NOTIZEN 1353

Flush the apparatus with pure nitrogen, to ensure that it is carbon dioxide-free. Pipette the solutions into the appropriate test tubes and, after stoppering, mix the solutions thoroughly. Place the test tubes in a water bath at 25.0 ± 0.5 °C for 70 min. Transfer the solutions to 1.00-cm glass cuvettes and measure the extinctions of the samples against the blank at 366 nm.

Calculations

For a path length of 1.00 cm, the Lambert-Beer law is derived as

$$\frac{\Delta E \cdot V \cdot M}{\varepsilon \cdot f} = \text{ concentration of hydroxy compound in } \mu_g/\text{final volume or}$$

$$\frac{\Delta E \cdot V \cdot 17}{\varepsilon \cdot f} = \mu g \text{ hydroxy/final volume,}$$

where $\Delta E = (E_2 - E_1) - \text{blank}$; V = final volume inml: 5.12 ml; ε = extinction coefficient of NADH: $3.3 \text{ cm}^2/\mu\text{mole}$ at 366 nm; f = sample volume in ml:

terminations) for the model compounds were as fol-1. Ethanol: ± 0.7 to $\pm 1.84 \,\mu \text{g/final}$ volume in the

0.10 ml: M = molecular weight of the hydroxy com-

We found that the standard deviations (ten-fold de-

concentration range 20-50 µg/final volume (dissolved in bidist. water).

2. n-Nonanol: ± 3.42 to $\pm 3.60 \,\mu\text{g/final}$ volume for n-nonanol concentrations up to ca. 100 µg/final volume (dissolved in dioxane/bidist, water (3:1, v/v)).

3. Methyl 9.10-dihydroxystearate: ± 0.82 to ± 4.1 $\mu \mathrm{g}/\mathrm{final}$ volume in the range $20-105~\mu \mathrm{g}/\mathrm{final}$ volume (dissolved in dioxane/bidist. water (3:1, v/v)).

At a concentration level of 35 µg/final volume, methyl 9.10-dihydroxystearate was determined in the presence of 14% methyl 9.10-epoxystearate. The epoxy group did not interfere with the determination of the hydroxy function. The standard deviation for a fivefold determination was $\pm 1.29 \,\mu g$ dihydroxystearate/ final volume.

Ein neuer Weg zu heterosubstituierten Tropyliumsalzen 1

ERWIN HAUG und BALDUR FÖHLISCH

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart (Z. Naturforschg. 24 b, 1353-1355 [1969]; eingegangen am 12. Juni 1969)

Substituierte Tropyliumsalze wurden bisher meist durch Hydridentzug aus substituierten Cycloheptatrienen dargestellt 2. Als Hydrid-Acceptoren haben sich dabei Tritylsalze 3 bewährt. Diese Reagentien versagen jedoch gegenüber 7-Dialkylamino- und 7-Alkylmercapto-cycloheptatrienen, da hier der Stickstoff bzw. Schwefel des Substituenten vom Tritylkation angegriffen und als substituiertes Tritylamin bzw. als Tritylalkylthioäther abgespalten wird 4, 5. Wie neuerdings BAULD 6 und DAUBEN 4 fanden, können aber Aminocycloheptatriene mittels Tropyliumfluoroborat zu Aminotropyliumsalzen dehydriert werden.

Wir möchten hier eine weitere, einfache Methode zur Darstellung von Alkoxy-7, Alkylmercapto-14 und N-Alkyl-N-aryl-aminotropyliumsalzen mitteilen.

Tropon setzt sich mit Phosgen oder Oxalvlchlorid glatt zum Chlortropyliumchlorid (1) um 10. Das feuchtigkeitsempfindliche Chlorid 1 läßt sich in das stabilere Perchlorat 2 überführen, wenn man es in wenig Acetanhydrid löst und unter Eiskühlung die äguimolare Menge 70-proz. Perchlorsäure zutropft. Man filtriert 2 ab und kristallisiert aus Acetonitril/Äther um. Ausbeute bezogen auf Tropon 80-90% d. Th., Schmp. $172 - 173^{\circ}$ (Lit. ³ 164°).

Wir haben nun gefunden, daß 2 mit Alkoholen, Mercaptanen und N-Alkyl-N-arylaminen unter milden Bedingungen und in guten Ausbeuten unter Substitution des Chlors zu Alkoxy-, Alkylmercapto- und N-Alkyl-N-arylaminotropyliumperchloraten (3-13, s. Tab. 1) reagiert. Elementaranalysen und ¹H-NMR-Spektren (s. Tab. 1) stehen mit den angegebenen Strukturen voll in Einklang.

Zur Synthese der Salze 3-10 rührt man 2 mit einem Überschuß des trockenen Alkohols bzw. Mercaptans etwa 2 Stdn. bei Raumtemperatur (8 bei 0 °C), fällt evtl. das Salz mit Äther aus, und saugt ab.

Die Aminotropyliumsalze 11-13 bilden sich beim Kochen mit der äquimolaren Menge N-Alkyl-N-aryl-

- ¹ Zur Chemie cyclischer π-Elektronensysteme, 9. Mitt.; 8. Mitt.: B. FÖHLISCH u. E. WIDMANN, Z. Naturforschg. 24 b, 464 [1969].
- ² D. LLOYD, in: Carbocyclic Non-benzenoid Aromatic Compounds, p. 98, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1966.
- ³ H. J. Dauben, L. R. Honnen, F. A. Gadecki u. D. L. Pearson, J. Amer. chem. Soc. 79, 4557 [1957].
- ⁴ H. J. Dauben u. D. F. Rhoades, J. Amer. chem. Soc. 89, 6764 [1967].
- ⁵ J. DEGANI u. R. FOCHI, Boll. sci. Fac. ind. Bologna 22, 7 [1964]; C. A. 61, 4261 [1964].
- ⁶ N. L. BAULD u. Y. S. RIM, J. Amer. chem. Soc. 89, 6763 [1967].
- ⁷ Alkoxytropyliumsalze können außer durch Dehydrierung von Alkoxycycloheptatrienen - auch durch Alkylierung von Tropon mit Triäthyloxoniumfluoroborat 8 oder in schlechterer Ausbeute - mit Dimethylsulfat 9 dargestellt werden.
- K. HAFNER, H. W. RIEDEL u. M. DANIELISZ, Angew. Chem. 75, 344 [1963]; Angew. Chem. internat. Edit. 2, 215 [1963].
- 9 B. FÖHLISCH, Habilitationsschrift, Universität Stuttgart 1968.
- B. FÖHLISCH, P. BÜRGLE u. D. KROCKENBERGER, Chem. Ber. 101, 2717 [1968].
- ¹¹ S. V. LIEBERMAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 1114 [1955].

1354 NOTIZEN

	X	Y	Ausb. $[\%]^a$	Schmp.	$^1\mathrm{H}\text{-}\mathrm{NMR}\text{-}\mathrm{Signale}$ in Trifluoressigsäure ($\tau\text{-}\mathrm{Einheiten})^{\mathrm{c}}$
3	CH ₃ O-	ClO_4	82	103-105 b	0,9-1,8 (m), 5,57 (s)
4	C_2H_5O-	ClO_4	70	59 - 61	0.9-1.7 (m), 5.24 (q, $J=7$ Hz), 8.28 (t, $J=7$ Hz)
5	$n-C_3H_7O-$	ClO_4	73	$64 \!-\! 65$	0.8-1.7 (m), 5.35 (t, $J=6.5$ Hz), 7.85 (Sextett, $J=7$ Hz), 8.80 (t, $J=7$ Hz)
6	$iso ext{-}\mathrm{C_3H_7O}-$	ClO_4	81	92 - 94	0.9-1.7 (m), 4.59 (Heptuplett, $J=6$ Hz), 8.35 (b, $J=6$ Hz)
7	$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O}-$	ClO_4	67	$53 \! - \! 54$	0,8-1,7 (m), 5,29 (t, $J=6~{\rm Hz}$), 7,6-8,7 (m), 8,91 (t, $J=6~{\rm Hz}$)
8	CH ₃ S—	ClO_4	63	114 - 115	1,42 (ps), 7,04 (s)
9	C_2H_5S-	ClO_4	60	92 - 94,5	1.46 (ps), 6.52 (q, J = 7 Hz), 8.39 (t, J = 7 Hz)
10	$n-C_4H_9S-$	ClO_4	61	88-90	1,47 (ps), 6,54 (t), J=7 Hz), 7,7-9,1 (m)
11	${ m ^{CH_3}\hspace{-0.5cm} N-} \hspace{-0.5cm} N-$	ClO_4	85	117 - 120	1.8 - 2.7 (m), 6.12 (s)
12	$\begin{array}{c} { m C_2H_5} \\ { m p-O_2N-C_6H_4} \\ { m CH_2-CH_2} \end{array}$	ClO_4	82	$^{250-253}_{\rm (Zers.)}$	1,35 und 2,25 d, ca. 2,02 (m), 5,62 (q, $J=7~{\rm Hz}),$ 8,41 (t, $J=7~{\rm Hz})$
13	N-	ClO_4	85	184 - 186	$1{,}3{-}2{,}7\;\mathrm{(m)},\;5{,}42\;\mathrm{(t,}\;J=7\;\mathrm{Hz)},\;6.51\;\mathrm{(t,}\;J=7\;\mathrm{Hz)}$
14	$\mathrm{^{CH_{3}}_{C_{6}H_{5}}}$ N $-$	SbCl_6	63	199 (Zers.)	$1,8-2,8 \text{ (m)}, 6,23 \text{ (s)}^{\text{ e}}$
15	$\stackrel{ ext{C}_2 ext{H}_5}{ ext{C}_6 ext{H}_5}$ N $-$	SbCl_6	54	$^{213-214}_{\rm (Zers.)}$	$1.8 - 2.8 \; (\mathrm{m}), \; 5.85 \; (\mathrm{q}, J = 7 \; \mathrm{Hz}), \; 8.62 \; (\mathrm{t}, J = 7 \; \mathrm{Hz}) \mathrm{e}^{-1}$
16	$\stackrel{ ext{C}_6 ext{H}_5 ext{CH}_2}{ ext{C}_6 ext{H}_5} ext{N}-$	SbCl_6	69	20 3 (Zers.)	$1.8 - 2.8 \text{ (m)}, \ 4.59 \text{ (s)}^{\text{ e}}$

Tab. 1.

a Analysenreines Produkt, nach einmaligem Umkristallisieren. Versuche zur Optimierung der Ausbeute wurden nicht gemacht. b Lit. 3: Schmp. 107° . c m = Multiplett, s = Singulett, ps = Pseudosingulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett. d AA'BB'-System, N=9 Hz $\approx J_{ortho}$. e Aufnahme in Trideuteroacetonitril.

amin in absol. Dichlormethan 12 . Die Reaktionen können auch mit 1 direkt durchgeführt werden, doch sind die resultierenden substituierten Tropyliumchloride schwieriger zur Kristallisation zu bringen. Einige so dargestellte Aminotropyliumsalze konnten als Hexachloroantimonate (14-16) isoliert werden. Einen Vertreter (18) der Aminoreihe haben wir auch durch Erhitzen des Troponanils 17^{12} mit Methyljodid erhalten 13 .

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & \overline{N} \\
\hline
 & C_6H_4 - CH_3(p)
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & CH_3 \\
\hline
 & C_6H_4 - CH_3(p)
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & I8 & (Schmp. 177 - 178^\circ)
\end{array}$$

Die Umsetzung der Chlortropyliumsalze 1 oder 2 mit Dimethylamin führt nicht zum bereits bekannten ⁴ N,N-Dimethylaminotropyliumsalz 19, sondern zu einem Gemisch von Bis-dimethylamino-phenylmethan (20)¹¹ und Dimethylamino-chlorcycloheptatrienen. Mit der Aufklärung des Umlagerungsmechanismus sind wir beschäftigt.

Neben der relativ langwelligen UV-Absorption ¹⁴ der Alkylmercaptotropyliumsalze [9 zeigt in Acetonitril $\lambda_{\rm max}$ 260 m μ (log ε 4,17), 382 (4,25)] fällt die um ca. 60 m μ bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande im Elektronenspektrum des Salzes 13 gegenüber 11 auf [13, rote Kristalle, $\lambda_{\rm max}^{\rm Acetonitril}$ 245 m μ (log ε 4,18), 398 (4,29); 11, gelbe Kristalle, $\lambda_{\rm max}$ 240 (4,33), 340 (4,23)]. Hingegen unterscheidet sich das Elektronenspektrum von 11 kaum von dem des Salzes 19 (Y=BF₄) [$\lambda_{\rm max}^{\rm Acetonitril}$ 241, 335 m μ ⁴]. Wir führen dieses Phänomen auf eine Verdrillung des Phenvlrestes von 11 gegen die Ebene des Aminotro-

¹² In einer japanischen Patentschrift ist die Reaktion von 1 mit primären aromatischen Aminen beschrieben; sie führt zu S c h i f f schen Basen des Tropons: Japan. Pat. 17825 [1964] (Erf. Y. KITAHARA, T. ASAO u. M. FUNAMIZU); C. A. 62, 5233 [1955].

¹³ Wir danken Herrn cand. chem. K. LÖHMAR für die Durchführung dieses Versuches.

Während der Abfassung dieses Manuskriptes berichtete H. HARTMANN in einer Kurzmitteilung ebenfalls über die Synthese von Alkylmercaptotropyliumsalzen aus 1; Z. Chem. 9, 146 [1969].

NOTIZEN 1355

pylium-Systems zurück, da sich bei völlig planarer Anordnung ein o-H-Atom des Phenylringes und H-2 des Tropyliumringes behindern. Eine Verdrillung wird durch die Dimethylenbrücke in 13 erschwert. Zu dieser Frage sind weitere Versuche geplant.

Rührt man das Äthoxytropyliumperchlorat mit absolutem Methanol (ca. 2 Stdn.), so wird bereits bei Raumtemperatur die Äthoxygruppe gegen den Methoxyrest ausgetauscht (83% Ausbeute).

Wir nehmen an, daß die oben beschriebenen Austauschreaktionen thermodynamisch gesteuert sind. Bei Reaktionen von Halogentropyliumsalzen mit stärkeren Nucleophilen (LiAlH₄, RMgX) haben wir ausschließlich die Bildung von Halogencycloheptatrienen beobachtet. Über diese Frage soll in einer ausführlichen Publikation berichtet werden.

Herrn Prof. Bredereck, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Über die Chlorophyll-Katalyse der Photosynthese

OTTO WARBURG, GÜNTER KRIPPAHL und ARNOLD LEHMANN

Max-Planck-Institut für Zellphysiologie Berlin-Dahlem (Z. Naturforschg. **24 b**, 1355 [1969] ; eingegangen am 6. September 1969)

Da nunmehr bewiesen ist 1, daß der Photolyt der Photosynthese eine chemische Verbindung von Chlorophyll undKohlensäure ist, so wird die Frage dringend, wo im Chlorophyll-Molekül die funktionelle Kohlensäure gebunden wird.

Wir haben dieses Problem bereits 1956 diskutiert ². Unsere Idee war damals, daß die funktionelle Kohlensäure mit dem Kohlenstoffatom (10) des Chlorophylls reagiert, nachdem der isocyclische Ring hydrolytisch geöffnet worden ist. Inzwischen haben wir gefunden, daß sich das Chlorophyllspektrum bei der Anlagerung der Kohlensäure im Leben bei Ulva oder Chlorella nur um einige Prozente ändert, während die Öffnung des isocyclischen Rings eine mehrfache Änderung des Chlorophyllspektrums bewirken würde. Der isocyclische Ring bleibt also während der katalytischen Wirkung des

Chlorophylls geschlossen, trotzdem aber könnte sich die funktionelle Kohlensäure an das Kohlenstoffatom (10) anlagern, entsprechend folgender Formulierung:

$$\begin{array}{c|c} = C & = C \\ \hline (10) \ CH - CO - \\ \hline \\ COO \ CH_3 & COOCH_3 \ COOH \\ \end{array}$$

worauf dann die Kohlensäure Wasser anlagern, zum Peroxid werden und Sauerstoff abspalten könnte:

$$-C \stackrel{\mathrm{OH}}{\longleftrightarrow} \longrightarrow -C \stackrel{\mathrm{OH}}{\longleftrightarrow} \longrightarrow -C \stackrel{\mathrm{H}}{\longleftrightarrow}$$

Auch an die Carboxylierung der Formylgruppe des Chlorophylls b, die wir 1932 entdeckt haben ³, war zu denken, da die spektrale Verschiebung infolge dieser Carboxylierung hinreichend klein ist. Aber die Photosynthese von Zellen, die kein Chlorophyll b enthalten, widerlegt diese Idee.

O. WARBURG, G. KRIPPAHL u. A. LEHMANN, F.E.B.S.-Letters, Vol. 3, number 3, 1969.

O. WARBURG u. G. KRIPPAHL, Z. Naturforschg. 11 b, 179 [1956].

³ O. Warburg u. E. Negelein, Biochem. Z. 244, 9 [1932], wo die Gewinnung des Oxims der Phaeoporphyrins b aus Chlorophyll b, in guter Ausbeute, beschrieben wird.