

Die bisherigen theoretischen Erkenntnisse der phosphororganischen Chemie erläuterte R. F. Hudson (Genf, Schweiz) in seiner Abhandlung über Probleme der chemischen Bindung in Phosphorverbindungen. Danach ist die Phosphorchemie im wesentlichen eine Chemie heteropolarer σ -Bindungen. Im Gegensatz zu analogen Stickstoffverbindungen kennt man beim Phosphor keine stabilen $p\pi-p\pi$ -Bindungen. Die beim ungeladenen P-Atom diffusen d-Orbitale sind nicht zur Überlappung mit $p\sigma$ - oder $p\pi$ -Orbitalen fähig. Erst die durch eine formale positive Ladung bewirkte Konzentration der 3d-Orbitale kann zu Überlappungen Anlaß geben. Sowohl die kleinen Abstände in Phosphinoxyden und -sulfiden als auch die großen Bindungsenergien derartiger Substanzen deuten auf eine $d\pi-p\pi$ -Beteiligung hin. Chemische Hinweise auf solche

Bindungsfunktionen können aus den Stabilitäten und Farben reiner Phosphinmethylene erschlossen werden.

$\sigma-\sigma$ -Bindungen hingegen werden zur Erklärung der Stabilitäten von Verbindungen mit höherer Koordination des Phosphors angenommen. Hier gilt das Interesse vornehmlich der Stereochemie des fünffach koordinierten Phosphors. Alle Anzeichen deuten darauf hin, daß der energetische Unterschied zwischen der trigonal-bipyramidalen und der tetragonal-pyramidalen Struktur nur gering ist. Elektronegative Substituenten stabilisieren P(V)-Verbindungen, da hier Resonanzhybrid gemäß: $PX_5 \leftrightarrow PX_4^+X^-$ möglich werden. Folgende Liganden-Elektronegativitätsreihe verdeutlicht die Befunde:

PPh_3	PBr_3	PCl_3	$P(OR)_3$	PF_3	[VB 827]
2,8	2,8	3,0	3,5	4,0.	

Kolloquium zu Ehren von H. Bredereck

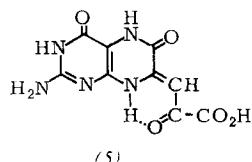
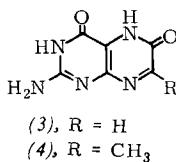
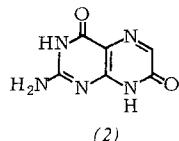
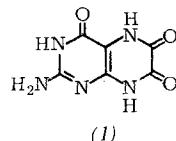
Am 29. Mai fand in Stuttgart ein Kolloquium aus Anlaß des 60. Geburtstags von Professor Hellmut Bredereck statt.

Aus den Vorträgen:

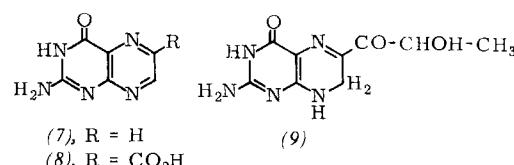
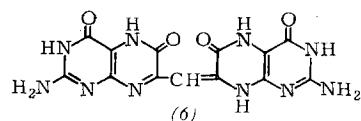
Neues über natürliche Pteridine

W. Pfleiderer, Stuttgart

Die bekanntesten Flügelpigmente der Schmetterlinge aus der Familie der Pieriden sind das farblose Leukopterin (1) und Isoxanthopterin (2), das gelbe Xanthopterin (3) und Chrysopterin (4) sowie das orangefarbene Erythropterin (5).



Die Feststellung, daß reines Erythropterin orange ist, die auf Java und Ceylon fliegende Pieride *Appias nero* jedoch intensiv rote Flügel besitzt, bildete den Ausgangspunkt für eingehende Untersuchungen über die Inhaltsstoffe tropischer und einheimischer Schmetterlingsflügel. Es wurde gefunden, daß die kräftige Pigmentierung des *Appias nero* auf die Gegenwart des dunkelroten Pterorhodins (6) zurückgeht.



Als weitere Komponenten wurden erstmals aus Flügeln von *Appias nero* auch das Pterin (7) und die Pterin-6-carbonsäure (8) isoliert. Ferner gelang es, eine sehr labile, gelb fluoreszierende Substanz von den übrigen Pteridinen abzu-

trennen, stark anzureichern und schließlich als Sepiapterin (9) zu identifizieren. Darüberhinaus sind weitere blau fluoreszierende Produkte nachweisbar, die allerdings auf Grund ihrer geringen Konzentrationen noch nicht in Substanz gefaßt werden konnten. Fluoreszenz und R_f -Werte deuten darauf hin, daß es sich um 6-Polyhydroxyalkylpterine handelt.

Diese Verbindungen und (9) sind wahrscheinlich Zwischenprodukte bei der Umwandlung der als Pteridin-Vorstufen fungierenden Purine in die Flügelpigmente und stützen damit das von Weygand und Mitarbeitern vorgeschlagene Biogeneseschema.

In der südamerikanischen Pieride *Catopsilia argante* und dem Auroraal Falter *Euchloe cardamines* wurden ebenfalls Pterin und Sepiapterin nachgewiesen.

Die chromatographische Trennung der Pigmente des Zitronenfalters ergab, daß das 1936 hieraus isolierte Chrysopterin (4) kein natürlicher Schmetterlingsfarbstoff, sondern ein Hydrolyseprodukt des im Discoidalfleck lokalisierten Erythropterins ist.

Asymmetrische Induktion bei der Synthese von Aminosäuren nach der Passerini-Ugi-Reaktion

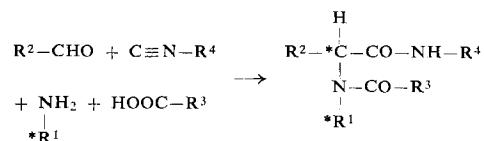
H. Herlinger, D. Rücker und H. Kleimann, Stuttgart

In Gegenwart asymmetrisch induzierender Komponenten, z.B. optisch aktiver Carbonylverbindungen oder primärer Amine, führt die Ugi-Variante der Passerini-Reaktion [1, 2] zu optisch aktiven Aminosäurederivaten. Eine konformationsbedingte Differenz der freien Aktivierungsenergie der diastereomeren Übergangszustände von 0,7–1 kcal/Mol führt bei asymmetrischer 1,3-Induktion mit D-(+)- α -Phenyläthylamin im System Isobutyraldehyd/Benzoësäure/tert.-Butylisocyanid bei -70°C und einer Konzentration der Komponenten in Methanol von je 1 Mol/kg (Reaktionsbedingungen A) zur überwiegenden Bildung des L-(+)-Valinderivates (1). Bei 0°C und einer Konzentration von 0,1 Mol/kg (Reaktionsbedingungen B) erhält man dagegen überwiegend das D-(–)-Valinderivat (2).

Nach diesem Synthesprinzip erhält man mit n-Butyraldehyd und L-(–)- oder D-(+)-Phenyläthylamin unter den Reaktionsbedingungen A die D-(–)- bzw. L-(+)-Norvalinderivate (3) und (5). Unter den Reaktionsbedingungen B entstehen überwiegend die L-(+)- bzw. D-(–)-Norvalinderivate (4) und (6). In einer kombinierten asymmetrischen 1,2- und 1,3-

[1] I. Ugi u. K. Offermann, Angew. Chem. 75, 917 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 624 (1963); I. Ugi, Angew. Chem. 74, 9 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 8 (1962).

[2] I. Ugi, K. Offermann u. H. Herlinger, Angew. Chem. 76, 613 (1964).



	R ²	R ¹	Konfiguration H R ² -C-CO- N-	[α] _D ²⁵	Fp [°C]
(1)	(CH ₃) ₂ CH-	D-(+)	L-(+)	+200 °	137
(2)		D-(+)	D-(-)	-35 °	117
(3)	n-C ₃ H ₇ -	L-(-)	D-(-)	-177,5 °	99
(4)		L-(-)	L-(+)	-11,4 °	110
(5)		D-(+)	L-(+)	+177 °	100
(6)		D-(+)	D-(-)	+11,5 °	109,5
(7)	L-C ₂ H ₅ -CH(CH ₃)-	L-(-)	D-(-)	-199,5 °	134
(8)		L-(-)	L-(+)	+28,6 °	133
(9)		D-(+)	L-(+)	+193 °	146
(10)		D-(+)	D-(-)	-34,9 °	127

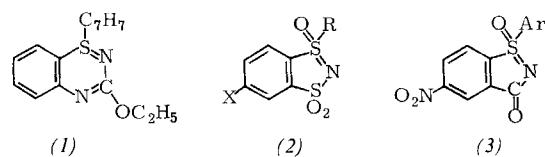
R¹ = α-Phenyläthyl, R³ = C₆H₅, R⁴ = tert.-Butyl.

Induktion können aus L-(+)-Methyl-äthyl-acetaldehyd und L-(-)- oder D-(+)-Phenyläthylamin die D-(-)-allo-Isoleucinderivate (7) und (10) bzw. die L-(+)-Isoleucinderivate (8) und (9) hergestellt werden. Die Reaktionen verlaufen mit einer Stereospezifität von 70–75 % und Ausbeuten von 90 bis 95 %. Aus den Diastereomerengemischen erhält man durch Umkristallisieren aus hochsiedendem Petroläther leicht die reinen Aminosäurederivate. Durch Hydrolyse mit halbkonzentrierter Salzsäure können die L-(+)- und D-(-)-Aminosäuren gewonnen werden.

Heterocyclen mit endocyclischer Schwefel-Stickstoff-Doppelbindung

A. Wagner, Stuttgart

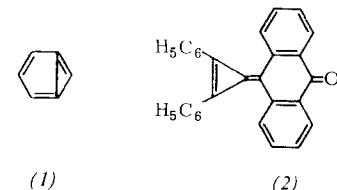
N-o-(Tolylthiophenyl)-O-äthylisoharnstoff-hydrochlorid kann in absolutem Methanol mit Brom und Natriummethylat dehydriert zu 1-Tolyl-3-äthoxy-1H-1,2,4-benzothiadiazin (1) cyclisiert werden. Im Gegensatz zu den 1-substituierten 1H-1,2,4-Benzothiadiazin-3-onen wird (1) von wäßrigen Säuren und Laugen nicht hydrolysiert.



1-Substituierte 1H-1,3,2-Benzodithiazol-3,3-dioxyde können mit Kaliumpermanganat zu den 1-substituierten 1H-1,3,2-Benzodithiazol-1,3,3-trioxyden (2), X = NO₂, H, Hal, oxydiert werden. In den Verbindungen (2) ist die S=N-Bindung hydrolysebeständig. Die 1-Phenylderivate von (2) können mit Nitriersäure bei 100 °C in guten Ausbeuten in die 1-m-Nitrophenylderivate übergeführt werden. Die Sulfoximingruppe ist daher ein Substituent II. Ordnung. In den Verbindungen (2), X = NO₂ und Cl, kann X mit nucleophilen Reagentien (RO⁻, RS⁻, N₃⁻, NH₂R, NH₂NH₂) ausgetauscht werden.

5-Nitro-1-aryl-1H-benzisothiazol-3-on-1-oxide (3) lassen sich ebenfalls mit Nitriersäure im Arylrest in m-Stellung zur Sulfoximingruppe nitrieren. Mit Alkoholaten reagieren die Verbindungen (3) im wesentlichen unter Ringspaltung und Bildung von 2-Alkoxy-5-nitrobenzamiden. 5-Alkoxy-1-aryl-1H-benzisothiazol-3-on-1-oxide [(3), RO statt NO₂] entstehen bei dieser Reaktion nur in geringen Mengen.

Im Rahmen von Untersuchungen, die die Synthese von Verbindungen mit Methylencyclopropen-Struktur zum Ziel haben, wurden Vorversuche zur Darstellung des Bicyclo[3.1.0]hexatriens (1) unternommen. Der Hofmannsche Abbau des aus 6-Amino-bicyclo[3.1.0]hex-2-en und Methyljodid erhältlichen Quartärsalzes führt jedoch unter Aufspaltung des bicyclischen Ringsystems zu Benzol [1]. Analog entsteht bei der thermischen Zersetzung des Trimethyl-(bicyclo[3.1.0]hex-6-yl)-ammoniumhydroxyds 1,3-Cyclohexadien.



Substituierte Tetraarylcyclopropane wurden durch Alkylierung aktivierter Aromaten mit Triphenylcyclopropeniumbromid erhalten. Ein Beispiel für die Reaktionen disubstituierter Cyclopropenium-Salze mit aromatischen Verbindungen ist die Umsetzung von Diphenylcyclopropenium-Salzen mit Anthron, die zum 10-(Diphenylcyclopropenyliden)-anthron (2) führt, einer stabilen Verbindung mit Methylencyclopropen-Struktur.

[VB 832]

Inaktivierung von Proteinen durch Strahlung

K. Dose, Frankfurt/Main

Biochemisches Kolloquium der Universität Gießen
am 12. Juni 1964

Die primäre Struktur eines Proteins in Konzentrationen um 1 % (physiologische Bedingungen) wird bei Röntgenbestrahlung erst durch Strahlendosen von mehr als 10⁷ rad meßbar verändert. Dagegen werden Proteine unter gleichen Bedingungen schon durch 10⁵ rad meßbar inaktiviert. Wichtigste Ursache hierfür sind Veränderungen der sekundären und tertiären Proteinstruktur sowie mehr oder weniger spezifische Veränderungen der aktiven Bereiche. Als Kriterien für die Veränderungen dieser Art untersucht man bei Enzymen meist folgende Eigenschaften: Sedimentationsverhalten, elektrophoretische Eigenschaften, pH-Aktivitäts-Diagramm, Substrat-Aktivitäts-Diagramm, Michaelis-Konstante, Reaktivität funktioneller Gruppen, Titrationskurven, Deuteriumtausch, Rotationsdispersion, Absorptionsspektrum u.ä. Ultraviolettes Licht wirkt zwar spezifischer, aber prinzipiell ähnlich wie ionisierende Strahlung. Besonders aufschlußreich ist es, die teilweise sehr spezifische Wirkung monochromatischen UV-Lichts (z.B. der Wellenlänge 2537 Å) mit der Wirkung der Röntgenstrahlung zu vergleichen. UV-Licht der angegebenen Wellenlänge führt bei sauren pH-Werten mit großer Selektivität zum Bruch von Disulfidbrücken. Sehr häufig beobachtet man eine strenge Korrelation zwischen Bruch der Disulfidbrücken und Inaktivierung. Die Ergebnisse sind ähnlich denen bei chemischen Reduktionsversuchen. Die Inaktivierungsspektren von Proteinen, die durch S-S-Brücken stabilisiert sind, gleichen daher meist dem Absorptionsspektrum des Cystins.

[VB 838]

[1] B. Föhlisch, Chem. Ber. 97, 88 (1964).