

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<sub>n</sub>-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<sub>1</sub>, δ<sub>2</sub> und ε\*\*

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

Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

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

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

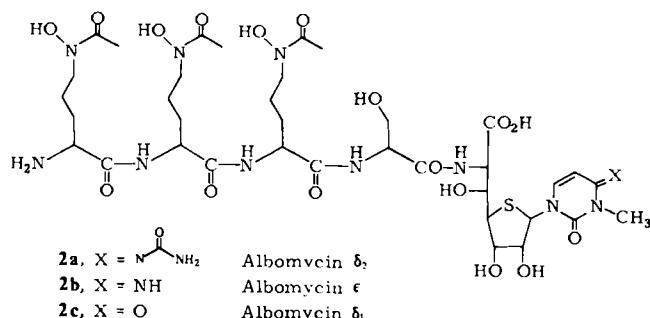
Dr. G. Steffens  
Abteilung Physiologische Chemie der Technischen Hochschule  
Melatener Straße 211, D-5100 Aachen

\*\* 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.

*Maehr et al.*<sup>[2]</sup> isolierten Albomycinen δ<sub>1</sub>, δ<sub>2</sub> und ε übereinstimmen.

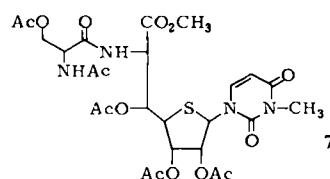
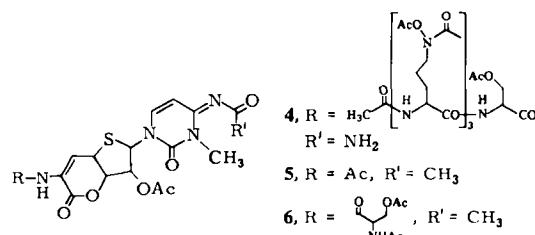
Die 1965 publizierte Konstitution<sup>[5]</sup> (Ferriform) für das Albomycin δ<sub>2</sub> wurde später angezweifelt<sup>[2,6]</sup>.

Nach unseren spektroskopischen Untersuchungen (CD, UV, MS, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR) hat Albomycin δ<sub>2</sub> die Konstitution **2a**. Durch milde basische Hydrolyse (pH = 8–9, 90 °C, 2 h) entstehen aus **2a** die Albomycine ε und δ<sub>1</sub>, 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<sup>[2]</sup>; die Sequenz des offenkettigen Peptids wurde durch Edman-Abbau bestimmt.
- 2) Die N<sup>4</sup>-Substitution im Pyrimidinteil von Albomycin δ<sub>2</sub> kann durch Vergleich der UV- [(0.1 N HCl)  $\lambda_{\text{max}} = 304$  nm] und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mit denen von N<sup>4</sup>-Carbamoyl-1,3-dimethylcytosin wahrscheinlich gemacht werden: beide Verbindungen zeigen die gleiche langwellige UV-Absorption und ein <sup>13</sup>C-NMR-Signal bei δ = 168, das dem Harnstoffcarbonyl-C-Atom zugeordnet wird.



- 3) Die Konstitution des Nucleosidteils beweisen das Peracetat des Albomycins δ<sub>2</sub>, **4**, und die Derivate **5**–**7**, deren Konstitution durch UV-, <sup>1</sup>H-NMR- und MS-Spektren sowie bei **4**–**6** durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektren gesichert ist. Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren kann die Furanoseform abgeleitet werden. Die 4'-Thiouranosepartialstruktur ergibt sich aus dem Vergleich des Massenspektrums von **5** (Fragment  $m/z$  223, Hochauflösung  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ; Base +  $\text{C}_2\text{HS}$ )<sup>[10]</sup> und des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums von **4** mit den entsprechenden Spektren von 4'-Thiocytidin<sup>[11]</sup>. Die Verknüpfung Nucleosid-Peptid wird durch die sechsringhaltigen Nucleoside **6** und **7** bewiesen.

Massenspektren des Gesamt moleküls werden nur mit der Fast-Atom-Bombardment(FAB)-Technik<sup>[12]</sup> erhalten, wobei die  $(M + H)^{\oplus}$ -Massenlinien von Albomycin  $\delta_2$  ( $m/z$  993) und  $\delta_1$  ( $m/z$  951) die vorgeschlagenen Konstitutionen **2a** bzw. **2c** bestätigen.

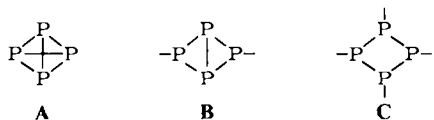
Eingegangen am 31. März 1981,  
in veränderter Fassung am 16. April 1982 [Z 839]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1322–1335

- [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. Hatton, 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.

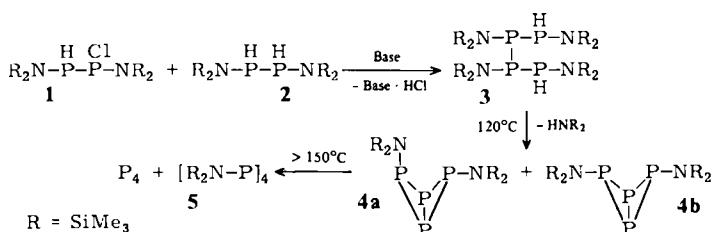
## Das erste Tetraphosphabicyclobutan\*\*

Von Edgar Niecke\*, Reinhold Rüger und Bernt Krebs

Das in der Reihe der Phosphor-Homocyclen **A–C** bisher unbekannte Bicyclobutan-Analogen **B** ist für mechanistische Vorstellungen über viele Reaktionen des elementaren Phosphors von großer Bedeutung<sup>[11]</sup>.



Ausgehend von den Diaminodiphosphanen **1** und **2**<sup>[2a]</sup> ist uns nun durch PP-Verknüpfung zum Tetraphosphoran **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  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) zeigt die Resonanzabsorptionen für die Brückenkopfatome 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 ( $\delta = -19.7$ ,  $-43.4$ ,  ${}^1J_{\text{PP}} = \pm 242$ ,  $\mp 255$  Hz,  ${}^2J_{\text{PP}} = \pm 31.5$  Hz) und ist für **4b** ( $\delta = -79.1$ ,  ${}^1J_{\text{PP}} = 225$  Hz) in Einklang mit einer  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie<sup>[3]</sup> 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).

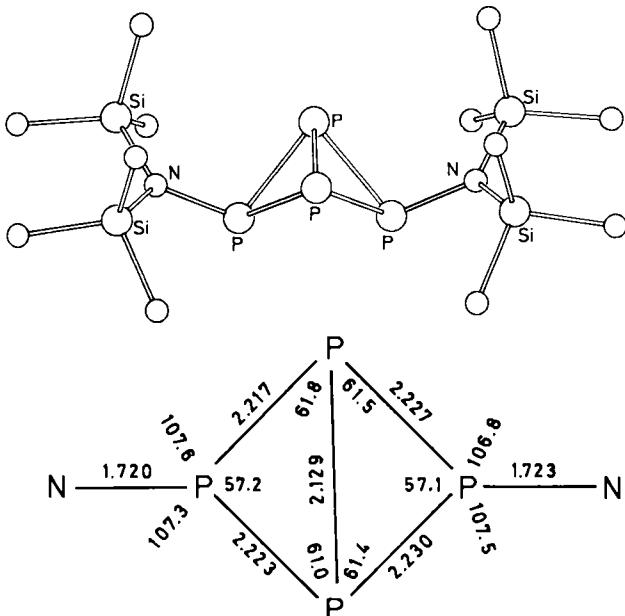


Fig. 1. Oben: Molekülstruktur von **4b** im Kristall; unten: wichtigste Bindungslängen und -winkel ( $\sigma < 0.005$  Å bzw.  $0.04^\circ$ ). **4b** kristallisiert monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 11.872(2)$ ,  $b = 18.058(3)$ ,  $c = 12.259(2)$  Å,  $\beta = 105.34(2)^\circ$ ,  $\rho_s = 1.17$  g · cm $^{-3}$ ,  $Z = 4$  (gemessen bei  $-115^\circ\text{C}$ ). 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“ Einachsbinding. Überraschend ist jedoch die extrem kurze Brückenkopfbinding, die mit 2.13 Å ( $\text{P}_4$ : 2.21 Å) einen erheblichen Doppelbindungsanteil anzeigt. Nach Berechnungen<sup>[2b]</sup> resultiert diese „π-Bindung“ aus einem effektiven Ladungstransfer der äquatorial angeordneten Bis(trimethylsilyl)aminogruppen (Winkel zwischen den Normalen auf den Ebenen  $\text{Si}_2\text{N}$  und NPPN:  $92^\circ$ ) in die zentrale PP-Bindung. Bemerkenswert ist ebenfalls der transanulare PP-Abstand von nur 2.81 Å (Faltungswinkel  $95.2^\circ$ ).

Die für das Tetraphosphabicyclobutan-System **B** zu erwartende Instabilität gegenüber einem Zerfall in **A** und **C** zeigt sich in der oberhalb  $150^\circ\text{C}$  ablaufenden Fragmentierung in Phosphor und **5**<sup>[2a]</sup>.

## 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**<sup>[4]</sup> sowie unumgesetztes **2** extrahiert. Durch Vakuum-Kurzwegpyrolyse nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man bei  $130$ – $155^\circ\text{C}/0.5$  Torr 8 g Rohprodukt (**4a, b**) als rotes, hochviskoses Öl, das noch ca. 5% **2**, **5** und  $\text{P}_4$  enthält. Durch Umkristallisation aus wenig *n*-Pentan lässt sich **4b** (2.5 g  $\geq 11\%$ ), elfenbeinfarbene Nadeln, rein gewinnen.

Eingegangen am 10. März 1982 [Z 152]

[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. R. Rüger  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, 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.