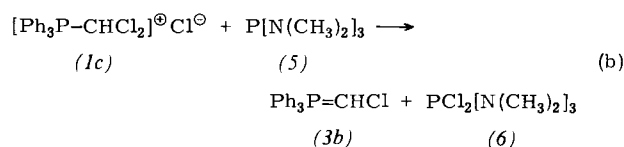
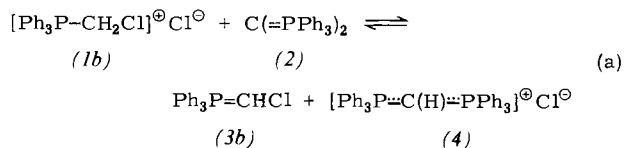
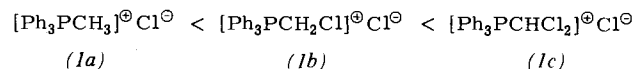


thylentriphenylphosphoran (3a) einzuordnende (Chlormethylen)triphenylphosphoran (3b) zu synthetisieren. Erste Anhaltspunkte für die Existenz dieses Ylids fanden wir bei der Dehydrochlorierung von (Chlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid (1b) mit Bis(triphenylphosphoranyliden)methan (2)^[2a], eine präparative Darstellung nach Gl. (a) gelang aber wegen der wenig unterschiedlichen Basizität der beiden Ylidsysteme nicht. Auch im Falle von (3c) erfolgreiche Dechlorierung von (Trichlormethyl)triphenylphosphoniumchlorid mit Tris(dimethylamino)phosphan (5) verlief bei der Übertragung auf (1c) entsprechend Gl. (b) nicht einheitlich, da neben Dechlorierung auch Dehydrochlorierung erfolgt, was die Isolierung eines reinen Produktes verhinderte.

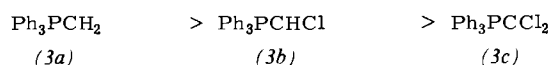


Die Isolierung von reinem (3b) ist uns jetzt durch systematische Anwendung des von Bestmann^[3] als Umylidierung bezeichneten Reaktionsprinzips gelungen, das auf der abgestuften Basizität der Ylidsysteme (3a-c) beruht. Betrachtet man die Phosphoniumsalze (1a-c) als Brønstedt-Säuren und die entsprechenden Alkylenphosphorane als Basen, so wird die Stärke der korrespondierenden Säure/Base-Paare von der Anzahl der H- und Cl-Atome am ylidischen C-Atom abhängen.

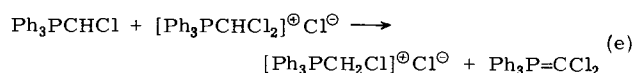
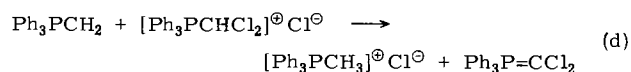
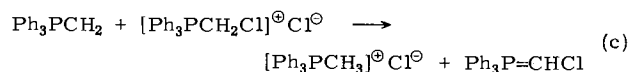
Acidität:



Basizität:



Durch den elektronenziehenden Effekt des Chlors erhöht sich die Acidität der Phosphoniumsalze von (1a) nach (1c), während vice versa die Basizität von (3c) nach (3a) zunimmt. Dank der beträchtlichen Unterschiede in der Basenstärke der Ylide (3a-c) verlaufen die „Umylidierungen“ nach Gl. (c) bis (e) leicht und so vollständig, daß sich das in der Ylidreihe noch fehlende Glied (3b) auf diesem Wege in reiner Form und guter Ausbeute isolieren läßt.



(Chlormethylen)triphenylphosphoran (3b):

13.8 g (0.05 mol) (3a)^[4] werden zu 21 g (0.06 mol) (1b) in 300 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gegeben. Nach 20 bis 30 min Rühren wird das nun in Lösung vorliegende Ylid vom ausgefallenen Salz (1a) und überschüssigem (1b) abfiltriert. Die beim Einengen der orangefarbenen Lösung sich zunächst abscheidenden Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet, weitere Fraktionen durch Umkristallisieren aus THF gereinigt. Ausbeute 10.9 g (70 %) analysenreine gelbe Substanz, Zers. 95 bis 98 °C. ³¹P-NMR: δ_(THF) = 14.3 ppm (85proz. H₃PO₄ ext.); ¹H-NMR: δ_(D₆-THF) = 2.64 ppm (Dublett, TMS int., J_{PC} = 24 Hz); ¹³C-NMR: δ_(C₆D₆) = 25.73 ppm (Dublett, TMS int., J_{PC} = 64.4 Hz).

Eingegangen am 10. Dezember 1976 [Z 624]

CAS-Registry-Nummern:

(1b): 5293-84-5 / (3a): 3487-44-3 / (3b): 29949-92-6.

[1] Vgl. M. Schlosser in: *Methodicum Chemicum*, Bd. VII, S. 530. Thieme, Stuttgart 1976.

[2] a) R. Appel, F. Knoll, H. Veltmann, *Angew. Chem.* 88, 340 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 315 (1976); b) R. Appel, H. Veltmann, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.

[3] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 77, 609 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 583 (1965); *Chem. Ber.* 95, 58 (1962).

[4] H. Schmidbaur, H. Stühler, W. Vomberger, *Chem. Ber.* 105, 1084 (1972).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Aspekte der Photochemie von Organoübergangsmetall-Verbindungen fassen E. A. Koerner von Gustorf, L. H. G. Leenders, I. Fischler und R. N. Perutz zusammen. Besprochen werden u. a. Methoden für die photochemische Erzeugung und Charakterisierung instabiler und kurzlebiger Zwischenstufen, Photosynthesen neuer Organometall-Verbindungen, photochemische Umwandlungen organischer Verbindungen an Metallen als Matrizen, mechanistische Untersuchungen mit den Methoden der Photochemie und die Anwendung von Photoreaktionen der Organometall-Verbindungen als Modelle für biologische Vorgänge. [Aspects of Organo-Transition-Metal Photo-

chemistry and Their Biological Implications. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 19, 65-183 (1976); 632 Zitate]

[Rd 929 -F]

Die Abhängigkeit der Translation von der 5'-terminalen Methylierung von m-RNA behandeln A. J. Shatkin, A. K. Banerjee, G. W. Both, Y. Furuichi und S. Muthukrishnan. Die m-RNAs von zahlreichen in Tieren lebenden Viren und von Eukaryonten besitzen methylierte 5'-Endgruppen. Nur methylierte m-RNA erlaubt eine Translation, unmethylierte ist wirkungslos. Sie läßt sich jedoch durch S-Adenosylmethionin und Weizenkeim-Extrakte methylieren und damit zur Translation befähigen. Diese Reaktion wird durch S-Adenosylhomocystein gehemmt. Die Bindung der m-RNA an Ribosomen hängt von der Methylierung ab. [Dependence of Translation on 5'-Terminal Methylation of m-RNA. *Fed. Proc.* 35, 2214-2217 (1976); 17 Zitate]

[Rd 925 -R]

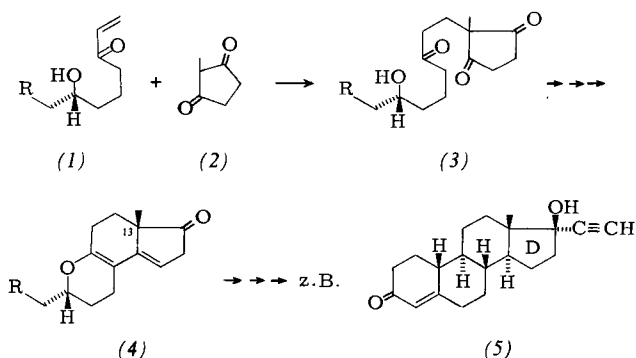
Mit dem Einfluß von Vitaminen auf den Arzneistoffwechsel befassen sich V. G. Zannoni und P. H. Sato. Man kommt immer mehr zu der Überzeugung, daß das Enzymsystem des Arzneistoffwechsels in den Lebermikrosomen von den Vitaminen Ascorbinsäure, Riboflavin und Tocopherol beeinflusst wird. Bei Ascorbinsäuremangel findet man weniger Cytochrom P-450, NADPH-Cytochrom-Reduktase und andere Enzymaktivitäten. Nach Zufuhr von Ascorbinsäure dauert es 3 bis 7 Tage, bis sich die ursprüngliche Enzymaktivität wieder eingestellt hat. Cytochrom P-450 läßt sich auch durch Zufuhr von δ -Aminolävulinsäure, einer Vorstufe in der Häm-Synthese, auf den normalen Stand bringen. Riboflavinmangel wirkt sich nur bei erwachsenen Tieren nach längerer Zeit aus; die Erholungszeit nach Gabe von Riboflavin beträgt 10 bis 15 Tage. Tocopherolmangel betrifft nur die *N*-Demethylase; ein Einfluß auf Cytochrom P-450 ist noch umstritten. [The Effect of Certain Vitamin Deficiencies on Hepatic Drug Metabolism. Fed. Proc. 35, 2464–2469 (1976); 36 Zitate]

[Rd 931 –R]

Von der Rolle des Häms bei der Regulation der Protein-Synthese in Erythroid-Zellen handelt ein Aufsatz von I. M. London, M. J. Clemens, R. S. Ranu, D. H. Levin, L. F. Cherbas und V. Ernst. Man weiß schon lange, daß Eisen-Ionen die Häm-Synthese fördern, indem sie nicht nur als Substrat, sondern auch als Cofaktor bei der Synthese von δ -Aminolävulinsäure dienen. Häm seinerseits hemmt seine eigene Synthese durch Rückkopplung, stimuliert aber die Synthese von Globin. Da diese Synthese in den kernlosen Reticulocyten stattfindet, muß die Stimulation auf der Ebene der Translation eingreifen. Die Globin-Synthese wird von einem hochmolekularen Protein inhibiert, das die Bindung von met-t-RNA_F an die 40S-Untereinheit der Ribosomen beeinträchtigt. [The Role of Hemin in the Regulation of Protein Synthesis in Erythroid Cells. Fed. Proc. 35, 2218–2222 (1976); 37 Zitate]

[Rd 926 –R]

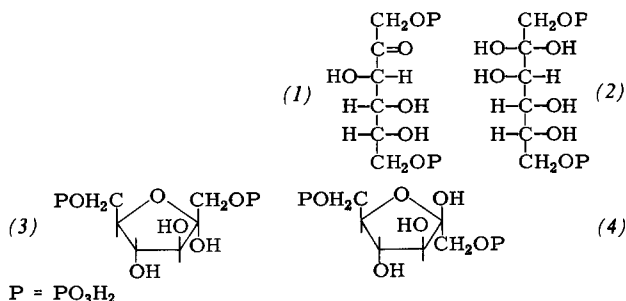
Mit der asymmetrischen Induktion bei der Totalsynthese von 19-Norsteroiden wie (5) befaßt sich N. Cohen. Bekanntlich entfaltet bei den meisten Steroiden nur ein Enantiomer die gewünschte biologische Wirkung; die aufwendigen klassischen Trennmethode sollen aber möglichst nicht herangezogen werden. Viele Synthesen für 19-Norsteroiden gehen von prochiralen Vorstufen des Ringes D aus, z.B. (2). Man setzt sie mit chiralen Verbindungen wie (1) um (die später in die Ringe



A und B umgewandelt werden) und gewinnt durch Ringschluß der Zwischenstufe (3) optisch aktive Produkte, die ganz [wie (4)] oder teilweise die erforderliche 13 β -Konfiguration haben. Außer dieser intramolekularen Induktion der Chiralität ist auch eine intermolekulare Variante (mit Aminosäuren) bekannt. [Asymmetric Induction in 19-Norsteroid Total Synthesis. Acc. Chem. Res. 9, 412–417 (1976); 38 Zitate]

[Rd 927 –L]

Die Struktur von Ketosen und ihren biologisch wichtigen Phosphatestern in Lösung bespricht G. R. Gray. Liegt beispielsweise D-Fructose-1,6-bisphosphat in der acyclischen Ketoform (1), als deren Hydrat (2), in der cyclischen α - (3) oder β -Furanoseform (4) oder auch in den entsprechenden Furanoseformen vor? Das Bisphosphat nimmt in Lösung zu 1.7 % (IR; 25°C)



Form (1), zu 18 % Form (3) und zu 80 % (beide ^{13}C -NMR, 30°C) Form (4) an. Derartige Ergebnisse interessieren im Zusammenhang mit der Frage, ob Enzyme alle oder nur spezielle Formen der Zucker verwenden können. [Solution Structures of the Keto Sugars and Their Biologically Important Phosphate Esters. Acc. Chem. Res. 9, 418–424 (1976); 26 Zitate]

[Rd 928 –L]

Über arzneistoff-verarbeitende Enzymsysteme aus Lebermikrosomen berichtet A. Y. H. Lu. Diese Enzymsysteme bestehen aus den Proteinkomponenten Cytochrom P-450 und NADPH-Cytochrom-c-Reduktase sowie einem Phospholipid. Cytochrom P-450 bindet Sauerstoff und Substrat, die Reduktase überträgt Elektronen von NADPH auf das Cytochrom. Der Elektronentransfer wird vom Phospholipid erleichtert. Man hat zahlreiche Cytochrome P-450 isoliert, die sich in ihren spektralen, katalytischen und immunologischen Eigenschaften sowie im Molekulargewicht unterscheiden. Auf dieser Vielfalt beruhen wahrscheinlich die Unterschiede im Arzneistoffwechsel, die man bei verschiedenen Spezies, Geweben, Geschlechtern, Altersstufen sowie unter verschiedenen Induktions- und Ernährungsbedingungen findet. [Liver Microsomal Drug Metabolizing Enzyme System: Functional Components and Their Properties. Fed. Proc. 35, 2460–2463 (1976); 56 Zitate]

[Rd 930 –R]

Der Einfluß von Nahrungslipiden auf arzneistoff-verarbeitende Enzyme bildet das Thema eines Aufsatzes von A. E. Wade und W. P. Norred. Ratten, die mit Maisöl ernährt werden, verarbeiten Hexobarbital, Anilin und Heptachlor schneller als Kontrolltiere. Vor allem ist die Aktivität von Cytochrom P-450 erhöht. Neben diesen quantitativen scheint es auch qualitative Veränderungen der Enzymsysteme durch die Nahrungslipide zu geben. [Effect of Dietary Lipid on Drug-Metabolizing Enzymes. Fed. Proc. 35, 2475–2479 (1976); 44 Zitate]

[Rd 932 –R]

Über die Beziehung zwischen Struktur und Aktivität bei Antagonisten des Renin-Angiotensin-Systems gibt G. R. Marshall eine Übersicht. Die Inhibition von Renin und vom renin-bildenden Enzym (einer Dipeptidyl-Carboxypeptidase) sowie die Unterdrückung der Renin-Rezeptor-Wechselwirkung werden unter mechanistischen Gesichtspunkten betrachtet. Außerdem werden Fragen diskutiert, die im Hinblick auf zukünftige Synthesepanungen von Inhibitoren interessieren. [Structure-Activity Relations of Antagonists of the Renin-Angiotensin System. Fed. Proc. 35, 2494–2501 (1976); 68 Zitate]

[Rd 933 –R]