

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 $[^{14}\text{C}]$ radioaktive 1,3-Dimethylharnsäure erhalten wird, wogegen das $[6\text{-}^{14}\text{C}]$ -Derivat (4) sowie die Umsetzung mit $[1\text{-}^{14}\text{C}]$ -Acetanhydrid zu keiner Aktivität im Purin-Derivat führten. 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 Ammoniak/HCl um. Umkristallisation aus viel Wasser ergibt 0.32 g

Synthesen von und mit Verbindungen $\text{R}_3\text{El}-\text{Hg}-\text{ElR}_3$ (El = C, Si, Ge, Sn)^[1]

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

Vielseitige Reaktionen mit $\text{R}_3\text{Si}-\text{Hg}$ - und $\text{R}_3\text{Ge}-\text{Hg}$ -Bindungen, z. B. Additionen^[2, 3], warfen die Frage nach dem Verhalten der analogen $\text{R}_3\text{C}-\text{Hg}$ -Gruppe auf.

Die einfachste Bis(tert.-alkyl)quecksilber-Verbindung, $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{Hg}$ ^[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 (τ = 8.8, $J^{199}\text{Hg}-\text{CH}_3$ = 103.6 Hz) charakterisiert, ist gaschromatographisch einheitlich, luftempfindlich und zersetzt sich unter Argon erst oberhalb 120 °C.

Die C–Hg-Bindungen in (1) sind sehr reaktionsfähig; sie übertreffen darin diejenigen in $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Hg}$ deutlich^[9]. Wir untersuchten Anlagerungsreaktionen, z. B. an $-\text{N}=\text{N}-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ -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 $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{Hg}$ an $-\text{N}=\text{N}-$ und $-\text{C}\equiv\text{C}-$ -Bindungen.

Reaktionspartner für (1)	$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$
Reaktionsbedingungen (°C/Std.)	–20/0.17	0/4	25/330
Produkt	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C} \quad \quad \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C}-\text{N}-\text{N}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Hg} \quad \text{Hg}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C}-\text{N}-\text{N}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	nicht isoliert	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \quad \backslash \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} \quad \text{Hg} \quad \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{CO}_2\text{C} \quad \text{C}=\text{C} \quad \text{H} \end{array}$
Eigenschaften	a) farbloses Öl; unrein b) farblose Kristalle; Fp = 193 °C	schwachgelbes Öl	farblose Kristalle; Fp = 95 °C
Nach Hydrolyse	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C} \quad \quad \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C}-\text{N}-\text{N}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C}-\text{N}-\text{N}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2\text{O}_2\text{C} \quad \quad \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \quad \backslash \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} \quad \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \quad \backslash \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} \quad \quad \text{H} \end{array}$

(84%) farblose, kristalline 1,3-Dimethylharnsäure (10), Fp > 360 °C^[17], 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. Pfeleiderer [**]
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. Pfeleiderer, 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).

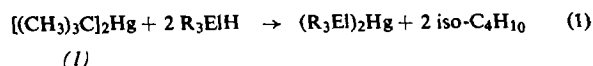
[6] Y. Ahmad, M. S. Habib, A. Mohammady, B. Bakhtiari u. S. A. Shamsi, J. org. Chemistry 33, 201 (1968).

[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 $(\text{R}_3\text{El})_2\text{Hg}$ (El = Si, Ge, Sn), dargestellt nach Gl. (1).

Produkt	Reaktionsbedingungen (°C/Std.)	Eigenschaften	Ausbeute (%)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{Hg}$	90–100/72	gelb, flüssig; Kp = 100 °C/ 0.3 Torr [3]	50
$[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]_2\text{Hg}$	25/30 in Benzol	gelbe Kristalle; Fp = 120 °C [3]	90–95 [5]
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}]_2\text{Hg}$	25/18	tiefgelb, flüssig; Kp = 110 °C/ 0.05 Torr [2, 3]	98
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{Hg}$	–25/2	tiefrote Kristalle; Zers.-Pkt. = –10 °C	75
$[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{Sn}]_2\text{Hg}$	–25/8	gelb, flüssig; Zers.-Pkt. = –10 °C	73
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn}]_2\text{Hg}$	–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. Vyazankin, G. A. Razuvaev u. O. A. Kruglaya, 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.

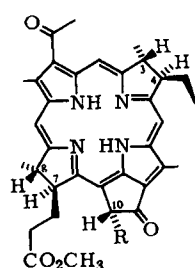
[8] K. Rübensen, W. P. Neumann, Ra. Sommer u. U. Frommer, Chem. Ber. 102, 1290 (1969); s. a. dort zitierte Literatur.

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

Zur absoluten Konfiguration des Bacteriochlorophylls a [1][**]

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

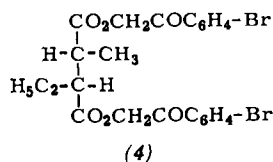
Kürzlich haben wir für Bacteriochlorophyll a [2] und damit auch für Bacteriomethylphäophorbid a (1) die absolute Konfiguration (3R, 4R, 7S, 8S) abgeleitet [1b]. Zum endgültigen Beweis dieser Konfigurations-Zuordnung standen noch zwei Versuche aus: 1. der direkte Vergleich des durch oxidativen Abbau von Bacteriochlorophyll-a-Derivaten entstehenden 3-Äthyl-2-methylbernsteinsäure-bis(p-bromphenacylestern) (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]



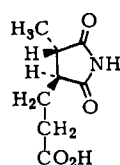
(1), $R = CO_2CH_3$

(2), $R = H$

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



(4)



(5)

mit Verbindungen, die aus Chlorophyll a zugänglich sind [7,8], dessen (7S,8S)-Konfiguration bewiesen ist [9,10]. Die bisherigen Identitätsbeweise beruhten 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 erhaltene saure, linksdrehende Öl nur unzureichend als (-)-threo-Dihydrohämätsäureimid (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, $F_p = 114-115^\circ C$, $[\alpha]_D^{25} = -35 \pm 3^\circ$, $c = 0.9$ in Chloroform. (4) gab im Gemisch mit einer authentischen Probe [1b] 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-desvinylpyromethylphäophorbid 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. Whitam, 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).