

- [46] G. Wulff, A. Sarhan u. K. Zabrocki, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4329.
 [47] B. S. Green, M. Lahav u. G. M. J. Schmidt, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 29, 187 (1975).
 [48] L. Addadi, M. D. Cohen, M. Idelson u. M. Lahav, unveröffentlicht.
 [49] Th. Förster u. K. Kasper, *Z. Phys. Chem. N. F.* 1, 275 (1954).
 [50] Th. Förster, *Angew. Chem.* 81, 364 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 333 (1969).
 [51] J. Ferguson u. A. W.-H. Mau, *Mol. Phys.* 27, 77 (1974).
 [52] W. Klöpffer, H. Bauser, F. Dolezalek u. G. Mandorf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 16, 229 (1972).
 [53] M. D. Cohen, E. Klein, Z. Ludmer u. V. Yakhot, *Chem. Phys.* 5, 15 (1974).
 [54] A. Warshel u. E. Huler, *Chem. Phys.* 6, 463 (1974).
 [55] A. Warshel, E. Huler, D. Rabinovich u. Z. Shakked, *J. Mol. Struct.* 23, 175 (1974).
 [56] I. Z. Steinberg in R. Chen u. H. Edelhoch: *Concepts in Biochemical Fluorescence*. Marcel Dekker, New York 1974.
 [57] A. Kawada u. M. M. Labes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 12, 133 (1970).
 [58] E. J. Baum in J. N. Pitts, Jr.: *Excited State Chemistry*. Gordon and Breach, New York 1970, S. 121.
 [59] Vgl. G. Friedman, E. Gati, M. Lahav, D. Rabinovich, G. M. J. Schmidt u. Z. Shakked, *Ergebnisse der Dehydrohalogenierung von Dihalogensäuredinitrilen*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.

ZUSCHRIFTEN

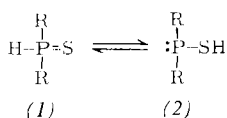
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Isomerisierung von Dimethylphosphansulfid an Übergangsmetallen^[**]

Von Ekkehard Lindner und Hans Dreher^[*]

Herrn Professor Eugen Müller zum 70. Geburtstag gewidmet

Für sekundäre Phosphansulfide (1) und Thiophosphinige Säuren (2), R₂HPS und R₂PSH, läßt sich grundsätzlich ein tautomeres Gleichgewicht formulieren^[1]:



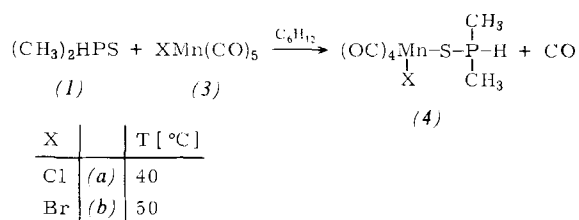
Dieses liegt bei Raumtemperatur jedoch ganz auf der Seite von (1)^[2].

Temperaturabhängige ¹H-NMR-Untersuchungen zeigen, daß die P—H-Bindung in (CH₃)₂HPS (1) erst oberhalb 180°C gelöst wird. Daß unter diesen Bedingungen allerdings die Thiophosphinige Säure (CH₃)₂PSH (2) vorliegt, ist unwahrscheinlich.

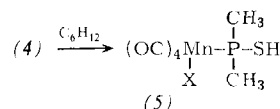
[*] Prof. Dr. E. Lindner und Dipl.-Chem. H. Dreher
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität
 74 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

[**] Das Verhalten von Mono- und Diorganylphosphinsulfiden gegenüber Metallcarbonylsystemen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: [3].

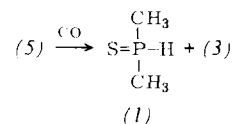
In Übereinstimmung damit^[2] koordiniert sich (1) zunächst über den Schwefel^[3] an Carbonylmethyl-Systeme wie XMn(CO)₅ (3a–b) unter Substitution eines CO-Liganden und Bildung der in Cyclohexan schwerlöslichen S-isomeren Komplexe (4a–b):



Erhöht man die Temperatur um jeweils ca. 5°C, so tritt eine quantitative Isomerisierung zu den in Cyclohexan löslichen P-verknüpften Komplexen (5a–b) ein, in denen der Ligand jetzt als Thiophosphinige Säure gebunden ist.

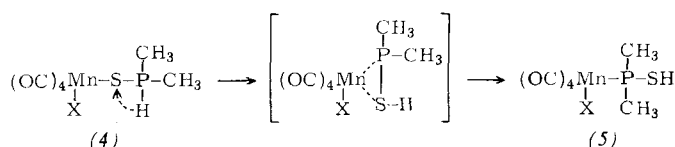


Am Metall läuft die Umwandlung von (1) nach (2) also schon unter relativ milden Bedingungen ab. Offensichtlich ist die Thiophosphinige Säure (2) nur im komplexgebundenen Zustand stabil, da sich in freier Form sofort wieder (1) zurückbildet.



Bei der Reaktion von (1) mit JMn(CO)₅ (3c) sind die Temperaturen für die CO-Substitution und die Isomerisierung von (4c) nach (5c) fast gleich (70°C), so daß unmittelbar (OC)₄JMnP(CH₃)₂SH (5c) entsteht.

Nach bisherigen Untersuchungen liegt der Isomerisierung von (4) nach (5) wahrscheinlich ein intramolekularer Mechanismus zugrunde.



Zusammensetzung und Struktur der gelbbraunen bzw. orange-farbenen, monomeren und diamagnetischen bindungsisomeren Komplexe (4a–b) und (5a–c) ergeben sich aus der Elementaranalyse sowie den Massen-, IR-, ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. ^1H -NMR-Spektren von $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ (1) sowie der Bromotetracarboxylmangan-Komplexe (4b) und (5b) (Lsg. in CDCl_3 , Standard TMS, gemessen bei 60 MHz).

Verbindung	Kopplungskonstanten J [Hz]				Chemische Verschiebungen δ [ppm]		
	J_{PCH}	J_{PH} [a]	J_{HPCH}	J_{PSH}	CH_3	PH	SH
(1)	14	448	4.5	—	1.9	7.4	—
(4b)	14	490	4.5	—	1.9	7.0	—
(5b)	8	—	—	4.5	2.0	—	3.7

[a] Die hohe Kopplungskonstante von 450–500 Hz ist charakteristisch für direkt an Phosphor gebundenen Wasserstoff [4].

Arbeitsvorschrift:

4 mmol $(\text{CH}_3)_2\text{HPS}$ (1) werden mit 4 mmol (3a) bzw. (3b) in 30 ml Cyclohexan auf 40 bzw. 50°C bis zum Ende der Gasentwicklung erwärmt; man filtriert (D3) und wäscht den Rückstand mit kaltem Petroläther. Durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Petroläther erhält man analysenreines (4a) oder (4b). Zur Darstellung von (5a–b) wird eine Suspension von (4a–b) in Cyclohexan um jeweils weitere 5°C bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Man filtriert (D3), zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und kristallisiert aus Petroläther um.

Eingegangen am 6. Dezember 1974 [Z 185]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 6591-05-5 / (3a): 14100-30-2 / (3b): 14516-54-2 /
(3c): 14879-42-6 / (4a): 54751-04-1 / (4b): 54751-05-2 /
(4c): 54751-06-3 / (5a): 54751-03-0 / (5b): 42593-43-1 /
(5c): 54751-07-4.

[1] K. Sasse in: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XII/1. Thieme, Stuttgart 1955, S. 212.

[2] L. Maier, Helv. Chim. Acta 49, 1249 (1966); zit. Lit.

[3] E. Lindner u. W.-P. Meier, J. Organometal. Chem. 67, 277 (1974).

[4] L. Maier, Top. Phosphorus Chem. 2, 43 (1965).

Konformationsänderung eines Cystinpeptids beim Übergang vom Kristall zur Lösung

Von Günther Jung, Michael Ottmad, Peter Hartter und Heinrich Lachmann[*]

Herrn Professor Eugen Müller zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei Untersuchungen zum chiroptischen Verhalten des Disulfidchromophors in Peptiden^[1] wurde ein zunächst überraschender Effekt beobachtet. Bei der wiederholten Aufnahme des CD-Spektrums des tert.-Butyloxycarbonyl-L-cysteinyl-glycyl-cysteindisulfid-methylesters (1) wurde eine Hypsochromie des längstwelligen negativen Cotton-Effekts und zugleich eine Elliptizitätsvergrößerung registriert; außerdem trat eine Hypsochromie des Disulfid-Cotton-Effekts bei 245 nm und eine Hyperchromie des Cotton-Effekts bei 225 nm auf (Abb. 1a). Da chemische Reaktionen ausgeschlossen werden konnten, liegt es nahe, diese zeitabhängigen Änderungen mit einer Kon-

formationsumwandlung beim Übergang vom Kristall zur Lösung in Verbindung zu bringen. Hierbei könnten eine Torsion der Disulfidgruppe sowie E/Z-Isomerisierungen der beiden Peptidbindungen im heterodetischen Ring und der Urethanbindung gleichzeitig oder nacheinander ablaufen. Um zu ent-

scheiden, ob die zeitliche Änderung des CD und der UV-Absorption (Abb. 1b) auf nur einen oder mehrere dieser Prozesse zurückzuführen ist, wurde eine kinetisch-spektroskopische Analyse durchgeführt^[2].

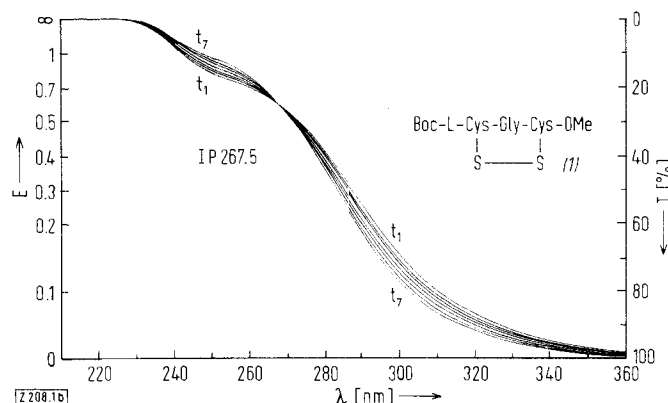
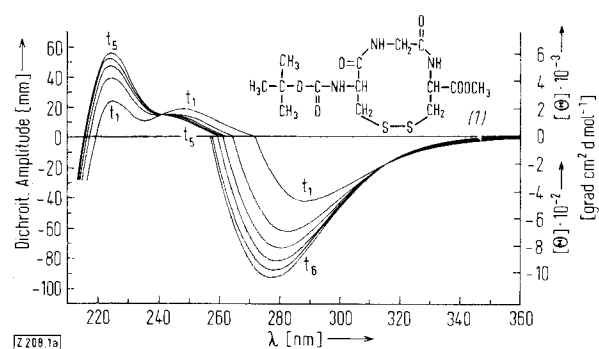


Abb. 1. a) Zeitabhängigkeit der CD-Spektren von (1) in 95% Äthanol. $c \approx 10^{-3}$ mol/l; 20°C; $d = 20$ mm ($\lambda > 260$ nm), $d = 2$ mm ($\lambda < 260$ nm); $t_i = 5, 30, 60, 100, 150, 230$ min nach Auflösen von (1); b) Zeitabhängigkeit der UV-Spektren von (1) in 95% Äthanol. $c \approx 10^{-3}$ mol/l; 20°C; $d = 20$ mm, $t_i = 5, 15, 35, 70, 120, 240, 500$ min nach Auflösen von (1).

Bereits das Auftreten eines isosbestischen Punktes in den UV-Spektren und zweier analoger Punkte konstanter Elliptizität in den CD-Spektren legt nahe, daß die gesamte Konformationsänderung spektroskopisch einheitlich verläuft. Mit Hilfe von Extinktions(E)-Diagrammen und Extinktionsdifferenzen(ED)-Diagrammen^[2] (Abb. 2) sowie von Elliptizitäts-Diagrammen (Abb. 3) kann dies geprüft werden. Entnimmt man aus den zeitabhängigen UV-Spektren (Abb. 1b) die Extinktionswerte $E_\lambda(t_i)$ bei einer bestimmten Wellenlänge und trägt diese gegen die analogen $E_\lambda(t_1)$ -Werte bei einer anderen Wellenlänge auf, so erhält man ein E-Diagramm. Bei geringen Änderungen, aber sehr unterschiedlichen Absolutwerten von E (wie in Abb. 1b) ist es günstiger, jeweils die Differenzen $\Delta E_\lambda = E_\lambda(t_i) - E_\lambda(t_1)$

[*] Prof. Dr. G. Jung [*] und Dr. M. Ottmad
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

Dr. P. Hartter
Physiologisch-chemisches Institut der Universität Tübingen

Dr. H. Lachmann
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Tübingen

[*] Korrespondenzautor.