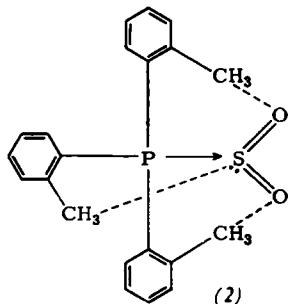


Aus flüssigem SO₂ kristallisieren die Isomeren (1a) und (1b) unverändert aus; die gelben Lösungen setzen sich aber beim Erhitzen im Bombenrohr (185 °C/2 Tage) um:



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).

RUNDSCHEAUF

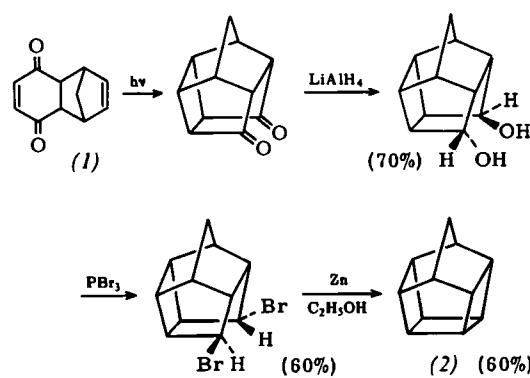
Eine neue Trennmethode für Gasmoleküle verschiedener Masse diskutiert R. Campargue. Das Stoßwellensystem eines Überschall-Gasstrahls saugt im Druckbereich 10⁻² bis 1 Torr Gasmoleküle aus der Umgebung an. Führt man außerhalb der Strahlbegrenzung ein Gasgemisch in die Düsenkammer ein, so werden vorwiegend 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

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

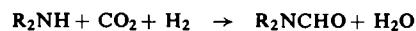
(— f Molenbruch der leichtenen Komponente, die Indices 0 und 2 beziehen sich auf Ausgangs- und Endgemisch) definierte Trennfaktor beträgt z. B. für ³²SF₆/³⁴SF₆ mit N₂ als Trägergas bei den günstigsten Bedingungen 1.01, dagegen 1.0068 bei der Gasdiffusion. / J. chem. Physics 52, 1795 (1970) / —Hz. [Rd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

Homopentaprisman, Hexacyclo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9,0^{8,11}}]undecan (2), eine neue Käfigverbindung, synthetisierten *G. R. Underwood* und *B. Ramamoorthy* aus dem *p*-Benzochinon/Cyclopentadien-Addukt (1) auf folgendem einfachem Wege:

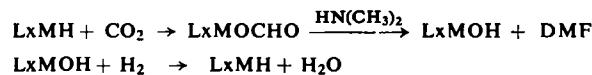


(2) ist eine weiße, flüchtige Verbindung, $F_p = 98\text{--}100^\circ\text{C}$, die von Br_2 in CCl_4 nicht angegriffen wird. / Chem. Commun. 1970, 12 / —Ma. [Rd 160]

Formamide aus Kohlendioxid, Aminen und Wasserstoff in Gegenwart von Übergangsmetallkomplexen erhielten *P. Haynes, L. S. Slaugh* und *J. F. Kohnle*.

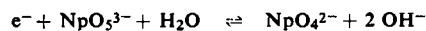


Als Amine wurden u.a. Dimethylamin, Di-n-propylamin, Pyrrolidin und Piperidin eingesetzt. Als Katalysatoren dienten z.B. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{CoH}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2(\text{CO})\text{IrCl}$. Die Reaktion verläuft unter Druck bei $100\text{--}125^\circ\text{C}$ zwar deutlich katalysiert, aber nicht schnell. Bei der DMF-Synthese tritt Tetramethylharnstoff nicht als Zwischenprodukt auf. Die folgenden Reaktionen sind — mindestens für das Iridiumsystem — mit allen Beobachtungen im Einklang:



/ Tetrahedron Letters 1970, 365 / —Kr. [Rd 175]

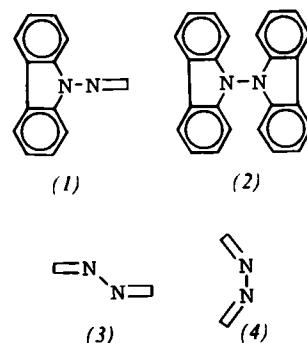
Über Existenz und Oxidationspotential von siebenwertigem Neptunium berichten *A. J. Zielen* und *J. Cohen*. In Natronlauge bilden Np^{VII} und Np^{VI} ein reversibles Redoxpaar; die potentialbestimmende Reaktion ist



Das Oxidationspotential des Systems in 1 n NaOH bei 25°C beträgt 582.1 ± 0.45 mV gegen die Normal-Wasserstoffelektrode. Außer durch die Oxidation von Neptuniump(V)-hydroxid mit Ozon lässt sich siebenwertiges Neptunium gut durch Elektrolyse herstellen. Im IR-Spektrum der wäßrig-alkalischen Lösung zeigt Np^{VII} wie Np^{VI} nur eine Bande bei etwa 100 cm^{-1} . / J. physic. Chem. 74, 394 (1970) / —Hz. [Rd 165]

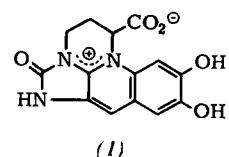
Magnetophoselektion wird das Verfahren genannt, das *G. P. Rabold* und *J. M. Gaidis* zur Unterscheidung zwischen den möglichen Strukturen (1)–(4) von 9,9'-Bicarbazol heranziehen. Bestrahlt man eine glasartige Lösung von Bicarbazol bei 77°K mit polarisiertem Licht, so werden nur die Moleküle angeregt, die bei der benutzten Wellenlänge ein Übergangsmoment ungefähr parallel zur Polarisationsrichtung

des anregenden Lichtes aufweisen. Die angeregten Moleküle gehen in den Tripletztzustand über; dieser kann durch ESR-Messungen charakterisiert werden. Mit der Hückel-MO-Theorie wurden die ESR-Spektren von (1)–(4) berechnet und unter Berücksichtigung der relativen Orientierung von



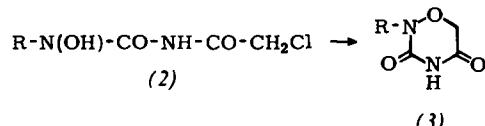
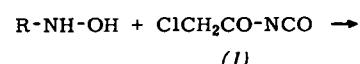
Magnetfeld und Polarisationsebene des anregenden Lichtes mit den gemessenen Spektren verglichen. Die Übereinstimmung zwischen vorausgesagten und gemessenen Spektren spricht für die Struktur (1) mit sp^2 -Hybridisierung an den Stickstoffatomen. / J. physic. Chem. 74, 227 (1970) / —Hz. [Rd 166]

Die Konstitution des Chromophors eines von *Azotobacter vinelandii* bei Eisenmangel gebildeten, gelbgrün fluoreszierenden Peptids klärten *J. L. Corbin, I. L. Karle* und *J. Karle* durch röntgenkristallographische Untersuchung des Methylderivats



als (1) auf. Die ungewöhnliche heterocyclische Struktur ist bisher bei keinem Naturstoff beobachtet worden. / Chem. Commun. 1970, 186 / —Ma. [Rd 171]

Eine neue Synthese des 1,2,4-Oxadiazin-Ringsystems geben *P. Rajagopalan* und *B. G. Advani* an. Das aus Chloracetamid leicht zugängliche Chloracetyliscyanat (1) bildet mit *N*-monosubstituierten Hydroxylaminen in trockenem Benzol *N*-Chloracetyl-*N'*-hydroxyharnstoffe (2). Die Verbindungen (2) cyclisieren in 2-proz. NaOH; beim Ansäuren entstehen 2-substituierte 2*H*-1,2,4-Oxadiazin-3,5(4*H*,6*H*)-dione (3)



(Gesamtausbeute 30–60%). / Chem. Commun. 1970, 167 / —Ma. [Rd 172]

Über das Mößbauerspektrum von Hexaammin Eisen(II)-chlorid berichten *L. Asch, J. P. Adloff, J. M. Friedt* und *J. Danon*. Bei Raumtemperatur zeigt das Salz eine einzige Linie, die auf eine rein oktaedrische Symmetrie der Umge-

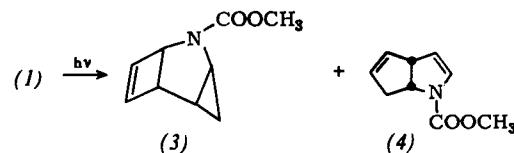
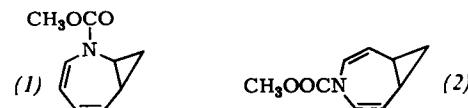
bung hindeutet. Beim Abkühlen erscheinen bei 109.5 °K, symmetrisch um die ursprüngliche angeordnet, zwei neue Linien; bei 107 °K ist die Einzellinie verschwunden. Beim Aufheizen erscheint die Einzellinie bei 110 °K, und das Dublett verschwindet bei 116 °K. Die Aufspaltung bei tiefer Temperatur kann durch Einfrieren der Rotation der NH₃-Liganden um die Fe—N-Achsen erklärt werden: Bei hoher Temperatur ist die Rotation frei und schnell genug, um im Durchschnitt eine oktaedrische Symmetrie um das Eisenion zu erzeugen. Die Hystereserscheinung ist auch von ESR-Untersuchungen an Hexamminnickel(II)-Salzen bekannt; sie ist für Einfriervorgänge mit kooperativer Wechselwirkung zwischen benachbarten Komplexen charakteristisch. / Chem. Physics Letters 5, 105 (1970) / —Hz.

[Rd 167]

Tetrakis(acetatomercurio)methan, C(HgOCOCH₃)₄, eine kristalline, stabile, wasserlösliche Substanz, erhielten D. S. Matteson, R. B. Castle und G. L. Larson beim Erhitzen von C[B(OCH₃)₂]₄ mit Hg(OCOCH₃)₂ unter Rückfluß in sehr guter Ausbeute. Gereinigtes C(HgOCOCH₃)₄, Fp = 265 bis 285 °C (Zers.), gibt mit NaOH und mit SnCl₂ einen weißen Niederschlag. Es lässt sich auch eine Jodverbindung C(HgJ)₄, Fp > 300 °C, darstellen. Vermutlich beruht die Stabilität der C—Hg-Bindung auf der Abschirmung des C-Atoms durch die vier Hg-Atome. / J. Amer. chem. Soc. 92, 231 (1970) / —Kr.

[Rd 178]

Synthese und Photoisomerisierung von Homo-1*H*-azepin-Derivaten beschreiben L. A. Paquette und R. J. Haluska. Beim Erhitzen von Methylazidoformiat in Cycloheptatrien (4 Std., 127–128 °C) entstand eine Mischung der Homo-1*H*-azepine (1) und (2) (Gesamtausbeute 35%), die durch präparative Gaschromatographie getrennt wurde. Vermutlich bilden sie sich durch Valenzisomerisierung aus primär



entstandenen Methoxycarbonylaziridinen. Die NMR-Spektren von (1) und (2) sind nicht temperaturabhängig, d.h. es findet nun keine Valenzisomerisierung mehr statt. (1) und (2) gehen keine Cycloadditionen ein. Bei Bestrahlung bildet sich aus (1) eine Mischung von (3) und (4), während (2) praktisch nicht reagiert. / J. org. Chemistry 35, 132 (1970) / —Kr.

[Rd 176]

LITERATUR

Terminologie Chimique Franco-Anglaise. French-English Chemical Terminology. An Introduction to Chemistry in French and English. Von H. Fromherz und A. King. Übers. von J. Jousset. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. und Gauthier-Villars, Paris 1968. 1. Aufl., XIX, 561 S., Ln DM 48.—.

Oft sind Fachwörterbücher für den normalen Chemiker unbefriedigend. Dieser kann ohnehin „Keton“, „ketone“ oder „cétone“ verstehen, jedoch füllen Übersetzungen solcher für den Fachmann offenkundiger Wörter Seite über Seite und belasten den hilflosen Benutzer! Einige Chemiewörterbücher, die solche wenig nützlichen Übersetzungen vermeiden, vereinfachen für den Chemiker das Verständnis der Publikationen seines Faches^[1], doch bleibt noch — für eine Übersetzung in die fremde Sprache — das Problem des korrekten *Gebrauchs* der Wörter, das Problem der üblichen Terminologie.

Das vorliegende Buch ist *kein* Wörterbuch, sondern eine vergleichende Terminologie in Form einer sehr einfachen, jedoch umfassenden Einführung in die Chemie. Parallel, auf gegenüberliegenden Seiten, laufen die französische und die englische Version. Es werden die verschiedensten Gebiete der physikalischen, anorganischen, organischen und analytischen Chemie besprochen. Freilich ist der Inhalt teilweise überholt („Sugden's paracor method is much used in Britain“ war vielleicht 1934 richtig, als die erste, deutsch-englische Auflage des Buches erschien^[2]). Als Chemiebüchlein ist das Buch jedoch erstaunlich klar und fehlerarm: Die Darstellung ist im allgemeinen auf Tatsachen und von der Mode unabhängige Theorien beschränkt. Die französische Übersetzung gibt mit nur wenigen Ausnahmen den heute üblichen Gebrauch der chemischen Terminologie gut wieder und sollte englischsprechende Benutzer über diesen Gebrauch rasch orientieren, genauso französischsprachende Chemiker über den normalen Gebrauch im Englischen. Ich bin überzeugt, daß solche Fachleute dieses Buch schätzen lernen

[1] R. Cornubert: *Dictionnaire Chimique Allemand-Français. Chemisches Wörterbuch Deutsch-Französisch*, Dunod, Paris 1967, 3. Aufl.

[2] Vgl. Angew. Chem. 75, 696 (1963).

werden und es in manchen Fällen als „chemistry-conscious“ Wörterbuch und Sprachkurs heranziehen werden.

Fehler sind sicher in einem solchen Buch sehr gefährlich und vielleicht auch, wegen des umfangreichen Inhalts, unvermeidlich. So sind „Cardiac glycosides“ nicht „les glycosides du coeur“; „ribose“ ist „le“, nicht „la“; DNA hat eine „structure en double hélice“, nicht „à double filet“; Adrenalin ist „une hydroxy-amine“, nicht „une hydroxylamine“; ESR ist „RPE“, nie „RPM“; chemische Verschiebungen sind „déplacements chimiques“, nicht „transferts chimiques“. Glücklicherweise sind so unbefriedigende Übersetzungen nur in wenigen Kapiteln zu finden, und diese sind meistens die modernsten, die dem Leser ohnehin weniger Schwierigkeiten bieten.

Guy Ourisson [NB 857]

Dispersions of Powders in Liquids, with Special Reference to Pigments. Von G. D. Parfitt. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1969. 1. Aufl., XIII, 354 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. Dfl. 52.00.

Neun Beiträge von elf namhaften Fachleuten, einschließlich des Herausgebers, sind zu einem einheitlich wirkenden Werk zusammengestellt. Darin werden Probleme der Dispergierung pulverförmiger Substanzen in flüssigen Medien nach verschiedenen Gesichtspunkten behandelt. Angesprochen werden Naturwissenschaftler, in deren Arbeiten hochdisperse Feststoffe eine Rolle spielen. Insbesondere werden Probleme beleuchtet, denen Pigment-Hersteller und -Verbraucher ihre Aufmerksamkeit schenken müssen, wenn sie mit den modernen Entwicklungen Schritt halten wollen. Man sollte sich nicht davon abschrecken lassen, daß zahlreiche Faktoren den Dispergierprozeß beeinflussen, die in der Praxis oft nur schwer oder gar nicht explizit zu erfassen sind. Der Herausgeber betont, daß einige Leitprinzipien zur Verfügung stehen, die bei sinnvoller Anwendung zu besseren Dispersionen und zum besseren Verständnis des Vorganges der Dispergierung führen: Grund genug, daß sich „Studenten“ aller Altersstufen für dieses Buch interessieren sollten.

Die ersten beiden Kapitel (I: M. J. Jaycock; II: A. L. Smith) bringen die wissenschaftlichen Grundlagen über die Grenz-