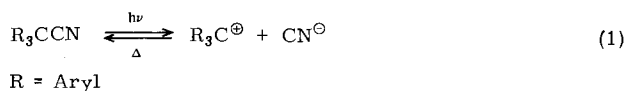
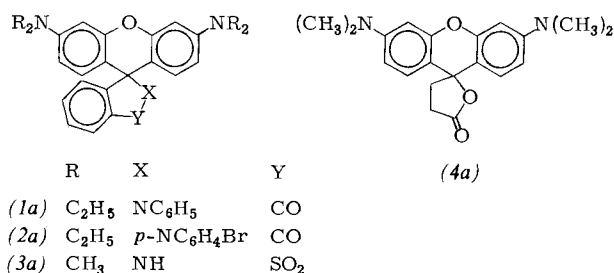


Die Triarylmethylcyanide („Leukonitrile“) zeigen zwar einen großen photochromen Effekt^[2], die photoinduzierte Reaktion ist aber nicht streng reversibel, da das Cyanid-Ion durch Lösungsmittel ersetzt werden kann.



Dieser entscheidende Nachteil ist bei Triarylmethanderivaten, deren Leukoform als Spiroverbindung vorliegt, aus geometrischen Gründen ausgeschlossen.

Blitzlichtphotolyse der farblosen Lösungen solcher Rhodaminderivate (1a) bis (4a)^[3] [(1a) in CH₃CN: λ_{\max} = 314 (log ϵ = 4.11), 274 (4.52), 239 (4.74) nm] in protonischen und aprotischen Lösungsmitteln zwischen 10 und 60°C zeigt einen Transienten mit einem Maximum bei λ = 558 nm für (1a) sowie (2a), 545 nm für (3a) und 542 nm für (4a).



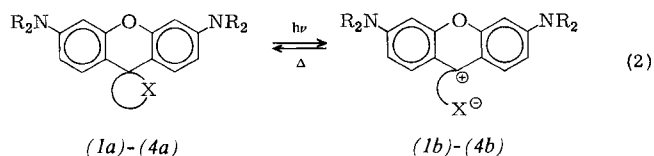
Das Absorptionsspektrum des Photoprodukts von (1a) ist mit dem des entsprechenden Zwitterions (1b), das man in saurer Lösung erhält, identisch.

Die Aktivierungsparameter (Tabelle 1) für die thermische Rückreaktion des Photoprodukts von (1a) sind denen des Malachitgrüns^[4] sehr ähnlich.

Tabelle 1. Kinetische Daten für die thermische Rückreaktion (1b) → (1a).

Lösungsmittel	$k_{25^\circ\text{C}}$ [s ⁻¹]	E^\ddagger [kcal·mol ⁻¹]	$\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\ddagger$ [kcal·mol ⁻¹]	$\Delta S_{25^\circ\text{C}}^\ddagger$ [cal·mol ⁻¹ K ⁻¹]
Ethanol	1.01	10.35	16.07	-21.16
Acetonitril	$2.33 \cdot 10^{-3}$	13.89	21.05	-25.97

Aus diesen Befunden schließen wir auf folgenden Reaktionsablauf:



Die Halbwertszeiten für die thermische Rückreaktion sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2. Halbwertszeiten für die thermische Rückreaktion (2).

Verbindung	Lösungsmittel	T [°C]	$\tau_{1/2}$ [s]
(1b)	Acetonitril	25	297
(1b)	Ethanol	25	0.067
(2b)	Acetonitril	29	317
(3b)	Acetonitril	25	1.7
(4b)	Ethanol	25	5.6

Die relative Quantenausbeute von (1a) → (1b) ist unabhängig von der Sauerstoffkonzentration, aber abhängig vom

Lösungsmittel: $\Phi_{\text{rel}} = 1.0$ (Dioxan), 0.88 (*n*-Butyronitril), 0.47 (Acetonitril) und 0.06 (Ethanol). Eine ähnliche Solvensabhängigkeit wird für die Fluoreszenzquantenausbeute von (1a) gefunden. Die Phosphoreszenzquantenausbeute ist dagegen unabhängig vom Lösungsmittel.

Wir schließen daraus, daß die Photoreaktion (2) aus dem Singulettzustand (S₁) erfolgt. Im S₁-Zustand ist die C–X-Bindung wesentlich schwächer als im S₀- und T₁-Zustand^[5].

Eingegangen am 10. Dezember 1976 [Z 625]

- [1] R. C. Bertelson in G. H. Brown: Techniques of Chemistry, Vol. III, Photochromism. Wiley-Interscience, New York 1971.
- [2] A. H. Sporer, Trans. Faraday Soc. 57, 983 (1961); M. L. Herz, J. Am. Chem. Soc. 97, 6777 (1975).
- [3] Farbwerke Hoechst AG, DRP 80153 (1893); S. Dutt, J. F. Thorpe, J. Chem. Soc. 125, 2524 (1924).
- [4] M. L. Herz, D. Feldman, E. M. Healy, J. Org. Chem. 41, 221 (1976).
- [5] G. Porter in S. Claesson: Fast Reactions and Primary Processes in Chemical Kinetics. Almqvist and Wiksell, Stockholm 1967.

Cyclodepsipeptid-Synthese durch Cyclooligomerisierung^[**]

Von Manfred Rothe und Wolfgang Kreiß^[*]

Gemeinsames Merkmal vieler biologisch aktiver Cyclodepsipeptide ist ihre periodische Struktur. Als Syntheseprinzip scheint hier die Cyclooligomerisierung des Grundbausteins^[1, 2] aussichtsreich, da die aufwendige Darstellung offenkettiger Vorstufen sich dann auf Untereinheiten beschränkt.

Wir untersuchten die lösungsmittelabhängige Bildung von Ringhomologen des Valinomycins. Zur Cyclooligomerisierung wendeten wir die Phosphitmethode^[3] an.

Als lineare Untereinheiten dienten die Valinomycin-Partialsequenzen H(Val-D-Hyv-D-Val-Lac)_nOH^[4], n = 1, 2, sowie die vollständige Sequenz mit n = 3. Die hohe Lipophilie dieser

Vorstufen gestattete neben dem üblichen Reaktionsmedium Diethylphosphit die Anwendung unpolarer Lösungsmittel. Für das Tetradepeptid (n = 1) war gelbchromatographisch Cyclooligomerisierung bis zum Heptamer (m = 7, 84 Ringatome) nachzuweisen. Das Octadepeptid (n = 2) lieferte neben cyclischem Monomer Di- und Trimerisierungsprodukt (m = 4 bzw. 6, 48 bzw. 72 Ringglieder), während das Dodecadepeptid (n = 3) ausschließlich cyclisches Monomer (Valinomycin, m = 3) ergab. Ein deutlicher Einfluß der Lösungsmittelpolarität zeigte sich in den Mengenverhältnissen der erhaltenen Ringhomologen (Tabelle 1).

Beide Partialsequenzen (n = 1, 2) ergaben im unpolaren Reaktionsmedium Toluol größere Anteile der makrocyclischen Oligomere. Besonders auffällig ist die starke Abnahme des intramolekularen Ringschlusses beim Tetradepeptid in Toluol. Als Ursachen können Kettenversteifung der linearen Monomere infolge höherer Solvatisierung sowie zunehmende

[*] Prof. Dr. M. Rothe, Dr. W. Kreiß
Lehrstuhl Organische Chemie II der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[**] Cyclische Peptide, 23. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt. – 22. Mitteilung: M. Rothe, D. Mühlhausen, Angew. Chem. 88, 338 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 307 (1976).

Assoziation diskutiert werden. Assoziatbildung in Toluol konnte durch Dampfdruckosmometrie für die linearen Octa-

Tabelle 1. Lösungsmittelabhängige Cyclooligomerenbildung. DEP = Diethylphosphit, Tol = Toluol.

n	Lösungsmittel	c [mol/l]	H(Val-D-Hyv-D-Val-Lac) _n OH	cyclo(Val-D-Hyv-D-Val-Lac) _m				
				Ausbeute [%]				
				m = 1	2	3	4	6
1	DEP	0.05		48	14	2	—	—
1	Tol	0.05		4	13	7	2	—
2	DEP	0.01		—	30	—	4	1
2	Tol	0.01		—	23	—	10	2
3	DEP	0.001		—	—	24	—	—
3	Tol	0.001		—	—	56	—	—

und Tetradepsipeptide nachgewiesen werden. Ein direkter Zusammenhang mit dem Auftreten cyclischer Oligomere war jedoch nicht zu beobachten.

Die erhaltenen Reihen an oligomeren Ringpeptiden lassen sich zwanglos als Resultat linearer Polykondensationen deuten, die konzentrationsabhängig sind. Die Cyclisierung ist hier als Konkurrenzreaktion zum Kettenwachstum anzusehen.

Unsere Versuche, die Aminoacylhydroxysäuren H-MeVal-D-Hyv-OH sowie H-D-Val-Hyv-OH zu höhermolekularen Vertretern der Enniatin-Reihe zu oligomerisieren, ergaben ausschließlich cyclische Monomere. Als Ursache ist die hohe Bildungstendenz der sechsgliedrigen Morpholindione anzusehen. Der in der Valinomycin-Reihe beobachtete günstige Einfluß unpolarer Lösungsmittel auf die Oligomerenbildung konnte hier wegen der geringen Löslichkeit der linearen Vorstufen nicht genutzt werden.

Als Beispiel der präparativen Leistungsfähigkeit von Cyclooligomerisierungen sei hier die erstmalige Darstellung des makrocyclischen dimeren Valinomycins (m = 6, 72 Ringatome, massenspektrometrisch bestimmtes Mol.-Gew. = 2223)^[5] genannt. Dieses Depsipeptid besitzt Bedeutung als Modellsubstanz bei Untersuchungen zur Ionenpermeabilität von Lipidmembranen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die freien, linearen Depsipeptide wurden unter den üblichen Bedingungen für Phosphitylcyclisierungen^[3, 21] umgesetzt. Die erhaltenen Reaktionslösungen wurden zur Trockene eingeeengt. Bei Anwendung von Diethylphosphit als Reaktionsmedium wurde der Rückstand in Dichlormethan gelöst und durch Extraktion mit NaHCO₃-Lösung von sauren Anteilen befreit. Beim Arbeiten in Toluol erhaltene Rohprodukte konnten ohne weitere Extraktionen gelchromatographisch getrennt werden. Als Trennsystem diente Sephadex LH 20/Methanol (Säule: 200 × 2.4 cm; EHTP_{Aceton} = 0.0205 cm).

Eingegangen am 8. Dezember 1976 [Z 622]

- [1] M. M. Shemyakin, E. I. Vinogradova, I. D. Ryabova, L. A. Fonina, Zh. Obshch. Khim. 36, 1391 (1966).
- [2] M. Rothe, W. Kreiß, Angew. Chem. 85, 1103 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 1012 (1973).
- [3] M. Rothe, I. Rothe, H. Brünig, K.-D. Schwenke, Angew. Chem. 71, 700 (1959).
- [4] Abkürzungen: Val = L-Valin, D-Val = D-Valin, Hyv = L-α-Hydroxyisovaleriansäure, D-Hyv = D-α-Hydroxyisovaleriansäure, Lac = L-Milchsäure, Me-Val = N-Methyl-L-valin.
- [5] Die Massenspektren wurden von Herrn Dr. I. Lüderwald, Organisch-Chemisches Institut der Universität Mainz, aufgenommen (Gerät: Varian Mat 711).

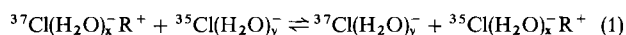
Bestimmung der Reaktionsenthalpie beim Ionenaustausch von Chlorisotopen^[**]

Von Klaus G. Heumann und Rainer Hoffmann^[*]

Vor kurzem haben wir über Chlor-Isotopieeffekte bei der Ionenaustausch-Chromatographie berichtet^[1]. Es ist uns nun gelungen, durch Messung der Temperaturabhängigkeit des Chlor-Isotopieeffekts erstmals thermodynamische Daten für ein Isotopenaustausch-Gleichgewicht von Anionen zu bestimmen. Ihre Kenntnis ist sowohl für das Verständnis von Isotopieeffekten von grundsätzlicher Bedeutung als auch eine wichtige Voraussetzung für chromatographische Verfahren zur möglichen chemischen Voranreicherung von Chlorisotopen.

Für die Experimente wurde eine mit stark basischem Anionenaustauscher AG1-X10 (NO₃⁻-Form, 200–400 mesh, Bio-Rad) gefüllte Säule (d = 1.5 cm, Füllhöhe 80 cm) verwendet. Es wurden jeweils 200 mg Chlorid natürlicher Isotopenzusammensetzung in Form von NaCl aufgetragen und mit 1 M NaNO₃-Lösung bei 0, 5, 7.5, 10, 15, 20, 30, 45 und 60°C eluiert (ca. 0.35 ml/min). Im fraktionsweise aufgefangenen Eluat wurde das Isotopenverhältnis ³⁵Cl/³⁷Cl durch Messung der negativen Thermionen in einem Massenspektrometer ermittelt.

Die Gleichgewichtskonstante K_c der Isotopenaustauschreaktion



[R⁺ = quaternäre Ammoniumgruppe des Anionenaustauschers]

kann nach einem von Glueckauf^[2] beschriebenen Verfahren bestimmt werden. Dabei wird die Zahl der Gleichgewichtsstufen in der Säule aus der Elutionskurve erhalten und der Isotopieeffekt ε einer Gleichgewichtsstufe (K_c = 1 + ε) aus der Abhängigkeit des gemessenen Isotopenverhältnisses von der eluierten Chloridmenge. Die Elutionskurve sollte einer Gaußverteilung entsprechen, was bei der Elution mit 1 M NaNO₃-Lösung erfüllt ist. Mit steigender Temperatur nimmt der K_c-Wert ab, so daß es sich bei der von links nach rechts verlaufenden Reaktion nach Gl. (1) um eine exotherme Reaktion handelt.

Trägt man den Logarithmus der K_c-Werte gegen die reziproke absolute Temperatur auf, so ist nach der van't Hoff'schen Reaktionsisobare aus der Steigung der Kurve die Reaktionsenthalpie bestimmbar.

Abbildung 1 zeigt, daß im untersuchten Temperaturbereich zwei um eine Zehnerpotenz verschiedene Reaktionsenthalpien, ΔH(0–10°C) = –1.3 und ΔH(20–60°C) = –0.13 cal/mol, gefunden werden. Berechnet man daraus Entropiewerte, so ergibt sich z. B. für 5°C ΔS = –4.1 · 10^{–3} cal/K · mol, für 30°C ΔS = –0.07 · 10^{–3} cal/K · mol.

Die unerwartete Änderung des ΔH-Werts zwischen 10°C und 20°C interpretieren wir mit einer Veränderung der Ionenstruktur bei den Reaktionspartnern. Wegen einer teilweisen Dehydratation der Ionen beim Eintritt von der Lösung in den Ionenaustauscher gilt für die Hydratationszahlen in Gl. (1) y > x. Da Ionenstrukturänderungen bei derartigen Systemen in Lösung bisher nicht beobachtet wurden, liegt es nahe, die Strukturänderung entweder auf die Cl[–]-Ionen am Austausch-

[*] Prof. Dr. K. G. Heumann, Dr. R. Hoffmann
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. K. H. Lieser, Technische Hochschule Darmstadt, danken wir für die Möglichkeit, massenspektrometrische Messungen an seinem Institut durchzuführen.