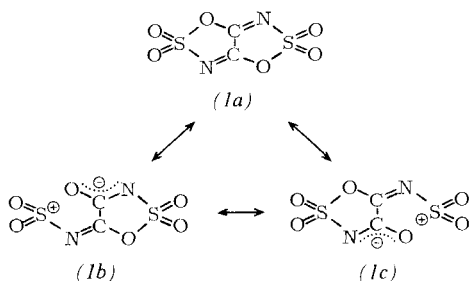


- [2] F. Micheel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 347 (1930).
 [3] Vgl. z. B. W. Roth, W. Pigman, Methods Carbohydr. Chem. 2, 405 (1963).
 [4] Die 2,3-Anhydro-Derivate (1), (4) und (5) dürften die $\text{SO}_3(\text{D})$ -Sofakonformation bevorzugen und sind daher so gezeichnet; vgl. J. Thiem, J. Schwentner, E. Schüttelpelz, J. Kopf, Chem. Ber., im Druck.
 [5] H. Paulsen, V. Sinnwell, Chem. Ber. 111, 879 (1978).
 [6] A. Fürst, P. A. Plattner, 12th Int. Congr. Pure Appl. Chem., New York 1951, Abstr. Papers, S. 409.
 [7] M. Sharma, R. K. Brown, Can. J. Chem. 44, 2825 (1966).
 [8] J. Thiem, J. Schwentner, Chem. Ber., im Druck.
 [9] F. Kaiser, E. Haack, H. Spingler, Naturwissenschaften 46, 447 (1959).

Formale „criss-cross“-Cycloaddition von Schwefeltrioxid an Dicyan^[**]

Von Herbert W. Roesky, Nurul Amin, Graalf Remmers, Alfred Gieren, Uwe Riemann und Bernhard Dederer^[*]

Dicyan setzt sich mit Schwefeltrioxid im Molverhältnis 1:2 zu einer Verbindung um, die als (Bis-)Addukt einer Lewis-Säure und einer Lewis-Base formuliert wurde^[1]. Ihre extreme Hydrolyseempfindlichkeit ist jedoch mit den Eigenschaften der bekannten SO_3 -Addukte von Lewis-Basen unvereinbar^[2]. Wie die Röntgen-Strukturanalyse jetzt ergab, handelt es sich bei dieser Verbindung um 1,2,3-Oxathiazolo[4,5-d][1,2,3]oxathiazol-2,2,5,5-tetraoxid (1), das Produkt einer formalen „criss-cross“-Cycloaddition (1,3; 2,4-Cycloaddition)^[3]. Der Reaktionsmechanismus ist allerdings noch ungeklärt. Weder von SO_3 noch von $(\text{CN})_2$ kennt man bisher „criss-cross“-Cycloadditionen. Bei der Bildung von (1) wird die SO_3 -Komponente regiospezifisch eingebaut. Auch bei einem Überschuß an Dicyan ließ sich kein Monoaddukt isolieren.



(1) kristallisiert monoklin, Raumgruppe $A2/a$, mit $a = 11.928(3)$, $b = 6.818(2)$, $c = 7.824(2)$ Å, $\gamma = 96.37(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{Phe}} = 2.228 \text{ g cm}^{-3}$. Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens AED) wurden mit Mo K_α -Strahlung 1968 unabhängige Reflexe vermessen ($\theta_{\text{max}} = 40^\circ$, $0/2\theta$ -Abtastung, 5-Wert-Messung) und davon 219 als unbeobachtet ($I \leq 2\sigma_I$) eingestuft. Patterson- sowie Fourier-Synthesen und Verfeinerung (vollständige Matrix) führten zum R-Wert 0.049. Das

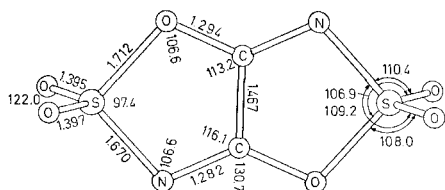


Abb. 1. Molekülstruktur von 1,2,3-Oxathiazolo[4,5-d][1,2,3]oxathiazol-2,2,5,5-tetraoxid (1) im Kristall. Standardabweichungen für Bindungslängen 0.002–0.003 Å und für Bindungswinkel 0.1–0.2°.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. N. Amin, Dr. G. Remmers
 Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
 Dr. habil. A. Gieren, U. Riemann, Dr. B. Dederer
 Max-Planck-Institut für Biochemie, Abt. Strukturforschung I
 Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG unterstützt.

Molekül ist zentrosymmetrisch (Abb. 1) und weicht im Kristall nur unwesentlich (vor allem bezüglich der exocyclischen Sauerstoffatome) von einer höheren $2/m$ -Symmetrie ab. Sein bicyclisches Gerüst ist eben.

Die Verbindung (1) weist ungewöhnliche Bindungslängen auf: Die S—O-Bindung im Ring ist mit 1.71 Å extrem lang, während die exocyclischen S=O-Bindungen auf 1.39 Å verkürzt sind. Dieser Befund legt eine Beschreibung durch bondno bond“-Resonanz [(1a) \leftrightarrow (1b), (1c)] nahe, wobei die Grenzformeln (1b) und (1c) auch die kurze C—O-Bindung (1.29 Å) verständlich erscheinen lassen.

Arbeitsvorschrift

0.1 mol Dicyan werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei Eiskühlung in 0.15 mol flüssiges Schwefeltrioxid eingeleitet. Sobald die Flüssigkeit gallertartig erstarrt ist, wird das überschüssige SO_3 abgezogen. Durch Sublimation im Vakuum erhält man farblose Kristalle von (1); Ausbeute 80%. IR: $\nu(\text{CN})$ und/oder $\nu(\text{CO})$ 1690, 1670 cm^{-1} . MS (70 eV): $m/e = 106$ (100%) $M_r/2$, 80 SO_3 , 64 SO_2 , 48 SO , 42 NCO .

Eingegangen am 21. Dezember 1978,
 ergänzt am 4. Januar 1979 [Z 159]

- [1] H. A. Lehmann, L. Riesel, K. Hoehne, E. Maier, Z. Anorg. Allg. Chem. 310, 298 (1961).
 [2] A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin, O. Petersen, Z. Anorg. Allg. Chem. 440, 119 (1978).
 [3] K. Burger, W. Thenn, R. Rau, H. Schickaneder, A. Gieren, Chem. Ber. 108, 1460 (1975); vgl. auch T. Wagner-Jauregg, Synthesis 1976, 349.

Molekülstruktur von Phe²-TRH, einem Analogon des Thyreotropin-freisetzenden Hormons

Von John J. Stezowski, Claus Bürvenich und Wolfgang Voelter^[*]

Röntgen-Strukturanalysen des Thyreotropin-freisetzenden Hormons (Thyreotropin-„Releasing“-Hormon, TRH) und analoger Verbindungen waren bisher aus Mangel an brauchbaren Kristallen nicht möglich. Wir fanden jetzt, daß Phe²-TRH Kristalle bildet. Phe²-TRH ist ein Analogon mit relativ hoher biologischer Aktivität^[1] und antidepressiver Wirkung^[2].

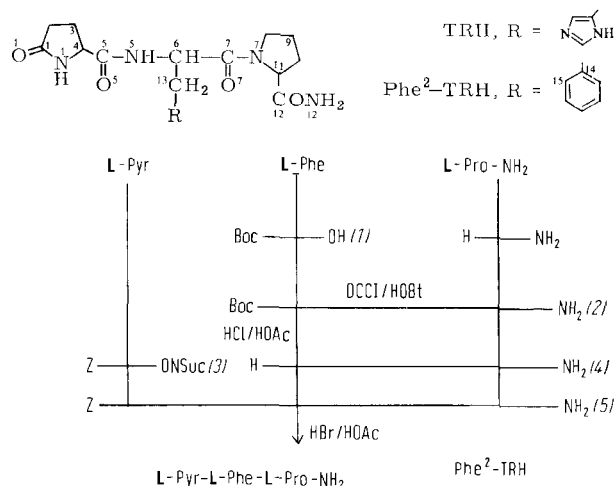


Abb. 1. Schema für die Synthese von Phe²-TRH. Pyr = pGlu = Pyroglutamyl.

[*] Dr. J. J. Stezowski
 Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität
 Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80
 Prof. Dr. W. Voelter, Dipl.-Chem. C. Bürvenich
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Abbildung 1 zeigt die Strategie zur Synthese von Phe²-TRH. Kristalle wurden durch langsames Verdampfen wäßriger Lösungen oder von 2-Propanollösungen erhalten; Raumgruppe P₂₁2₁2₁, 4 Moleküle Phe²-TRH·H₂O pro Einheitszelle, Zellkonstanten^[3a] bei 120 K: *a* = 14.831(4), *b* = 11.440(2), *c* = 11.448(2) Å. Das ursprüngliche Kristallstrukturmodell^[3b] wurde mit einem Hochauflösungsdatensatz (*T* ≈ 120 K) bis *R* = 0.044 (3162 beobachtete Reflexe) verfeinert.

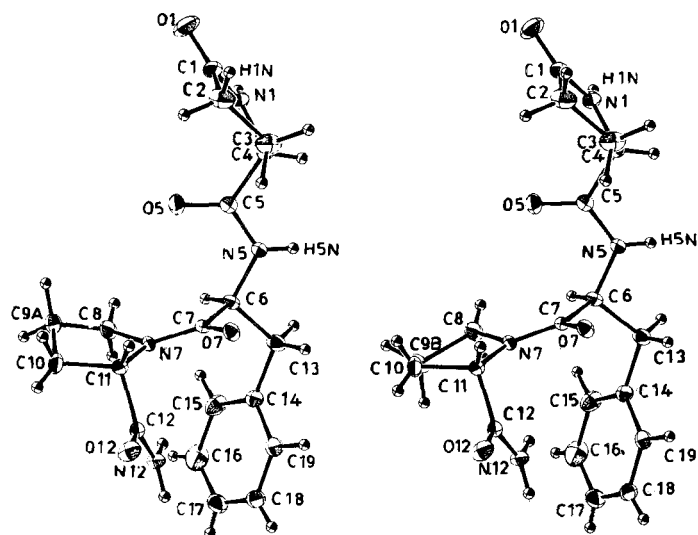


Abb. 2. Molekülstruktur von Phe²-TRH. Die beiden Konformationen des Prolinrings unterscheiden sich durch die Anordnung von C(9). Der Rest des Moleküls ist stereoskopisch dargestellt. Diederwinkel: N(1)C(4)C(5)N(5) = 143.8°, N(5)C(6)C(7)N(7) = 132.1°, N(5)C(6)C(13)C(14) = 178.8°, C(6)C(13)C(14)C(15) = 62.5°, N(7)C(11)C(12)N(12) = -24.3°.

Abbildung 2 zeigt die Molekülstruktur von Phe²-TRH. Der Prolinring liegt im Kristall in zwei Konformationen vor. Beide Peptidbindungen sind *trans*-orientiert. Phe²-TRH bindet im Kristall intermolekular ein Molekül Wasser. Das Wassermolekül ist mit je einem Proton an O(1) eines Peptidmoleküls und an O(5) eines anderen Peptidmoleküls gebunden; sein Sauerstoffatom hat jedoch keine Acceptorfunktion. H(1N) und H(5N) sind über Wasserstoffbrücken an O(12) des nächsten Moleküls gebunden. O(7) ist durch eine Wasserstoffbrücke mit H(12N,1) verknüpft; H(12N,2) bildet im Kristall keine Wasserstoffbrücken.

Arbeitsvorschrift

Folgende geschützte Aminosäuren und Peptide wurden nach Literaturangaben synthetisiert: (1) (siehe Abb. 1)^[4], Boc-L-Pro^[4], Boc-L-Pro-NH₂^[5], L-Pro-NH₂·HCl^[6], Z-L-Glu^[7a], Z-L-Glutaminsäureanhydrid^[7b], Z-L-Pyr·DCHA^[7c], (3)^[7d].

L-Phe-L-Pro-NH₂ (4): 30 g (2) werden 30 min mit 250 ml 1.2 N HCl/HOAc bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend zieht man im Rotationsverdampfer das Lösungsmittel ab, extrahiert mehrmals mit Methanol, engt ein und kristallisiert das Öl aus Methanol/Ether; Ausbeute 22.08 g (89 %) (4); Fp: ab 60°C Zersetzung; [*α*]_D = -10.95° (*c* = 1.13/HOAc).

Z-L-Pyr-L-Phe-L-Pro-NH₂ (5): 5 g (3) werden mit 4.36 g (4), HCl und 1.75 ml *N*-Ethylmorpholin 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Man engt zur Trockne ein, nimmt in Essigester auf, wäscht mehrmals mit NaHCO₃ und Wasser, trocknet mit Na₂SO₄ und kristallisiert aus wasserfreiem Ether; Ausbeute 3.41 g (48 %) (5); Fp: ab 70°C Zersetzung; [*α*]_D = -68.88° (*c* = 1, MeOH).

Phe²-TRH^[8]: 3 g (5) werden 5 min mit HBr/Eisessig gerührt, das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mehrmals mit Methanol gewaschen. Anschließend wird zur

Trockne eingengt, das Produkt in Wasser aufgenommen und mit Ionenaustauscher versetzt. Nach Filtration wird erneut eingengt, über eine Sephadex-G10-Säule getrennt und lyophilisiert. Ausbeute 1.78 g (81 %) Phe²-TRH; Fp = 180–183°C; [*α*]_D = -43.2° (*c* = 1, MeOH).

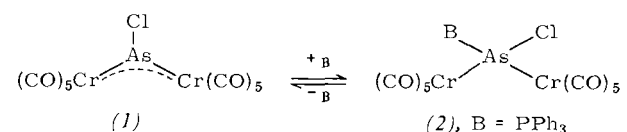
Eingegangen am 15. Dezember 1978 [Z 160]

- [1] Siehe z. B. D. Gupta, W. Voelter: Hypothalamic Hormones – Structure, Synthesis and Biological Activity. Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [2] W. Voelter, K. Zech, K. Klemm, G. Ludwig, H.-G. Menge, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] a) J. M. Stewart, P. A. Machin, C. Dickinson, H. Ammon, H. Heck, H. Flack: The XRAY System, Version of 1976. Tech. Rep. TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, MD; b) P. Main, L. Lessinger, M. M. Woolfson, G. Germain, J. P. Declercq: Multan 77, A Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. University of York 1977.
- [4] E. Schnabel, Justus Liebig's Ann. Chem. 702, 188 (1967).
- [5] K. Zech, Dissertation, Universität Tübingen 1973; S. Fuchs, Dissertation, Universität Tübingen 1975.
- [6] R. H. Chambers, F. H. Carpenter, J. Am. Chem. Soc. 77, 1522 (1955); D. Hammer, J. P. Greenstein, J. Biol. Chem. 193, 81 (1951).
- [7] a) S. Goldschmidt, C. Jutz, Chem. Ber. 86, 1116 (1953); b) W. J. LeQuesne, G. T. Young, J. Chem. Soc. 1950, 1954, 1959; c) H. Gibian, E. Klieger, Justus Liebig's Ann. Chem. 640, 145 (1961); d) P. Kurath, A. M. Thomas, Helv. Chim. Acta 56, 1656 (1972).
- [8] E. Pietrzik, Dissertation, Universität Tübingen 1977.

Stabilisierung eines Arsandiylphosphorans^[**]

Von Joachim von Seyerl und Gottfried Huttner^[*]

Arsiniden-Komplexe^[1] enthalten ein koordinativ ungesättigtes Nitren-homologes Arsanfragment als Brückenligand zwischen zwei Übergangsmetallzentren. Das Elektronendefizit am trigonal-planar koordinierten Arsenatom wird zwar durch Rückbindung seitens der Metallatome vermindert – dennoch vermögen Lewis-Basen dort anzugreifen:

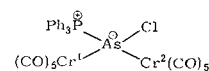


UV: 16840 cm⁻¹ (*ε* = 14000)

UV: 26180 cm⁻¹ (*ε* = 6300)

B = R₃N, R₃P, R₃As, R₂O, R₂CO

Das Gleichgewicht der Adduktbildung ist für Triphenylphosphan als Base (B) auch bei 20°C ganz nach rechts verschoben, für schwache Nucleophile wie Ether oder Ketone ist die Anlagerung an (1) leicht umkehrbar, so daß die Addukte bei Raumtemperatur nicht isoliert werden können. Am Beispiel des Triphenylphosphan-Addukts sicherte eine Einkristallstrukturbestimmung^[2] den Bau der Additionsverbindungen (2) und beweist somit erstmals die Existenz eines Arsandiylphosphoran-Liganden.



Abstände [pm]	Winkel [°]
As—Cr ¹ 246.6(2)	P—As—Cl 89.2(1)
As—Cr ² 249.9(2)	P—As—Cr ¹ 109.9(1)
As—P 240.1(2)	P—As—Cr ² 113.1(1)
As—Cl 225.6(2)	Cr ¹ —As—Cr ² 126.9(1)
Cr—C _{ax} 185.5(1)	Cl—As—Cr ¹ 102.9(1)
Cr—C _{eq} 190.7(1)	Cl—As—Cr ² 107.3(1)
P—C _{Ph} 180.5(1)	C—P—C 105.8–108.7(4)
	C—P—As 108.7–113.3(3)

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. J. von Seyerl
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.