

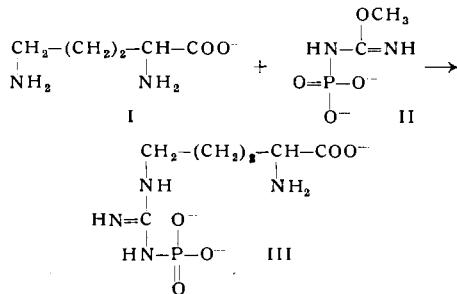
Synthese von Argininphosphorsäure

Von Prof. Dr. F. CRAMER,
Dr. A. VOLLMAR und Dipl.-Chem. E. SCHEIFFELE
Institut für Organische Chemie der T. H. Darmstadt

Argininphosphorsäure (III), das Phosphagen der Crustaceen^{1,2}), konnten wir auf zwei Wegen darstellen:

1. $\text{N}^{\omega}\text{-Carbobenzoxy-L-arginin}^3$) wird mit Benzylalkohol/Benzolsulfinsäure in 84 % Ausbeute verestert. Der analysenreine Benzylester ($\text{Fp } 137^\circ\text{C}$) liefert mit Di-p-Nitrobenzyl-phosphorsäure-chlorid^{4,5}) den $\text{N}^{\omega}\text{-[Di-p-Nitrobenzylphosphoryl]-N}^{\omega}\text{-carbobenzoxy-L-arginin-benzylester}$ (Sirup, chromatographisch rein, 90 % d. Th.). Hieraus gewinnt man durch Hydrogenolyse in Methanol mit Pd/C direkt das kristallisierte $\text{N}^{\omega}\text{-Phosphorylarginin}$ als freie Säure ($\text{Fp } 179\text{--}181^\circ\text{C}$; $\text{Rf } 0,18$, in n-Propanol — konz. $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$ 6:3:1 absteigend; Phosphat und Sakaguchi positiv), Ausbeute 73 %. Die instabile Säure wird über das Bariumsalz gereinigt, dessen Analyse auf die Zusammensetzung $\text{Ba}^+(\text{Argininphosphorsäure})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ stimmt.

2. Ornithin (I) reagiert in wäßriger Lösung bei $\text{pH } 11,5$ mit $\text{N}^{\omega}\text{-Phosphoryl-O-methyl-isoharnstoff}$ (II)⁶) direkt in 60 % Ausbeute zu III.



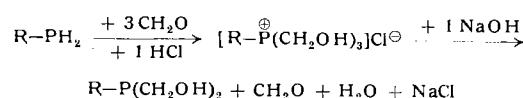
Eingegangen am 22. Februar 1960 [Z 885]

¹⁾ O. Meyerhof u. K. Lohmann, Biochem. Z. 196, 49 [1928]. — ²⁾ J. F. Morrison, D. E. Griffiths u. A. H. Ennor, Biochem. Z. 65, 143 [1957]. — ³⁾ L. Zervas, J. org. Chemistry 22, 1515 [1957]. — ⁴⁾ G. Fölsch, Acta chem. scand. 10, 686 [1956]. — ⁵⁾ L. Zervas u. I. Ditaris, J. Amer. chem. Soc. 77, 5354 [1955]. — ⁶⁾ F. Cramer u. A. Vollmar, Chem. Ber. 91, 919 [1958].

Hydroxymethyl-phosphine

Von Prof. Dr. H. HELLMANN
und Dipl.-Chem. O. SCHUMACHER
Chemisches Institut der Universität Tübingen

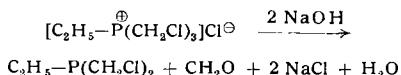
Analog PH_3^1) setzen sich prim., sek. und tert. Phosphine der aliphatischen und aromatischen Reihe mit Formaldehyd in saurer Lösung zu Hydroxymethyl-phosphoniumsalzen um. Diese spalten mit 1 Äquivalent NaOH 1 Mol Formaldehyd ab.



Die gebildeten Phosphine lassen sich zu quart. Phosphoniumsalzen alkylieren, die der alkalischen Formaldehyd-Abspaltung erneut zugänglich sind. So kann man die H-Atome in Phosphinen und PH_3 sukzessiv durch organische Reste ersetzen. Z. B. erhält man aus PH_3 über $[\text{P}^{\oplus}(\text{CH}_2\text{OH})_4]\text{Cl}^-$ mit Äthyljodid Triäthylphosphin und entspr. aus Phenylphosphin mit Methyljodid und Äthyljodid Phenyl-äthyl-methyl-phosphin.

Ohne Säure setzen sich Phosphine mit Paraformaldehyd zu Hydroxymethylphosphinen um.

Hydroxymethyl-phosphoniumsalze werden durch PCl_5 oder SOCl_2 in Chlormethyl-phosphoniumsalze übergeführt, die einer ähnlichen Alkalispaltung zu Chlormethyl-phosphinen unterliegen.



Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der Arbeit und den Farbenfabriken Bayer für überlassene Chemikalien.

Eingegangen am 3. März 1960 [Z 889]

¹⁾ A. Hoffman, J. Amer. chem. Soc. 43, 1684 [1921]; 52, 2995 [1930]; J. Messinger u. C. Engels, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 326, 2919 [1888]; N. L. Paddock, Chem. and Ind. 1955, 900.

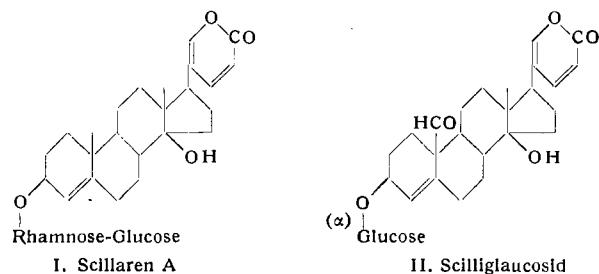
Versammlungsberichte

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 15. Dezember 1959

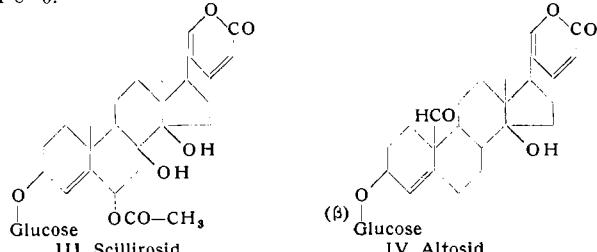
J. RENZ, Basel: Über Scilla-Glykoside.

Scillaren A und Scilliglaucosid sind die wichtigsten Herzglykoside der weißen Meerzwiebel (*Liliaceae, Scilla maritima*). Für die therapeutische Wirkung maßgeblich sind der Zuckerrest, der Lactonring, die Lage der Hydroxyl-Gruppen und die Doppelbindung an C-4.



Neueste Arbeiten über diese sog. Bufadienolide oder Scillanolidine bestätigen, daß gewisse charakteristische Grundzüge der Glykoside aus der weißen Meerzwiebel auch in den aus anderen Drogen (rote Meerzwiebel, *Urginea*-Arten, *Bowiea*-Arten, *Helleborus*) erhältlichen Glykosiden wiederkehren, so daß die Scillaglykoside eine recht einheitliche Gruppe von physiologisch hochaktiven Naturstoffen darstellen. Diese Arbeiten betreffen die Konstitutionsaufklärung des Scillirosids und des Altosids. Das Scillirosid ist das Hauptglykosid der roten Varietät der Meerzwiebel (besonders in Nordafrika verbreitet). Scillirosid zeichnet sich durch besonders hohe Toxizität gegen Ratten aus. Abgesehen von den speziellen Eigenarten der Scillaglykoside (Allylalkohol-Gruppierung im Steroid-Anteil und Lacton-Sechsring an C-17)

enthält die Verbindung eine Glykol-Gruppierung an C-8-C-14 und eine En-1,4-diol-Struktur mit acetylierter Hydroxyl-Gruppe an C-6.



Das Altosid (IV) kommt in sehr kleiner Menge in der tropisch-afrikanischen *Urginea altissima* vor und ist nahe verwandt mit dem Scilliglaucosid aus der weißen Meerzwiebel. Die beiden Verbindungen sind isomer und enthalten dasselbe Aglykon Scilliglaucosidin und je 1 Mol Glucose. Bei der Hydrolyse des Zuckerrestes mit Säuren oder mit Pilzfermenten verhalten sie sich jedoch ganz verschieden. Sehr wahrscheinlich unterscheiden sich die beiden Verbindungen durch die Art der glykosidischen Verknüpfung des Zuckers mit dem Aglykon, wobei Scilliglaucosid als α -Glykosid, Altosid als β -Glykosid formuliert werden kann. [VB 295]

GDCh-Ortsverband Marburg/L.

am 22. Januar 1960

W. THEILACKER, Hannover: Radikalzerfall (Homolyse) bei Oximen und ihren Derivaten.

Säurederivate von Oximen, die sich von starken Säuren ableiten, geben beim Erhitzen Beckmannsche Umlagerung, die mit einer Heterolyse eingeleitet wird. Oxime selbst und Derivate schwacher Säuren zerfallen beim Erhitzen auf 180—230 °C in Radikale. Diese Homolyse führt bei Ketoxim-acetaten zu einem