beschrieben, allerdings nur als Öl ohne genaue Charakterisierung: S. Marvel u. H. O. Calvery, J. Amer. chem. Soc. 45, 820 (1923).

[5] T. N. Mitchell, unveröffentlicht.

[6] $(C_2H_5)_2Hg$ reagiert analog zu Gl. (1), $M = Si$, erst bei $140^\circ C$ mit sehr geringer Ausbeute [3]; im Falle $El = Sn$ fand nur Zersetzung statt (Versuch von K. Kühlein).

[7] Die entsprechende Phenylverbindung wurde kürzlich auf anderem Wege dargestellt: C. Eaborn, A. R. Thompson u. D. R. M. Walton, Chem. Commun. 1968, 1051.

[8] K. Rübsamen, W. P. Neumann, Ra. Sommer u. U. Frommer, Chem. Ber. 102, 1290 (1969); s. a. dort zitierte Literatur.

[9] $(C_2H_5)_2Hg$ reagiert z. B. mit Azodicarbonsäurediäthylester erst bei $+20^\circ C/18$ Std. zum entsprechenden Addukt (vgl. Tabelle 1).

mit Verbindungen, die aus Chlorophyll a zugänglich sind^[7,8], dessen $(7S, 8S)$ -Konfiguration bewiesen ist^[9,10]. Die bisherigen Identitätsbeweise beruhen jedoch im wesentlichen auf der Übereinstimmung von Schmelzpunkten, Basizität, Kristallform, Absorptionsspektren und Debye-Scherrer-Diagrammen, während die Werte der optischen Drehung sich nur qualitativ entsprachen^[5]. Auch konnte das beim oxidativen Abbau von Bacteriochlorophyll-a-Derivaten erhaltenen saure, linksdrehende Öl nur unzureichend als $(-)$ -*threo*-Dihydrohämatoinsäureimid (5) charakterisiert werden^[5,6].

Wir haben Bacteriochlorophyll a aus *Rhodospirillum rubrum* isoliert und daraus Bacteriomethylphäophorbid a (1) hergestellt^[11]. Oxidativer Abbau von (1) mit CrO_3 in 25-proz. H_2SO_4 (3 Std. bei $-10^\circ C$)^[12] und anschließende Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther ($40-60^\circ C$), Äthylacetat, Isopropanol (44:5:1) lieferte *threo*-3-Äthyl-2-methylsuccinimid als farbloses Öl, $[\alpha]_D^{25} = +57^\circ$, $c = 1.2$ in Chloroform, das durch Hydrolyse (3 Std. Kochen mit 5 n HCl) und anschließende Veresterung mit *p*-Bromphenacylbromid den Ester (4) lieferte, $Fp = 114-115^\circ C$, $[\alpha]_D^{25} = -35 \pm 3^\circ$, $c = 0.9$ in Chloroform. (4) gab im Gemisch mit einer authentischen Probe^[13] keine Depression des Schmelzpunktes, wohl aber mit *racem.*-(4). Optische Drehung, chromatographisches Verhalten und IR-Spektrum (KBr)^[13] von (4) waren wie bei der authentischen Probe.

Behandeln von Bacteriomethylphäophorbid a (1) mit Tetrachlor-*o*-benzochinon in Benzol bei $25^\circ C$ führte zwar zu 3,4-Dehydro-Verbindungen (Absorptionsspektrum), war jedoch von einer Oxidation an C-10^[14] begleitet. Um sie zu vermeiden, entfernten wir aus (1) die Methoxycarbonylgruppe durch 48 Std. Kochen in Pyridin. Das erhaltene Bacteriopyromethylphäophorbid a (2) bildete in glatter Reaktion mit Tetrachlor-*o*-benzochinon in Benzol 2-Acetyl-2-desvinyl-pyromethylphäophorbid a (3), das in allen physikalischen Eigenschaften (Fp, Absorptions-, IR-, NMR-, Massenspektrum), besonders aber im ORD-Spektrum^[15] mit einer Probe von (3) aus Chlorophyll a^[16] identisch ist.

Eingegangen am 19. Juni 1969 [Z 36]

[*] Dr. H. Brockmann jr. und Ingrid Kleber
Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH
3301 Stöckheim über Braunschweig, Mascheroder Weg 1

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

[1] Zur absoluten Konfiguration der Chlorophylle, 3. Mitteilung. – Als 1. und 2. Mitteilung gelten: a) H. Brockmann jr., Angew. Chem. 80, 233 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 221 (1968); b) ibid. 80, 234 (1968), bzw. 7, 222 (1968).

[2] Einem Vorschlag von K. E. Eimhjellen, O. Aasmundrud u. A. Jensen, Biochem. biophysic. Res. Commun. 10, 232 (1963); Biochim. biophysica Acta 88, 466 (1964), folgend soll Bacteriochlorophyll in Zukunft als Bacteriochlorophyll a bezeichnet werden, um es von anderen Bacteriochlorophyllen zu unterscheiden.

[3] H. Brockmann jr. u. D. Müller-Enoch, Angew. Chem. 80, 562 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 543 (1968).

[4] H. Fischer, R. Lambrecht u. H. Mittenzwei, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 253, 38 (1938).

[5] H. Mittenzwei, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 275, 93 (1942).

[6] J. H. Golden, R. P. Linstead u. G. H. Whitham, J. chem. Soc. (London) 1958, 1725.

[7] H. Fischer, W. Lautsch u. K.-H. Lin, Liebigs Ann. Chem. 534, 1 (1938).

[8] H. Fischer, H. Mittenzwei u. D. B. Hever, Liebigs Ann. Chem. 545, 145 (1940).

[9] H. Brockmann jr., Angew. Chem. 80, 233 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 221 (1968).

[10] I. Fleming, Nature (London) 216, 151 (1967); J. chem. Soc. (London) C 1968, 2765.

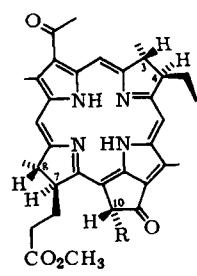
[11] Für den *Rhodospirillum-rubrum*-Stamm Nr. 9960 sowie für wertvolle Ratschläge zu dessen Kultivierung danken wir Herrn Professor N. Pfennig, Göttingen.

[12] R. K. Ellsworth u. S. Aronoff, Arch. Biochem. Biophysics 124, 358 (1968).

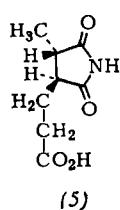
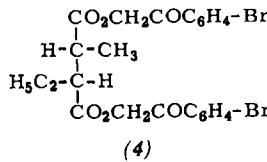
Zur absoluten Konfiguration des Bacteriochlorophylls a^{[1][**]}

Von H. Brockmann jr. und Ingrid Kleber^[*]

Kürzlich haben wir für Bacteriochlorophyll a^[2] und damit auch für Bacteriomethylphäophorbid a (1) die absolute Konfiguration ($3R, 4R, 7S, 8S$) abgeleitet^[1b]. Zum endgültigen Beweis dieser Konfigurations-Zuordnung standen noch zwei Versuche aus: 1. der direkte Vergleich des durch oxidativen Abbau von Bacteriochlorophyll-a-Derivaten entstehenden 3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure-*bis(p*-bromphenacylestes) (4) mit einer authentischen Probe^[1b] bekannter absoluter Konfiguration^[3] und 2. eine Bestätigung der ($7S, 8S$)-Konfiguration des Bacteriochlorophylls a. Diese folgt aus der Identität von 3,4-Dehydro-bacteriochlorophyll-a-Derivaten^[4-6]



(2), R = H
(3), R = H, Doppelbindung zwischen C-3 und C-4



(4)

(5)