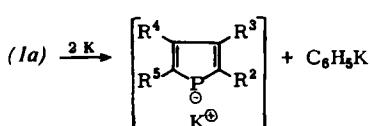


Die Verbindungen (1a) mit $R^1 = \text{Phenyl}$ setzen sich mit Kalium in DME bei Raumtemperatur nach



um^[4]. Bei der Reduktion von 1,2,5-Triphenyl- (1b) sowie von Pentaphenylphosphol (1c) in DME und in THF konnten wir drei intensive, ineinander umwandelbare ESR-Signale unterscheiden:

A: Ein 1 : 2 : 1-Triplett ($a_H = 6.1$ Gauß) mit 1 : 4 : 6 : 4 : 1-Quintettaufspaltung (1.7 Gauß); die Signalkontur entspricht einem bereits mehrfach beschriebenen 15-Linien-Spektrum^[1-3]. Bei hoher Auflösung und verringriger Mikrowellenleistung spaltet jede der fünfzehn Linien weiterhin in angenehrt zwölf Komponenten auf (≈ 0.13 Gauß; vgl.^[3]).

B: Ein Dublett ($a_H = 6.3$ Gauß) mit einer Unterstruktur aus je sieben oder neun Linien (1.7 Gauß; vgl. Abb. 1). Wie im Falle A läßt sich eine weitergehende Auflösung erreichen; die Zahl der zusätzlichen Linien ist jedoch aufgrund variierender Linienbreite unsicher, obwohl ihr Abstand ≈ 0.14 Gauß beträgt.

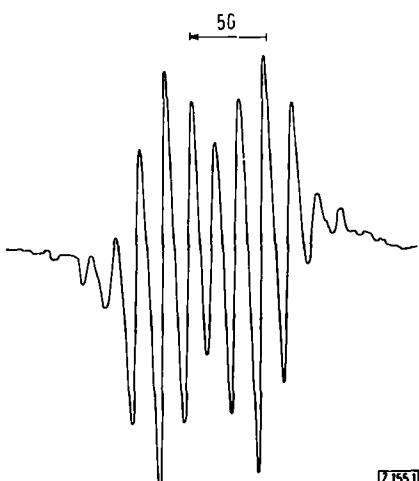


Abb. 1. ESR-Spektrum „B“ bei der Reaktion von Pentaphenylphosphol mit Kalium in THF bei 25 °C (mittlere Auflösung).

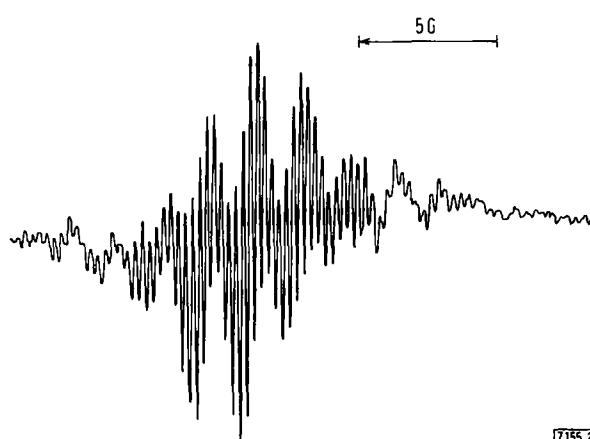


Abb. 2. ESR-Spektrum „C“ bei der Reaktion von Pentaphenylphosphol mit Kalium in DME bei 25 °C (hohe Auflösung).

C: Ein 9-Linien-Signal ($a_H = 1.7$ Gauß), das bei niedriger Mikrowellenleistung ebenfalls Hyperfeinstruktur (≈ 0.3 Gauß) zeigt (Abb. 2).

Für A, B und C fanden wir den g-Faktor zu 2.0027 (Standard: Frémynsches Salz, $g = 2.0055$). Jedes der reagierenden Phosphole, (1b) sowie (1c), ergab in DME und THF alle

drei Signale — in keiner bestimmten Reihenfolge, obwohl Signal C in der Regel als letztes erscheint. Wir sehen A als identisch mit dem in^[1-3] diskutierten Spektrum an.

Daß diese Signale mit der Phenylgruppe in Verbindung zu bringen sind, wird bestätigt durch ihr Ausbleiben im Falle $R^1 = \text{Alkyl}$. Wir nehmen an, daß das anfangs beobachtbare Radikal — gleich ob zu A, B oder C gehörig — das Produkt einer Radikalpolymerisation der abgespaltenen Phenylgruppe ist; es könnte über ein dehydrobenzol-artiges Zwischenprodukt entstehen, wie dies schon für die Reaktion von Benzol mit Alkalimetall in Hexamethylphosphorsäuretriamid postuliert worden ist^[5]. Die große Zahl der Hyperfeinstrukturlinien deutet auf ein höheres Polymeres. Da auch wir (vgl.^[1-3]) zur Trocknung LiAlH₄ verwendeten, könnten möglicherweise daraus stammende Verunreinigungen katalytisch wirksam sein. Das zuerst erscheinende Radikal sollte nicht weiter polymerisieren, weil sonst der g-Faktor und die Spinverteilung nicht unverändert blieben. Tatsächlich bleiben die Kopplungskonstanten der Hauptaufspaltungen gleich, und es ändert sich nur die Anzahl der Linien (die größte und die kleinste Aufspaltung fehlen im Spektrum C), was auf Umlagerungen des ursprünglichen Radikals in eng verwandte Strukturen zurückzuführen ist.

Die beobachteten Radikale sind nicht die Radikalanionen der Phosphole, deren Spektren ein charakteristisches großes Phosphor-Dublett aufweisen^[6].

Bei den Umsetzungen mit Na oder Li anstelle von K treten die Spektren A, B und C nicht auf: Im ersten Fall wird das Phosphol nicht gespalten, und im zweiten Fall ist die Reaktion für die Registrierung von Radikalen zu langsam.

Eingegangen am 29. November 1969, ergänzt am 15. Januar 1970 [Z 155]

[*] Dr. C. Thomson und D. Kilcast [**]
Department of Chemistry, The University
St. Andrews, Fife (Schottland)

[**] Wir danken Dr. E. H. Braye, für Phospholproben sowie dem Carnegie-Trust für ein Stipendium an D. K.

[1] W. Köhnlein, K. W. Böddeker u. U. Schindewolf, Angew. Chem. 79, 318 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 360 (1967).

[2] K. W. Böddeker, G. Lang u. U. Schindewolf, Angew. Chem. 80, 998 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 954 (1968).

[3] P. Wormington u. J. R. Bolton, Angew. Chem. 80, 997 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 954 (1968); J. Kelm u. K. Möbius, ibid. 82, 45 (1970) bzw. 9, 73 (1970).

[4] E. H. Braye, persönliche Mitteilung.

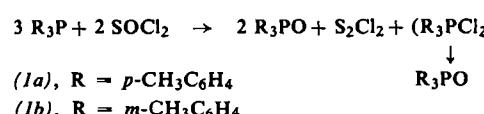
[5] J.-E. Dubois u. G. Dodin, Tetrahedron Letters 1969, 2325.

[6] D. Kilcast u. C. Thomson, unveröffentlicht.

Reaktionen von Tritolyphosphinen

Von S. I. A. El Sheikh, B. C. Smith und M. E. Sobey^[*]

Tri-*p*- (1a) und Tri-*m*-tolylphosphin (1b) verhalten sich gegenüber oxidierenden Agentien genauso wie Triphenylphosphin, Tri-*o*-tolylphosphin (1c) hingegen reagiert in manchen Fällen auf andere Weise. So entstehen aus den Phosphinen (1a) sowie (1b) und Thionylchlorid in siedendem Benzol die entsprechenden Phosphinoxide und Dischwefelchlorid^[1],

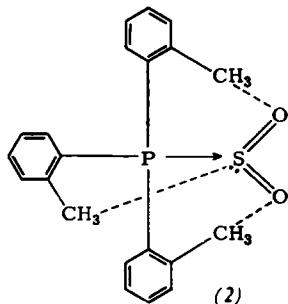


wobei auch primär gebildetes Triaryldichorphosphoran letztlich in das Phosphinoxid umgewandelt wird; unter ähnlichen Bedingungen ergibt (1c) jedoch sowohl das Phosphinoxid als auch das Phosphinsulfid.

Aus flüssigem SO₂ kristallisieren die Isomeren (1a) und (1b) unverändert aus; die gelben Lösungen setzen sich aber beim Erhitzen im Bombenrohr (185 °C/2 Tage) um:

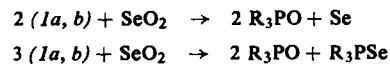


Im Gegensatz dazu bildet das Isomer (1c) in flüssigem SO₂ den orangefarbenen, kristallinen Komplex [(o-CH₃C₆H₄)₃P · SO₂] (2), der durch spezifische Wechselwirkungen zwischen



den o-Methylgruppen und dem Liganden stabilisiert wird: überschüssiges SO₂ bewirkt selbst unter drastischen Bedingungen (185 °C/8 Tage) keine Umsetzung zum Phosphinoxid oder -sulfid.

Die Verbindungen (1a) und (1b) reagieren mit SeO₂ in siedendem Benzol zum Phosphinoxid und — in Abhängigkeit vom stöchiometrischen Verhältnis der Reaktanden — entweder Selen oder Phosphinselenid.



Das Phosphin (1c) erweist sich unter gleichen Umständen gegenüber SeO₂ inert.

Eingegangen am 2. Februar 1970 [Z 165]

[*] Dr. S. I. A. El Sheikh, Dr. B. C. Smith und Dr. M. E. Sobeir
Department of Chemistry
Birkbeck College, University of London
London W.C. 1, Malet Street (England)

[1] M. E. Sobeir, B. C. Smith, A. N. Swamy u. M. Woods
unveröffentlicht.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Synthesen in der Cyclopeptidreihe

Von Theodor Wieland^[*]

Cyclopeptide als Produkte niederer und höherer Organismen haben in den letzten Jahren Bedeutung als Antibiotica, Entkoppler der oxidativen Phosphorylierung, Gifte und Antigifte erlangt. In unserem Laboratorium werden seit längerer Zeit die cyclischen Peptide des grünen Knollenblätterpilzes (*Amanita phalloides*) analytisch und synthetisch bearbeitet. Die Phallotoxine und Amatoxine sind Hepta- bzw. Okta-cyclopeptide, deren Ring durch eine Thioäther- bzw. Sulfoxidbrücke zur 2-Position am Indol des gegenüberliegenden Tryptophans unterteilt ist. Sie enthalten u. a. als auffallenden Baustein ein γ-hydroxyliertes Leucin bzw. Isoleucin. Während die γ-OH-Gruppe der Phallotoxine ohne Toxizitätsverlust durch H ersetzt werden kann (Norphalloin ist mit LD₅₀ = 1.5 mg/g weiße Maus sogar giftiger als Phalloidin mit LD₅₀ = 2.0 mg), führt ihr Fehlen bei den Amatoxinen zum Verlust der Toxizität. Sowohl das natürlich vorkommende Amanitin — mit Isoleucin anstelle von γ-Hydroxyisoleucin — als auch ein oxidativ erhaltenes „Aldoamanitin“ mit Aldehydfunktion in γ-Stellung sind untoxisch. Während α-Amanitin die Funktion einer RNA-Polymerase von Säugetierzellkernen noch mit 0.02 µg/ml sehr deutlich hemmt^[1], zeigt Aldoamanitin auch hier keine Wirkung.

Norphalloin ist durch Totalsynthese erhalten worden^[2]. Bei den Amatoxinen steht diese noch aus. Dagegen sind für das antitoxische Antamanid^[3] mehrere Synthesen, darunter

auch eine nach der Merrifield-Technik, bekannt, die ein lineares Dekapeptid liefern, das anschließend cyclisiert wird. Hierzu eignet sich die Methode der gemischten Anhydride oder die Anwendung von Dicyclohexylcarbodiimid unter Zusatz von N-Hydroxysuccinimid.

Antamanid, ein Antagonist des Phalloidins, erniedrigt den Dampfdruck einer alkoholischen NaBr-Lösung, setzt die elektrochemische Aktivität einer alkoholischen NaBr-Lösung an der Na⁺-empfindlichen Glaselektrode herab und zeigt im ORD-Spektrum eine deutliche Gestaltänderung in Gegenwart von Na⁺-Ionen, die in Gegenwart von K⁺-Ionen viel schwächer ist. Da Phalloidin im isolierten durchströmten Rattenleberpräparat zu einer Freisetzung von K⁺-Ionen führt^[4], wird eine biologische Wirkung über den Alkalimetall-Ionen- oder den Wasser-Transport nicht für unmöglich gehalten.

[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 6. Februar 1970 in Tübingen] [VB 232]

[*] Prof. Dr. Th. Wieland
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung,
Abteilung Chemie
69 Heidelberg, Jahnstraße 29

[1] F. Stirpe u. L. Fiume, Biochem. J. 103, 679 (1967).

[2] Nachr. Chem. Techn. 18, 5 (1968).

[3] Th. Wieland et al., Angew. Chem. 80, 209 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 204 (1968).

[4] M. Frimmer, J. Gries, D. Hegner u. B. Schnorr, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 258, 197 (1967).

RUNDSCHAU

Eine neue Trennmethode für Gasmoleküle verschiedener Masse diskutiert R. Campargue. Das Stoßwellensystem eines Überschall-Gasstrahls saugt im Druckbereich 10⁻² bis 1 Torr Gasmoleküle aus der Umgebung an. Führt man außerhalb der Strahlbegrenzung ein Gasgemisch in die Düsenkammer ein, so werden vorwiegend die leichten Moleküle vom Gasstrahl wegtransportiert. Durch „Abschöpfen“ des Gasstrahls kann man somit die leichten Moleküle anreichern. Man kann auf diese Weise wesentlich bessere Trenneffekte als bei

der Gasdiffusion erreichen: Der durch

$$S = f_2(1-f_0)/f_0(1-f_2)$$

(— f Molenbruch der leichten Komponente, die Indices 0 und 2 beziehen sich auf Ausgangs- und Endgemisch) definierte Trennfaktor beträgt z. B. für ³²SF₆/³⁴SF₆ mit N₂ als Trägergas bei den günstigsten Bedingungen 1.01, dagegen 1.0068 bei der Gasdiffusion. / J. chem. Physics 52, 1795 (1970) / —Hz. [Rd 169]