

(Korrelationskoeffizient -0,94). Mit dem Unterschied der Achsenabschnitte von 19,0 ppm steht die bei Phosphinylchloriden früher^[4] ermittelte durchschnittliche Verschiebung von 10,8 ppm für den Austausch einer Methyl- gegen eine Phenylgruppe in Einklang. Der Wert besitzt jedoch nicht, wie damals angenommen, allgemeine Gültigkeit.

Die gefundene Beziehung zwischen $\delta^{31}\text{P}$ und σ_X ist insofern bemerkenswert, als der Verschiebungseinfluß eines Substituenten durch seine Hammett-Konstante keineswegs erschöpfend charakterisiert sein sollte. Offenbar treten in den angeführten Beispielen andere Veränderungen weitgehend zurück gegenüber der mit der Erhöhung der Elektronendichte einhergehenden Steigerung der diamagnetischen Abschirmung. Die größte, bei (3), X=Br, beobachtete Abweichung kann einem Anisotropie-Effekt des Substituenten zugeschrieben werden.

Nicht einbezogen werden können die Phosphinoxide (1) und (2), in denen X ein organischer Rest ist. Ihre Verschiebungen liegen stets bei höheren Feldstärken als sich aus den obigen Beziehungen ergeben würde.

Eingegangen am 30. August 1967 [Z 594]

[*] Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. H. Brecht
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 3. Mitteilung über ^{31}P -NMR-Untersuchungen. — Als 1. und 2. Mitteilung gelten: [2] und A. Schmidpeter u. H. Brecht, Angew. Chem. 79, 535 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 564 (1967).

[2] A. Schmidpeter, H. Brecht u. H. Groeger, Chem. Ber. 100, 3063 (1967).

[3] K. B. Wiberg, Physical Organic Chemistry. Wiley, New York 1964, S. 410.

[4] L. C. D. Groenweghe, L. Maier u. K. Moedritzer, J. physic. Chem. 66, 901 (1962).

[5] M. L. Nielsen u. J. V. Pustinger, J. physic. Chem. 68, 152 (1964).

[6] K. Moedritzer, L. Maier u. L. C. D. Groenweghe, J. chem. Engng. Data 7, 307 (1962).

[7] R. Schmutzler, J. chem. Soc. (London) 1964, 4559.

[8] H. H. Sisler, H. S. Ahuja u. N. L. Smith, Inorg. Chem. 1, 84 (1962).

[9] A. Schmidpeter u. H. Groeger, Chem. Ber., im Druck.

[10] E. Fluck, Z. Naturforsch. 20b, 505 (1966).

[11] V. Mark, C. H. Dungan, M. M. Crutchfield u. J. R. van Wazer: Topics in Phosphorus Chemistry. Interscience New York Bd. 5, (im Druck), Kap. 4.

[12] N. Müller, P. C. Lauterbur u. J. Goldenson, J. Amer. chem. Soc. 78, 3557 (1956).

[13] K. Moedritzer, J. Amer. chem. Soc. 83, 4381 (1961).

Derivate des Phosphorins aus Pyryliumsalzen und Phosphorwasserstoff

Von G. Märkl, F. Lieb und A. Merz[*]

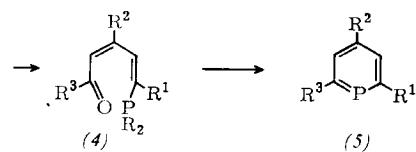
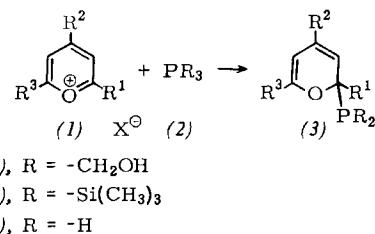
Die Beschränkung der Synthese von Phosphorinen aus Pyryliumsalzen (1) und Tris-hydroxymethyl-phosphin (2a)^[1] oder Tris-trimethylsilyl-phosphin (2b)^[2] auf 2,4,6-Triaryl-

sowie tert.-Butyl-Derivate^[3] hat sterische Gründe: Der in (1) an C-2 oder C-4 mögliche nucleophile Angriff von (2a) oder (2b) wird durch die Abspaltung von Formaldehyd bzw. X-Si(CH₃)₃ irreversibel. Es entstehen die α -Pyrane (3) bzw. deren γ -Isomere.

Ist R² < R¹ und R³, so reagieren die Phosphine (2a) und (2b) mit (1) ausschließlich an C-4: 2,6-Diphenylpyrylium-perchlorat wird quantitativ zu 2,2',6,6'-Tetraphenyl-dipyrylen, Fp = 313 °C^[4], dimerisiert; (1), R² = CH₃, R¹ = R³ = C₆H₅ bildet kein Phosphorin.

Ist R in (2a) und (2b) größer als oder gleich groß wie R¹ und R³ und sind diese kleiner als R², so tritt das Nucleophil zwar bevorzugt an C-2, das α -Pyran (3a) oder (3b) scheint aber (im Gegensatz zu den 2,4,6-Triarylpyryliumsalzen, bei denen R < R¹-R³) zu dem mit (4) isomeren Keton mit transständigem Phosphinrest zu öffnen; (1), R = CH₃, R² = R³ = C₆H₅ reagiert nicht zu (5).

Diese Schwierigkeiten würden entfallen, wenn es gelänge, Phosphorwasserstoff (2c) mit (1) zur Reaktion zu bringen. Der nucleophile Angriff auf (1) wäre dann reversibel, der geringe Raumbedarf von PH₃ sollte in jedem Fall die zum Ringschluß erforderliche Öffnung des α -Pyranringes (3c) zu (4c) begünstigen. Die geringe Nucleophilie von PH₃ macht diese Umsetzung indes wenig wahrscheinlich. Zwar reagiert



2,4,6-Triphenylpyryliumsalz in Acetonitril mit PH₃, aber in dem komplexen Reaktionsgemisch konnte — auch beim Arbeiten mit Hilfsbasen wie Äthylidicyclohexylamin — (5), R¹ = R² = R³ = C₆H₅, nicht nachgewiesen werden.

Als Zwischenstufe der beabsichtigten Synthese muß man das primäre Phosphin (4c) annehmen, das — wie primäre und sekundäre Phosphine allgemein^[5] — zur Umsetzung mit der Carbonylgruppe unter Protonenkatalyse bereit sein sollte. Tatsächlich setzt sich das Pyryliumsalz (1), R¹ = R² = R³ = C₆H₅, in n-Butanol in Gegenwart von Mineralsäuren mit Phosphorwasserstoff bei 120–130 °C innerhalb 48 Std. glatt und ohne Nebenreaktionen zum 2,4,6-Triphenylphosphorin um. Wie die Tabelle zeigt, gelang so auch erstmalig die Darstellung von 2- und 4-Methylphosphorinen. Durch Alkyl-

R ¹	R ²	R ³	(5) Fp (°C)	(5) Ausb. (%)	(5) λ_{\max} (nm) und (ϵ) in CH ₃ CH ₂ OH	¹ H-NMR-Spektrum (in CDCl ₃)
C ₆ H ₅ p-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	172–174	61	siehe [1]	
	C ₆ H ₅	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	134	81	siehe [2]	
C ₆ H ₅	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	107	63	siehe [2]	
2,3,4,5,6-Pentaphenyl- CH ₃	C ₆ H ₅		253–255	67	siehe [2]	
		C ₆ H ₅	79–81	61	267 (25300); Schulter bei 296 (13400)	
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	118–120	63	276 (27700)	$\tau_{\text{CH}_3} = 7,55$; Dublett, $^5J_{\text{P}-\text{H}} = 3,5$ Hz; $\tau_{\text{H}_3\text{H}_3} = 2,24$; Dublett, $^3J_{\text{P}-\text{H}} = 6$ Hz; $\tau_{\text{Phenyl}-\text{H}} = 2,3–2,8$, Multiplett $\tau_{\text{CH}_3} = 7,32$; Dublett, $^3J_{\text{P}-\text{H}} = 15$ Hz; $\tau_{\text{H}_3\text{H}_5} = 2,02$; Dublett, $^3J_{\text{P}-\text{H}} = 6$ Hz; $\tau_{\text{Phenyl}-\text{H}} = 2,15–2,85$, Multiplett

gruppen substituierte Phosphabenzoate sind jetzt also unbeschränkt zugänglich.

Arbeitsvorschrift: 2-Methyl-4,6-diphenyl-phosphorin

Die Suspension von 2,1 g (6,3 mmol) 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyrylium-fluoroborat in 50 ml n-Butanol und 2,6 g (16 mmol) Phosphoniumjodid werden 24 Std. auf 110–120 °C erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird in Benzol aufgenommen, mehrmals mit Wasser gewaschen, über CaCl_2 getrocknet und erneut eingeeignet. Der Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Äthanol in der Kälte. Umkristallisation aus wenig Äthanol ergibt farblose Kristalle vom $\text{Fp} = 79\text{--}81^\circ\text{C}$ (Ausb. 945 mg).

Eingegangen am 1. September 1967 [Z 593]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Märkl, cand. chem. F. Lieb und cand. chem. A. Merz
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

- [1] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966).
- [2] G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, Angew. Chem. 79, 475 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 458 (1967).
- [3] K. Dimroth, N. Greif, W. Städle u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 725 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 711 (1967).
- [4] F. Arndt, E. Scholz u. P. Nachtwey, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1903 (1924).
- [5] S. A. Buckler u. M. Epstein, Tetrahedron 18, 1211, 1231 (1962).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Struktur und Wirkungsweise von Aldolasen

Von B. L. Horecker [*]

Fruktosediphosphat-Aldolase aus Kaninchenmuskel hat ein Molekulargewicht von 160000 und scheint aus vier Untereinheiten gleichen Molekulargewichts nach dem $\alpha_2\beta_2$ -Typ aufgebaut zu sein. Die Funktion der verschiedenen Untereinheiten ist noch nicht bekannt. Das aktive Zentrum des Enzyms enthält einen aktiven Lysinrest, der mit dem Substrat Dihydroxyacetophosphat eine Schiffbase bildet. Reduktion dieses Zwischenproduktes mit NaBH_4 ermöglicht eine Markierung des aktiven Zentrums. Ein Peptid, das dieses Zentrum enthält, konnte isoliert werden. Es hat stark hydrophoben Charakter. Das entsprechende Peptid aus Kaninchenleber-Aldolase hat eine ähnliche Primärstruktur mit mehreren analogen Aminosäure-Substitutionen, was einen genetisch unabhängigen Ursprung der beiden Enzyme dokumentiert.

Untersuchungen mit Reagentien zur spezifischen Umwandlung einzelner Aminosäuren ließen neben dem aktiven Lysin weitere essentielle Aminosäuren erkennen.

N-Äthylmaleimid reagiert mit Sulfhydrylgruppen. Durch die Anwesenheit von Substrat wird diese Reaktion und damit die Inaktivierung des Enzyms verhindert. Eine Oxidation der Sulfhydrylgruppen zu Disulfiden wird durch o-Phenanthrolin bewirkt. Da auch diese Reaktion durch Substrat verhindert wird, müssen die Sulfhydrylgruppen im aktiven Zentrum liegen. Durch Umsetzung mit Acetylimidazol wurden essentielle Tyrosinreste und durch Photooxidation essentielle Histidinreste nachgewiesen. Die durch Acetylierung oder Photooxidation modifizierte Aldolase ähnelt in ihren Eigenschaften der Transaldolase und bewirkt wie diese nicht den Protonenaustausch zwischen Wasser und Substrat; durch die Anwesenheit von Aldehyden wird die modifizierte Aldolase aktiviert.

Auf Grund dieser und anderer Beobachtungen werden für die Reaktion der Aldolase folgende Schritte diskutiert: 1. Bildung einer Schiffbase. 2. Reaktion der 6-Phosphatgruppe des Fruktosediphosphats mit einer positiv geladenen Gruppe im aktiven Zentrum, wobei eine negativ geladene Gruppe frei wird, die ein Proton von der OH-Gruppe an C-4 übernimmt und damit die Aldolspaltung einleitet. 3. Das entstehende Schiffbasen-Carbanion reagiert über Histidinreste mit einem Proton des Wassers.

Die Aldolspaltung von Fruktose-6-phosphat mit Transaldolase wird durch einen Histidinrest im aktiven Zentrum bewirkt. Dieser Rest behält das Proton so lange wie die Schiffbasenstruktur intakt ist.

[*] Prof. Dr. B. L. Horecker
Albert Einstein College of Medicine
1300 Morris Park Avenue, Bronx, N.Y. 10461 (USA)

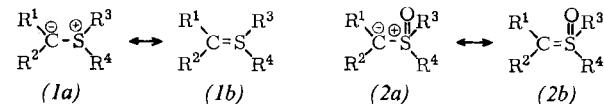
[Molekularbiologisches Kolloquium, Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin, am 29. Mai 1967 in Göttingen]

[VB 88]

Chemie der Schwefelylide

Von A. Hochrainer [*]

Einzelne Schwefelylide sind schon seit langer Zeit bekannt, erst in den letzten Jahren begann man sich jedoch intensiver mit ihrer Chemie zu beschäftigen [1, 2]. Man unterscheidet Sulfoniumylide (1) und Oxosulfoniumylide (2):



Die Darstellung der Schwefelylide gelingt

1. aus dem entsprechenden Sulfoniumsalz mit einer Base,
2. durch direkte Kondensation CH-acider Verbindungen mit Sulfoxiden (nur bei sehr stark CH-aciden Verbindungen, ergibt durch Elektronendelokalisation am Carbanion des Schwefelylids besonders stabile Ylide),
3. durch Umwandlung eines bereits vorhandenen Ylids (besonders durch Substitution eines oder beider Wasserstoffe am Carbanion [R^1 und R^2 in (1) oder (2)]) und
4. durch einige spezielle Verfahren, die zum Teil verallgemeinerungsfähig erscheinen, z.B. die Reaktion von Diazo-Verbindungen mit Thioäthern (zu Sulfoniumyliden) und mit Sulfoxiden (zu Oxosulfoniumyliden) [3].

Viele Schwefelylide sind nur begrenzt haltbar; je nach Konstitution des Ylids können verschiedene Umlagerungs- oder Zerfallsreaktionen auftreten:

1. Hofmann-Eliminierung (entweder als normale *trans*-Eliminierung oder als α',β -Eliminierung)
2. Stevens-Umlagerung
3. Sommelet-Umlagerung
4. Zerfall in Sulfid oder Sulfoxid und Carben, wobei letzteres dimerisieren, polymerisieren oder andere Moleküle angreifen kann.

[*] Dr. A. Hochrainer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
A-1090 Wien (Österreich), Währingerstraße 38

- [1] A. Hochrainer, Österr. Chem.-Ztg. 67, 297 (1966).
- [2] A. Wm. Johnson: Ylide Chemistry (Organic Chemistry, Vol. 7). Academic Press, New York, London 1966.
- [3] J. Diekmann, J. org. Chemistry 30, 2272 (1965).