

ren Faktoren abhängen: 1. Von der An- oder Abwesenheit kovalent gebundener Arylreste. – 2. Von Veränderungen der Mikroumgebung des Metallaggregats; Größe und Stabilität der Cluster werden zum Teil durch die Dimensionen und die Zahl der Arylreste der „solvatisierenden“ Hohlräume bestimmt. – 3. Von sterischen Wechselwirkungen zwischen immobilisierten Metallaggregaten, dem polymeren Träger und dem diffundierenden Teilchen (Metallatom, kovalent gebundener Arylrest oder Aggregationsstelle); die diffusionsbedingten Zusammenstöße hängen von der Mikrodynamik des Polymers ab, die eine Funktion der Temperatur und des Vernetzungsgrades ist. – 4. Von Diffusionsfaktoren, die die Geschwindigkeit bestimmen, mit der Metallatome in das Polymer eindringen (um zur Clusterbildung beizutragen oder durch kolloidale Abscheidung „verloren“ zu gehen); auch die Clusteraggregation ist diffusionskontrolliert. – 5. Von Strukturänderungen der Metallaggregate oder der Polymere als Folge der Vernetzung der Makromoleküle; diese Änderungen bestimmen Zahl und Größenverteilung der Cluster und damit die maximal mögliche Beladung des Polymers mit Metallatomen (bei noch größerer Beladung tritt vorwiegend Kolloidbildung ein).

Die Bis(aren)metallkomplexe sind sowohl als „vernetzende“ und/oder kettenverlängernde Agentien als auch als Keime für die Clusterbildung zu betrachten. Die Aggregate sind teilweise durch die Ether-Sauerstoffatome des Oligomer- oder Polymergerüsts „solvatisiert“. Reine Kronenether- oder Kryptand-artige Ligand-M_n-Wechselwirkung (ohne Beteiligung der Arylsubstituenten) ist in diesen Systemen unwahrscheinlich.

Eingegangen am 8. Februar 1982 [Z 127]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1255–1264

- [1] C. G. Francis, H. X. Huber, G. A. Ozin, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 219; *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6250; G. A. Ozin, C. G. Francis, *J. Mol. Struct.* 59 (1980) 55; *J. Macromol. Sci. Chem. A* 16 (1981) 167.
- [2] M. P. Andrews, G. A. Ozin, C. G. Francis, Vortrag, ACS Meeting (Petroleum Chemistry Division), Las Vegas 1980.
- [3] G. A. Ozin, C. G. Francis, H. X. Huber, M. P. Andrews, L. F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2453.
- [4] G. A. Ozin, M. P. Andrews, C. G. Francis, *Inorg. Synth.*, im Druck.
- [5] G. A. Ozin, M. P. Andrews, *Angew. Chem.* 94 (1982) 219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 212.

Konstitution der Desferriform der Albomycine δ_1 , δ_2 und ϵ^{**}

Von Günter Benz*, Theo Schröder, Jürgen Kurz,
Christian Wünsche, Wolfgang Karl, Gerd Steffens,
Jörg Pfitzner und Delf Schmidt

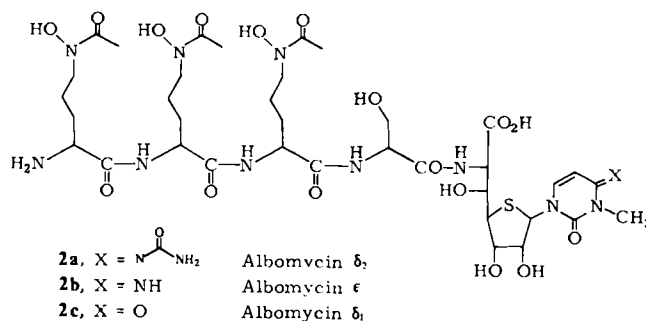
Professor Herbert Grunewald zum 60. Geburtstag gewidmet

Aus dem Stamm *Streptomyces spec.* WS 116 (DSM 1692) wurden drei schwefelhaltige Antibiotica isoliert, die in allen physikalisch-chemischen Eigenschaften mit den von

Maehr et al.^[2] isolierten Albomycinen δ_1 , δ_2 und ϵ übereinstimmen.

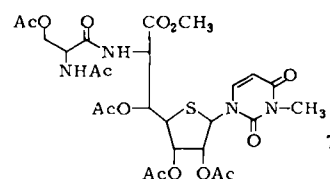
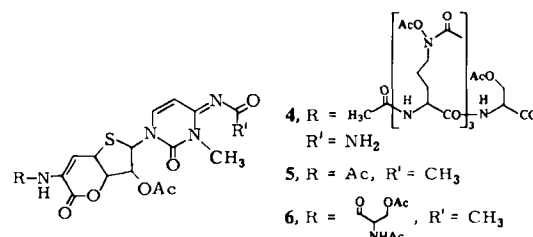
Die 1965 publizierte Konstitution^[5] (Ferriform) für das Albomycin δ_2 wurde später angezweifelt^[2,6].

Nach unseren spektroskopischen Untersuchungen (CD, UV, MS, ^1H -, ^{13}C -NMR) hat Albomycin δ_2 die Konstitution **2a**. Durch milde basische Hydrolyse (pH = 8–9, 90 °C, 2 h) entstehen aus **2a** die Albomycine ϵ und δ_1 , denen aufgrund ihrer UV-Spektren die Konstitution **2b** bzw. **2c** zukommt.



Folgendes spricht für die revidierten Konstitutionen **2a–2c**:

- 1) Das Verhältnis Ornithin : Serin beträgt nach der Moore-Stein-Analyse 3 : 1^[2]; die Sequenz des offenkettigen Peptids wurde durch Edman-Abbau bestimmt.
- 2) Die N⁴-Substitution im Pyrimidinteil von Albomycin δ_2 kann durch Vergleich der UV- [(0.1 N HCl) λ_{max} = 304 nm] und ^{13}C -NMR-Spektren mit denen von N⁴-Carbamoyl-1,3-dimethylcytosin wahrscheinlich gemacht werden: beide Verbindungen zeigen die gleiche langwellige UV-Absorption und ein ^{13}C -NMR-Signal bei δ = 168, das dem Harnstoffcarbonyl-C-Atom zugeordnet wird.



- 3) Die Konstitution des Nucleosidteils beweisen das Peracetat des Albomycins δ_2 , **4**, und die Derivate **5–7**, deren Konstitution durch UV-, ^1H -NMR- und MS-Spektren sowie bei **4–6** durch ^{13}C -NMR-Spektren gesichert ist. Aus den ^1H -NMR-Spektren kann die Furanoseform abgeleitet werden. Die 4'-Thiofuranosepartialstruktur ergibt sich aus dem Vergleich des Massenspektrums von **5** (Fragment m/z 223, Hochauflösung $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$; Base + C_2HS)^[10] und des ^{13}C -NMR-Spektrums von **4** mit den entsprechenden Spektren von 4'-Thiocytidin^[11]. Die Verknüpfung Nucleosid-Peptid wird durch die serinhaltigen Nucleoside **6** und **7** bewiesen.

[*] Dr. G. Benz, Dr. T. Schröder, Dr. J. Kurz, Dr. C. Wünsche, Dr. W. Karl, Dr. J. Pfitzner, Dr. D. Schmidt
Chemisch-wissenschaftliches Labor Pharma der Bayer AG
Postfach 101709, D-5600 Wuppertal 1

Dr. G. Steffens
Abteilung Physiologische Chemie der Technischen Hochschule
Melatener Straße 211, D-5100 Aachen

[**] Prof. H. Paulsen (Universität Hamburg) danken wir für Diskussionsbeiträge, Dr. U. Rapp (Finnigan MAT, Bremen) für FAB-Messungen und Prof. Whistler (West Lafayette, IN, USA) für eine Probe des α,β -Anomerengemisches von 4'-Thiocytidin.

Massenspektren des Gesamtmoleküls werden nur mit der Fast-Atom-Bombardment(FAB)-Technik^[12] erhalten, wobei die $(M+H)^+$ -Massenlinien von Albomycin δ_2 (m/z 993) und δ_1 (m/z 951) die vorgeschlagenen Konstitutionen **2a** bzw. **2c** bestätigen.

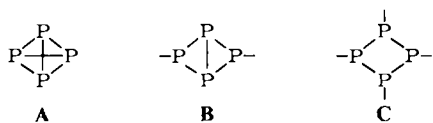
Eingegangen am 31. März 1981,
in veränderter Fassung am 16. April 1982 [Z 839]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1322–1335

- [2] H. Maehr, R. G. Pitcher, *J. Antibiotics* 24 (1971) 830.
[5] J. Turkova, O. Mikes, F. Šorm, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 30 (1965) 118.
[6] H. Maehr, *Pure Appl. Chem.* 28 (1971) 603.
[10] J. G. Liehr, D. L. von Minden, S. E. Hattox, J. A. McCloskey, *Biomed. Mass Spectrom.* 1 (1974) 281.
[11] N. Ototani, R. L. Whistler, *J. Med. Chem.* 17 (1974) 535.
[12] M. Barber, R. S. Bordoli, R. D. Sedgwick, A. N. Tyler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 325.

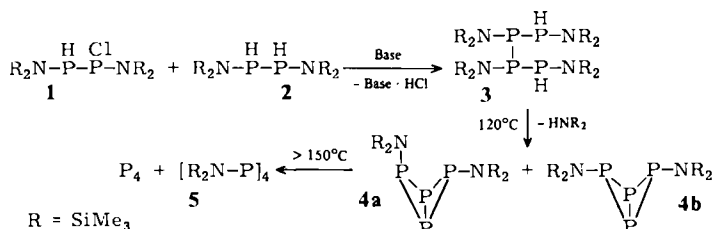
Das erste Tetraphospha-bicyclobutan**

Von Edgar Niecke*, Reinhold Rüger und Bernt Krebs

Das in der Reihe der Phosphor-Homocyclen A–C bisher unbekannte Bicyclobutan-Analogon **B** ist für mechanistische Vorstellungen über viele Reaktionen des elementaren Phosphors von großer Bedeutung^[1].



Ausgehend von den Diaminodiphosphanen **1** und **2**^[2a] ist uns nun durch PP-Verknüpfung zum Tetraphosphan **3** und anschließende cyclisierende Amineliminierung die erste Synthese des Tetraphosphabicyclobutan-Systems **4a, b** gelungen.



4a, b sind pyrophore, thermisch bemerkenswert stabile Verbindungen, von denen **4b** durch Kristallisation aus dem Isomerengemisch rein erhältlich ist. Seine Zusammensetzung wird durch korrekte Elementaranalyse und das Massenspektrum (Feldionisation, $M^+ = 444.1$) gesichert.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4a, b** (30proz. in CD_2Cl_2 , H_3PO_4 ext.) zeigt die Resonanzabsorptionen für die Brückenkopf-atome erwartungsgemäß bei sehr hohem

Feld [$\delta = -222.5$ (**4a**), -287.3 (**4b**)]. Das Linienmuster für die um 200 ppm tieffeldverschobenen Signale der peripheren Phosphoratome beweist für **4a** die *cis,trans*-Form ($\delta = -19.7$, -43.4 , $^1J_{\text{PP}} = \mp 242$, ∓ 255 Hz, $^2J_{\text{PP}} = \pm 31.5$ Hz) und ist für **4b** ($\delta = -79.1$, $^1J_{\text{PP}} = 225$ Hz) in Einklang mit einer C_{2v} -Symmetrie^[3] des Moleküls, wobei Modellbetrachtungen für die sterisch begünstigte *trans,trans*-Anordnung der Liganden sprechen. Diese konnte durch eine vollständige Röntgen-Strukturanalyse bewiesen werden (Fig. 1).

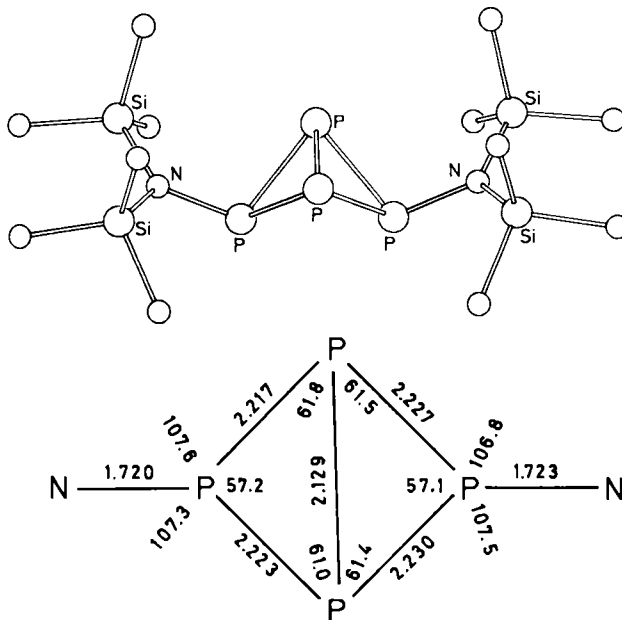


Fig. 1. Oben: Molekülstruktur von **4b** im Kristall; unten: wichtigste Bindungslängen und -winkel ($\sigma < 0.005$ Å bzw. 0.04°). **4b** kristallisiert monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, $a = 11.872(2)$, $b = 18.058(3)$, $c = 12.259(2)$ Å, $\beta = 105.34(2)^\circ$, $\rho_x = 1.17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 4$ (gemessen bei -115°C). Die Kristallstruktur wurde nach direkten Methoden (MULTAN) aus 2933 Einkristall-Diffraktometerdaten ermittelt und bis zu $R = 0.065$ verfeinert.

Die P–P-Bindungslängen der peripheren Phosphoratome entsprechen mit 2.22–2.23 Å einer „normalen“ Einfachbindung. Überraschend ist jedoch die extrem kurze Brückenkopfbindung, die mit 2.13 Å (P_4 : 2.21 Å) einen erheblichen Doppelbindungsanteil anzeigt. Nach Berechnungen^[2b] resultiert diese „ π -Bindung“ aus einem effektiven Ladungstransfer der äquatorial angeordneten Bis(trimethylsilyl)aminogruppen (Winkel zwischen den Normalen auf den Ebenen Si_2N und NPPN : 92°) in die zentrale PP-Bindung. Bemerkenswert ist ebenfalls der transannuläre PP-Abstand von nur 2.81 Å (Faltungswinkel 95.2°).

Die für das Tetraphosphabicyclobutan-System **B** zu erwartende Instabilität gegenüber einem Zerfall in **A** und **C** zeigt sich in der oberhalb 150°C ablaufenden Fragmentierung in Phosphor und **5**^[2a].

Arbeitsvorschrift

Unter Inertgas werden 0.05 mol **1**, 0.05 mol **2** und 20 mL Chinolin 24 h bei $60^\circ\text{C}/10$ Torr gerührt. Mit 100 mL *n*-Pentan werden im wesentlichen **3**^[4] sowie unumgesetztes **2** extrahiert. Durch Vakuum-Kurzwegpyrolyse nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man bei $130\text{--}155^\circ\text{C}/0.5$ Torr 8 g Rohprodukt (**4a, b**) als rotes, hochviskoses Öl, das noch ca. 5% **2**, **5** und P_4 enthält. Durch Umkristallisation aus wenig *n*-Pentan läßt sich **4b** ($2.5 \text{ g} \pm 11\%$), elfenbeinfarbene Nadeln, rein gewinnen.

Eingegangen am 10. März 1982 [Z 152]

[*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. R. Rüger
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 86 40, D-4800 Bielefeld 1
Prof. Dr. B. Krebs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

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