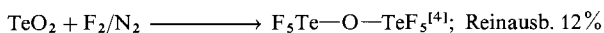
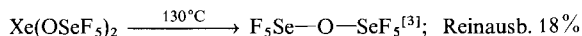
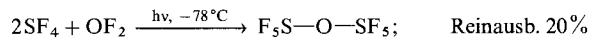


Chalkogen-d-Orbitalen^[2], hauptsächlich als (pd) σ -Bindung ($2e_g$ -Orbital in SF_6) und schwächer als (pd) π -Bindung ($1t_{2g}$ -Orbital). Der ältere Begriff „back donation“ ist insofern zutreffend, als die Benutzung von Schwefel-d-Orbitalen rechnerisch zu einer Verminderung der Bindungspolarität führt. Um eine d-Orbitalbeteiligung experimentell nachzuweisen, haben wir jetzt die homologen Chalkogenoxyfluoride F_5SOSF_5 , $F_5SeOSeF_5$ und $F_5TeOTeF_5$ nach modifizierten bekannten oder neuen Methoden hergestellt, sorgfältig gereinigt und strukturell durch Elektronenbeugung untersucht.



Alle drei Verbindungen sind außerordentlich stabil und haben bei Raumtemperatur einen relativ hohen Dampfdruck. Ergebnisse der Strukturuntersuchung zeigen Abbildung 1 und Tabelle 1.

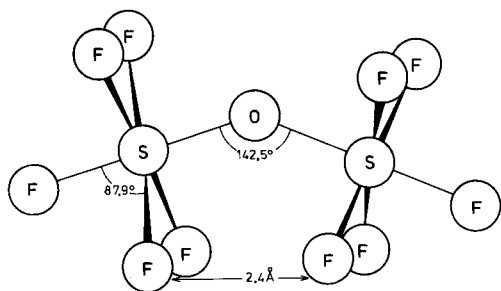


Abb. 1. Molekülstruktur von F_5SOSF_5 .

Tabelle 1. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Verbindungen $F_5X-O-XF_5$ [a].

	F_5SOSF_5	$F_5SeOSeF_5$	$F_5TeOTeF_5$	SF_6 [6]	SeF_6 [6]	TeF_6 [7]
X—O	1.586(11)	1.697(13)	1.832(12)			
X—F _m	1.560(4)	1.681(3)	1.816(4)	1.565	1.689	1.815(4)
X—F _e	1.558(8)	1.683(9)	1.820(10)			
X—F _a	1.572(34)	1.665(31)	1.799(47)			
* XOX	142.5(1.6)	142.4(1.9)	145.5(2.1)			
* F _a XF _e	87.9(0.9)	88.9(0.8)	89.8(0.9)			

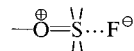
[a] m: im Mittel, e: äquatorial, a: axial.

Die Molekülgestalten weisen zwei Besonderheiten auf: a) Die Bindungswinkel am Sauerstoffatom sind mit 142,5, 142,4 sowie 145,5° auffallend konstant und groß. Nach allein sterischen Überlegungen sollte wegen der Behinderung von vier äquatorialen Fluoratomen der Winkel in der Schwefelverbindung am größten sein und zur Tellurverbindung hin abnehmen; tatsächlich nimmt er jedoch noch geringfügig zu. — b) Die beiden sich behindernden äquatorialen Fluoratompaare sind auf Deckung (eclipsed) angeordnet, obwohl schon geringfügige Verdrillung der XF_5 -Gruppen eine große sterische Entlastung bewirken würde. (Wegen der Bedeutsamkeit dieses Arguments wurden alle drei Moleküle genauestens auf mögliche Verdrillungswinkel untersucht.) Die sterische Belastung durch diese Konformation wird besonders daran deutlich, daß im Falle der Schwefelverbindung die betroffenen Fluoratome um 2,1° aus der perfekten oktaedrischen Anordnung weggedrängt werden (bei $F_5SeOSeF_5$ nur noch um 1,1°, bei $F_5TeOTeF_5$ um 0,2°).

Der große und praktisch konstante Bindungswinkel sowie die Konformation lassen bereits auf π -Doppelbindungsanteile zwischen Sauerstoff und den höheren Chalkogenen schließen. Die X—O-Bindungen sind kürzer als bekannte Einfachbin-

dungslängen und gleichen sich im Falle von $F_5TeOTeF_5$ der formalen Doppelbindung im gasförmigen TeO_2 (1,83 Å) an^[5]. Die XO-Doppelbindungsanteile werden am besten als (pd) π -Verstärkung charakterisiert, an der aus Symmetriegründen d-Orbitale des Typs d_{xy} , etc. teilnehmen — wie für SF_6 durch das $1t_{2g}$ -Orbital beschrieben. Man kann annehmen, daß eine solche (pd) π -Komponente auch in der Chalkogen-Fluor-Bindung von F_5XOXF_5 und XF_6 enthalten, dort aber experimentell nicht erfaßbar ist.

Wie der leicht erhöhte Bindungswinkel sowie die stärkste Bindungsverkürzung nahelegen, ist der (pd) π -Bindungsanteil bei der Tellurverbindung am größten. Der Beschreibung als (pd) π -Bindung kann man nur ausweichen, wenn man partielle Chalkogen-Sauerstoff-Doppelbindungen auf Kosten der Chalkogen-Fluor-Bindungen nach Art einer Hyperkonjugation einbezieht:



Da aber die hierfür erforderliche Schwächung der Chalkogen-Fluor-Bindungen gegenüber den entsprechenden Hexafluoriden nicht beobachtet wird (vgl. Tabelle 1), scheidet diese Alternative aus. Ionische Bindungsanteile des Typs $^{\ominus}O-S^{\oplus}$ (Schoemaker-Stevenson-Beziehung) ermöglichen ebenfalls keine befriedigende Erklärung der Bindungseigenschaften, da der Elektronegativitätsunterschied nicht sehr groß ist.

Eingegangen am 3. Oktober,
in veränderter Form am 20. Oktober 1977 [Z 873]

- [1] D. P. Craig, E. A. Magnussen, Discuss. Faraday Soc. 26, 116 (1958);
D. W. J. Cruickshank, B. C. Webster, D. F. Mayers, J. Chem. Phys. 40, 3733 (1964).

- [2] N. Rösch, V. H. Smith Jr., M. H. Whangbo, J. Am. Chem. Soc. 96, 5984 (1974).
[3] K. Seppelt, Chem. Ber. 106, 157 (1973).
[4] R. Campbell, P. L. Robinson, J. Chem. Soc. 1956, 3454.
[5] E. Z. Zazorin, J. M. Zharskii, G. F. Pinaev, V. N. Kupreev, V. P. Spiridonov, Zh. Strukt. Khim. 15, 699 (1974).
[6] V. C. Ewing, L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 59, 1241 (1963).
[7] G. Gunderson, K. Hedberg in Landolt-Börnstein II, 7, S. 77. Springer-Verlag, Berlin 1976.

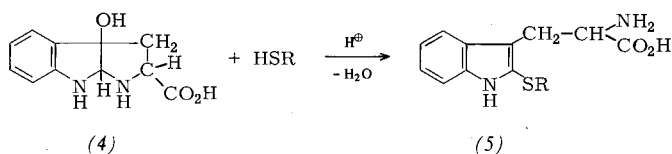
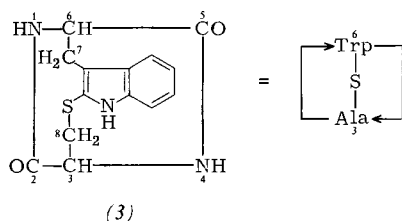
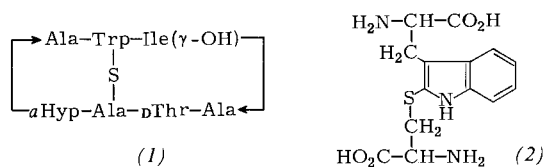
L,L-3,6-[Methanthio(2,3-indolo)methano]piperazin-2,5-dion, das kleinste Phallotoxin-Modellpeptid

Von Theodor Wieland, Christian Birr und Giancarlo Zanotti^[*]

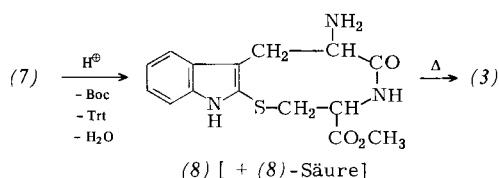
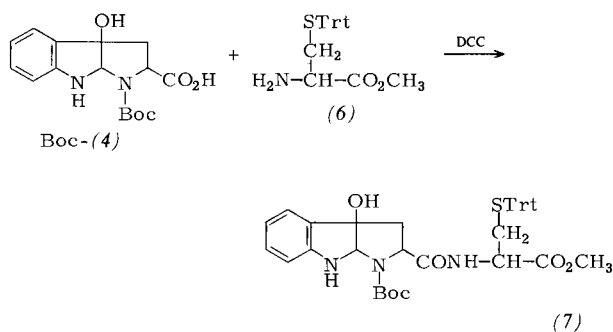
Die Phallotoxine [z. B. Phalloin (1)], bicyclische Heptapeptide aus dem grünen Knollenblätterpilz (*Amanita phalloides*)^[1], enthalten als charakteristisches Strukturelement eine

- [*] Prof. Dr. Th. Wieland, Priv.-Doz. Dr. Ch. Birr, Dr. G. Zanotti
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Naturstoff-Chemie
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

Thioetherbrücke, die die Mercaptogruppe eines ursprünglichen Cysteins mit der 2-Position einer Tryptophanseitenkette verknüpft. Die dadurch charakterisierte Doppelaminosäure *S*-(2-Tryptophanyl)cystein (2) wurde Tryptathionin genannt^[2].



Das intramolekulare doppelte cyclische Peptid von (2), ein Piperazindion (3), ist als Anfangsglied einer Reihe der Phallotoxine von Interesse. Zur Synthese dieses „Miniphallotoxins“ stützten wir uns auf Befunde von *Savage* und *Fontana*^[3], wonach die aus L-Tryptophan durch Oxidation mit Peressigsäure erhaltene^[4] 3a-Hydroxy-1,2,3,3a,8,8a-hexahydropyrrolo[2,3-*b*]indol-2-carbonsäure (4), hier als Hpi bezeichnet, sich in Gegenwart von Säuren mit Thiolen, darunter auch Cystein^[3], in guten Ausbeuten zu 2^{ind}-Thioethern (5) des Tryptophans umsetzt. Da wir dieses Reaktionsprinzip für die Synthese bicyclischer Peptide des Typs (1) nutzen wollten, sollte am kleinsten peptidischen Modell (7) geprüft werden, ob die durch Protonierung induzierte Thioetherbildung auch zum cyclischen Produkt (8) führt.



Um das diastereomere „Prolinderivat“ (4)^[4] als Acylkomponente einer Dipeptidsynthese mit L-(*S*-Trityl)cysteinmethyl-

ester (6) verwenden zu können, wurde es am Pyrrolidinstickstoff durch *tert*-Butyloxycarbonylierung geschützt und so (als Boc-(4)) mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) an (6) gekuppelt. Der Dipeptidester (7) wurde durch 50proz. Trifluoressigsäure von den *S*- und *N*-Schutzgruppen befreit, wobei gleichzeitig der cyclische Thioether (8) entstand. Da der Methyl ester (8) jedoch partiell hydrolysiert wird (zur (8)-Säure), mußte dieser Anteil nachträglich (unter intermediärem Boc-Schutz der primären Aminofunktion) mit Diazomethan in (8) rückverwandelt werden. Aus dem neungliedrigen Monocyclus (8) bildete sich durch Erhitzen in *sec*-Butylalkohol/Toluol das bicyclische Piperazindion (3). Dieses einfachste Phallotoxin-Analogon wurde durch Elementaranalyse, UV- und Massenspektroskopie identifiziert; es ist ungiftig und zeigt keine Affinität zu F-Aktin^[5].

Arbeitsvorschriften

***N*^{pyr}-Boc-Hpi [Boc-(4)]:** Die Suspension von 11.5 g (0.054 mol) kristallisiertem Hpi^[4] in 50 ml Dioxan/Wasser (1:1) wird unter pH-Statkontrolle durch 0.5 N Natronlauge bei pH 9.5 bis 10 mit 21.45 g (0.15 mol) Boc-azid bei Raumtemperatur 3 h gerührt. Nach Abziehen des Dioxans wird die wäßrige Lösung einmal mit Ether gewaschen und nach Ansäuern mit Citronensäure auf pH 3 mehrmals mit Ethylacetat extrahiert. Nach 2maligem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Na₂SO₄ wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Ethylacetat umkristallisiert: Ausbeute 14.0 g (81 %); Fp = 180°C, [α]_D = +170° (c = 1, Methanol).

Boc-Hpi-Cys(Trt)OMe (7): Die Lösung von 5.8 g (19.1 mmol) Boc-(4) in 120 ml Ethylacetat wird zusammen mit der Lösung von 7.2 g (19.1 mmol) (6)^[6] in 400 ml Dichlormethan bei 0°C unter Zugabe von 3.93 g (19.1 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 50 ml Dioxan 1 h, dann 4 h bei 20°C gerührt. Nach Abfiltrieren des Dicyclohexylharnstoffs wird je zweimal mit 50proz. Citronensäure, 0.5 N Hydrogencarbonat und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der nichtkristalline Eindampfrückstand beträgt 13.4 g (≈ 100 %). Eine durch präparative Dünnschichtchromatographie (Ether/Benzin (65°C) 8:2) gereinigte Probe zeigt [α]_D = +71° (c = 0.6, Methanol).

Cyclosulfid (8) und (8)-Säure: Die Lösung von 13 g (19 mmol) (7) in 260 ml 50proz. Trifluoressigsäure wird 48 h bei 20°C aufbewahrt, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mehrmals mit Ether digeriert und mit Methanol an Sephadex LH-20 chromatographiert. Als UV-absorbierende Substanz erscheint zuerst (8) (360 mg), direkt anschließend (8)-Säure (760 mg), ε₂₉₀ = 10370 (in Methanol). Zur Veresterung der Säure werden zunächst 500 mg (1.63 mmol) in 20 ml Dioxan/Wasser (1:1) am Autotritator bei pH 10 wie oben mit 466 mg (3.26 mmol) Boc-azid in das Boc-Derivat der primären Aminogruppe verwandelt, das bei der Aufarbeitung analog (4) beim Ansäuern ausfällt. Es wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. 330 mg der Boc-(8)-Säure werden in Ether mit Diazomethan methyliert, der nach dem Abdampfen erhaltene Methyl ester wird durch 20 min Aufbewahren in wasserfreier Trifluoressigsäure in (8) umgewandelt. Man isoliert 250 mg (100 %).

Piperazindion (3): 250 mg (8) werden in 20 ml einer 2:1-Mischung von *sec*-Butylalkohol und Toluol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle (84 mg) werden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus dem 2:1-Lösungsmittelgemisch umkristallisiert: 36 mg (3), Zers. > 290°C, [α]_D = +429° (c = 0.1, Methanol). MS (Dr. H. J. Förster, Ingelheim): m/e = 287. ε₂₉₀ = 10470 (Methanol). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt alle erwarteten Protonensignale; im ¹³C-NMR-Spektrum erscheinen die Signale (TMS als Standard) für C-3 oder C-6 bei 53.38 oder 54.07, für C-2

oder C-5 bei 166.85 oder 170.91, für C-7 bei 44.39 und für C-8 bei 28.11 (Dr. K. H. Pook, W. Pryss, Ingelheim).

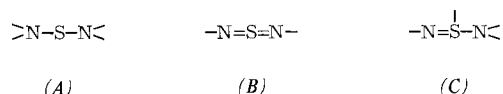
Eingegangen am 24. Oktober 1977 [Z 874]

- [1] Th. Wieland, O. Wieland in S. Kadis, A. Ciegler, S. J. Ayl: Microbial Toxins, Vol. 8. Academic Press, New York 1972, S. 249.
 [2] Th. Wieland, K. Freter, E. Gross, Justus Liebig's Ann. Chem. 626, 154 (1959).
 [3] W. E. Savage, A. Fontana, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 600.
 [4] W. E. Savage, Aust. J. Chem. 1975, 3375.
 [5] Th. Wieland, J. X. de Vries, A. Schäfer, H. Faulstich, FEBS Lett. 54, 73 (1975).
 [6] L. Zervas, J. Photaki, J. Am. Chem. Soc. 84, 3887 (1962).

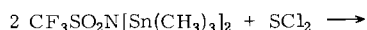
Ein Alkylschwefelimidamid (Methansulfonimidin) – Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und Bindungslänge^[**]

Von Herbert W. Roesky, Manfred Diehl, Hartmut Fuess und Jan Willem Bats^[*]

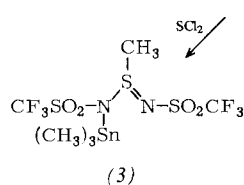
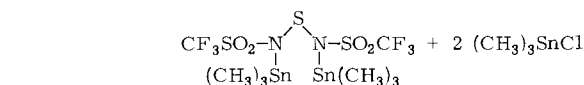
Die Reaktion von Schwefeldichlorid mit stickstoffhaltigen Organometallverbindungen ist eine bekannte Methode zur Synthese von Schwefeldiamiden (A) und Schwefeldiimiden (B)^[1a]. Jedoch sind unseres Wissens auf diese Weise bisher keine Schwefelderivate des Typs (C) dargestellt worden^[1b].



Wir haben jetzt gefunden, daß *N,N*-Bis(trimethylstannyl)trifluormethansulfonamid^[2] (1) mit Schwefeldichlorid beim Molverhältnis 1:1 zum Schwefeldiamid (2) reagiert. Mit einem Überschuß von SCl_2 entsteht aus (2) das Methylschwefelimidamid (3). Die Schwefelalkylierung unter Spaltung einer R_3Sn -Gruppe wurde hierbei erstmals beobachtet.



(1)



Das weiße kristalline Produkt (3) ließ sich anhand von Elementaranalyse, Massenspektrum, ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren nicht eindeutig charakterisieren (die Struktur eines *N*-Methylderivats vom Typ (A) konnte nicht ausgeschlossen werden).

Die Röntgen-Strukturanalyse ergab neben dem Strukturbe-
weis darüber hinausgehende Informationen. Zum einen ist

die herkömmliche Formulierung mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen, wie sie in (3) demonstriert wird, ungeeignet, die Bindungsverhältnisse zu beschreiben. Es besteht offensichtlich eine Korrelation zwischen den Bindungslängen und den Koordinationszahlen (KZ) der beteiligten Atome (vgl. Abb. 1).

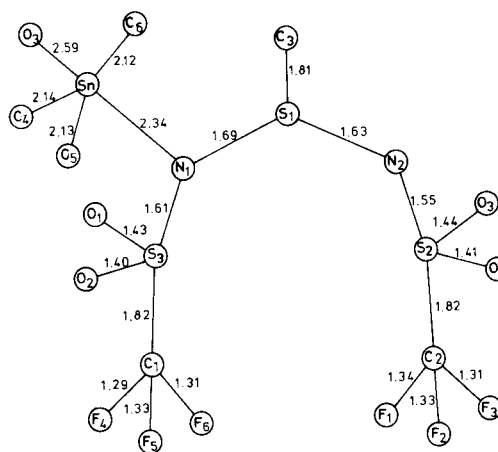
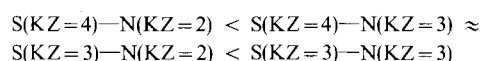


Abb. 1. Molekülstruktur und Numerierung der Atome von (3); Atomabstände in Å.

Beim kürzesten SN-Abstand ($\text{S2}-\text{N2}$: 155 pm) hat Schwefel die Koordinationszahl 4 und Stickstoff die Koordinationszahl 2. Folgerichtig führt die KZ-Erhöhung am N1-Atom zur Verlängerung des Abstandes $\text{S3}-\text{N1}$ auf 161 pm. Analoges gilt für das Schwefelatom S1 mit KZ=3. $\text{S1}-\text{N2}$ ist kürzer als $\text{S1}-\text{N1}$. Nach bisher vorliegenden Strukturuntersuchungen an Sulfilimin und Sulfamaten^[3] könnte diese Beobachtung für Schwefel der Koordinationszahlen 4 und 3 Allgemeingültigkeit haben, so daß sich folgende Reihe mit steigenden Bindungslängen ergibt:



Zum anderen nimmt das Zinnatom im Kristall eine trigonal-bipyramidale Konfiguration^[4] mit den drei Methylgruppen, dem N1-Atom und dem O3-Atom eines benachbarten Moleküls als nächsten Nachbarn an^[5].

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 4.77 g (0.01 mol) (1) in 30 ml CH_2Cl_2 tropft man langsam unter Rühren eine Lösung von 1.03 g (0.01 mol) SCl_2 in 20 ml CH_2Cl_2 . Die rote Farbe von SCl_2 verschwindet, und es entsteht eine klare Lösung. Als Zwischenprodukt fällt (2) aus, das bei weiterer Zugabe von SCl_2 reagiert. Es entsteht abermals eine klare Lösung. Am Ende der Reaktion (ca. 3 h) fällt (3) aus; Umkristallisation aus CH_2Cl_2 ergibt farblose Nadeln, $\text{Fp}=132-134^\circ\text{C}$. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Absublimieren von $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ bei 40°C im Ölpumpenvakuum erhält man als Rückstand die Hauptmenge des Produktes; Ausbeute 0.5 g. – IR (Nujol, cm^{-1}): 1380 st, 1340 st, 1335 m, 1242 st, 1235 st, 1225 st, 1216 st, 1205 st, 1194 st, 1152 st, 1038 m, 1005 w, 981 m, 917 st, 795 m, 770 m, 767 w, 738 w. – MS (70 eV): m/e (rel. Int.)=506 M^+ (1), 491 $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ (59), 165 $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ (100). – ^{19}F -NMR: $\delta = -77.8$ (s). – ^1H -NMR: $\delta(\text{CH}_3)_3\text{Sn} = -0.96$ (s), $\delta(\text{CH}_3) = -2.9$ (s).

Eingegangen am 17. November 1977 [Z 877]

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. M. Diehl
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. Dr. H. Fuess, Dr. J. W. Bats
Institut für Kristallographie der Universität
Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt am Main 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt.