

Über Trifluorphosphinkomplexe von Nickel, Kobalt und Eisen

Th. Kruck, K. Baur, W. Lang und A. Prasch, München

Tetrakis(trifluorphosphin)-nickel, $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, kann sowohl aus metallischem Nickel als auch aus Nickel(II)-jodid bei Gegenwart von Kupferpulver unter PF_3 -Druck dargestellt werden. Die koordinativ gebundenen PF_3 -Gruppen lassen sich durch Triphenylphosphin, Triphenylphosphit oder Kohlenoxyd substituieren. Die Reaktionen führen entsprechend dem abgestuften Donator-Acceptor-Verhältnis dieser Substituenten zu $\text{Ni}(\text{PF}_3)_{4-n}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_n$ ($n = 1$ und 2), $\text{Ni}(\text{PF}_3)[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_3$ und zum Nickelcarbonyl. Die langwellige Verschiebung der P–F-Valenzfrequenzen phosphin- und phosphit-substituierter Nickeltrifluorphosphine wird auf eine Verstärkung der $\text{Ni} \rightarrow \text{PF}_3$ -Rückbindung und auf die damit verbundene Abnahme des π -Bindungsgrades der P–F-Bindung zurückgeführt.

Die Umsetzung von PF_3 mit ReCl_5 und Kupferpulver im Autoklaven liefert das farblose, kristalline Chlor-pentakis(trifluorphosphin)-rhenium, $\text{Re}(\text{PF}_3)_5\text{Cl}$ [1]. Tiefrotes $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4\text{J}_2$ und orangefarbenes $\text{Fe}(\text{PF}_3)_4\text{Br}_2$ erhält man aus Pentakis(trifluorphosphin)-eisen mit Jod in Petroläther bzw. bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ in der Gasphase. Jod-tetrakis(trifluorphosphin)-kobalt, $\text{Co}(\text{PF}_3)_4\text{J}$, entsteht aus einem Gemenge von CoJ_2 und Kupferpulver bereits bei 20°C und bei PF_3 -Drucken < 50 atm oder aus $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ und Jodoform. Alle Trifluorphosphinmetallhalogenide besitzen eine den Metalltrifluorphosphinen vergleichbare Flüchtigkeit und lösen sich gut in unpolaren Solventien. Diese Befunde deuten auf eine weitgehend unpolare Metall-Halogen-Bindung, wobei die Grenzformel $\text{X}^{\oplus}=\text{M}^{\ominus}=\text{PF}_3$ erhebliches Gewicht besitzen dürfte.

[1] Untersuchungen gemeinsam mit A. Engelmann.

31

Synthese von 3'-Aminonucleosiden

F. W. Lichtenhaler, H. P. Albrecht, G. Olfermann und J. Yoshimura, Darmstadt

Die Dialdehyd-Nitromethan-Cyclisierung läßt sich auf die aus Nucleosiden durch Perjodat-Oxydation entstehenden „Nucleosid-dialdehyde“ übertragen [1]. Bei der Kondensation mit Nitromethan/Natriummethylat in Methanol und anschließender Neutralisation erhält man Gemische von 3'-Desoxy-3'-nitronucleosiden, die durch fraktionierte Kristallisation, durch präparative Schichtchromatographie (Chloroform/Methanol) oder an Silikagel-Säulen (Butanol/Wasser) trennbar sind. Als Hauptprodukt entsteht jeweils das *gluco*-Isomere. Katalytische Hydrierung führt zu den entsprechenden 3'-Amino-3'-desoxy-nucleosiden. Die Konfigurationsermittlung erfolgte auf Grund der NMR-Spektren der N- bzw. Tetraacetate sowie durch Charakterisierung der bei saurer Hydrolyse entstehenden 3-Aminozucker.

Nitromethan-Cyclisierung von „Inosindialdehyd“ liefert ein Gemisch von 9-(3'-Desoxy-3'-nitroglucopyranosyl)-hypoxanthin (38%) und 9-(3'-Desoxy-3'-nitrogallactopyranosyl)-hypoxanthin. „Adenosindialdehyd“ ergibt analog zwei 3'-Nitro- bzw. 3'-Amino-nucleoside, die *D-gluco*- und *D-manno*-Konfiguration besitzen [2]. Durch Deaminierung mit Natriumnitrit/Essigsäure lassen sich 9-(3'-Desoxy-3'-nitroglucopyranosyl)-adenin und 9-(3'-Desoxy-3'-nitromannopyranosyl)-adenin in die Hydroxylamin-Derivate überführen.

[1] K. Watanabe u. J. J. Fox, Chem. pharmac. Bull. (Tokyo) 12, 975 (1964); F. W. Lichtenhaler, H. P. Albrecht u. G. Olfermann, Angew. Chem. 77, 131 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 147 (1965).

[2] J. J. Fox und Mitarbeiter erhielten bei derselben Reaktion ein 3-Amino-3'-desoxy-hexosyladenin-Gemisch der *D-gluco*-, *D-manno*- und *D-galacto*-Isomeren (persönliche Mitteilung).

Die Cyclisierung von „Xanthosindialdehyd“ mit Nitromethan führt ebenfalls zu zwei 3'-Nitronucleosiden, die *D-gluco*- (35%) und *D-galacto*-Konfiguration (22%) besitzen. 1-(β -D-Glucopyranosyl)-thymine läßt sich durch Perjodatoxydation in „Thymindialdehyd“ überführen, der bei Nitromethan-Cyclisierung in 45-proz. Ausbeute 1-(3'-Desoxy-3'-nitroglucopyranosyl)-thymine liefert.

32

Die Bindung von Actinomycin an Apyrimidinsäure

M. Liersch und G. Hartmann, Würzburg

Das Antibiotikum Actinomycin kann mit Desoxyribonucleinsäure (DNS) Assoziat bilden und hierdurch die biologische Funktion der DNS in der Nucleinsäure-Biosynthese blockieren. Nach einer Hypothese von Hamilton et. al. [1] soll die Helixstruktur der DNS für die Bindung des Antibiotikums notwendig sein. Wir haben daher die Bindung von Actinomycin an Apyrimidinsäure [2], die auf Grund ihrer Basenzusammensetzung keine Helixstruktur besitzen kann, untersucht.

Gibt man Apyrimidinsäure zu einer wäßrigen Actinomycinlösung, so beobachtet man ähnliche Veränderungen des UV-Spektrums wie bei Zusatz von Thymus-DNS. Setzt man einen Überschuß an Antibiotikum zu, so belädt sich die Apyrimidinsäure maximal mit Actinomycin. Es läßt sich mit den gemessenen Extinktionskoeffizienten berechnen, daß unter diesen Bedingungen im Assoziat ein Actinomycinmolekül auf 15 Basen der Apyrimidinsäure trifft. Man erhält somit nahezu den gleichen Wert wie für das Assoziat aus Thymus-DNS und Actinomycin.

Optische Messungen bei Actinomycin- und Nucleinsäurekonzentrationen zwischen 10^{-5} und 10^{-6} M zeigen, daß die Affinität von Apyrimidinsäure zum Antibiotikum nicht viel geringer als die nativer DNS ist.

Zusatz von Harnstoff führt wie beim Komplex mit Thymus-DNS zur Dissoziation des Assoziats. Offenbar sind die Bindungsverhältnisse in den beiden Assoziaten ähnlich.

Diese Versuche und ähnliche mit einsträngiger DNS des Phagen fd zeigen, daß für die Bindung des Actinomycins an DNS die Helixstruktur nicht notwendig ist.

[1] L. Hamilton, W. Fuller u. E. Reich, Nature (London) 198, 538 (1963).

[2] Apyrimidinsäure wurde aus Thymus-DNS durch Abspaltung der Pyrimidinbasen hergestellt.

33

Die Wirkung von Diazoxonorleucin und Albizziin auf die Biosynthese aromatischer Aminosäuren in Saccharomyces cerevisiae und Escherichia coli

F. Lingens und Gerhard Müller, Tübingen

Die Biosynthese der aromatischen Aminosäuren verläuft über den 3-Enolbrenztraubensäure-äther der trans-3,4-Dihydroprotocatechusäure, der auch als Chorisminsäure bezeichnet wird. Diese Verbindung konnten wir im Kulturmedium von Tryptophan-Mangelmutanten (try^-) und Phenylalanin-Tyrosin-Mangelmutanten (phen^- , tyr^-) von *Saccharomyces cerevisiae* nachweisen. Chorisminsäure häuft sich vor allem dann an, wenn man der try^- -Mutante 6-Diazo-5-oxo-L-norleucin oder p-Fluorphenylalanin oder der phen^- , tyr^- -Mutante 6-Diazo-5-oxo-norleucin, Albizziin (L- α -Amino- β -ureidopropionsäure) oder 4-Methyltryptophan zusetzt. Diazoxonorleucin und Albizziin hemmen bei der Biosynthese der Anthranilsäure die Aminübertragung aus Glutamin. p-Fluorphenylalanin wirkt als falscher Rückkopplungshemmstoff bei der Umwandlung von Chorisminsäure in Prephenensäure. 4-Methyltryptophan hemmt vermutlich den ersten Schritt der Umwandlung von Chorisminsäure in Anthranilsäure. Mutanten mit einem genetischen Block hinter einer Stoffwechsel-Verzweigungsstelle akkumulieren in jedem Fall Substanzge-

mische, deren Zusammensetzung durch die erwähnten Hemmstoffe beeinflusst werden kann. Diazooxonorleucin bewirkt bei Wildstämmen von *S. cerevisiae* und *Escherichia coli* die Akkumulation von p-Hydroxybenzoesäure und Phenylbrenztraubensäure. Eine normalerweise Anthranilsäure akkumulierende try⁻-Mutante von *E. coli* bildet nach Zusatz von Diazooxonorleucin ebenfalls p-Hydroxybenzoesäure und Phenylbrenztraubensäure, deren enzymatische Bildung aus Chorisminsäure postuliert wird.

34

Zum Verhalten des Neptuniums und verschiedener Uran-Spaltprodukte bei heterogenen Reaktionen zwischen neutronenbestrahlten Uranverbindungen und Komplexbildnern

F. Lux und F. Ammentorp-Schmidt, München

Urandioxyd wurde mit Neutronen bestrahlt. Um anschließend Gitterumwandlungen hervorzurufen, wurde bei 200 bis 450 °C Luft oder N₂O abwechselnd mit Alkoholdampf in einem Stickstoffstrom übergeleitet. Der Luft- oder N₂O-Strom war mit einem Komplexbildner (Acetylaceton, Phthalodinitril) vermischt. In anderen Versuchen wurde als Komplexbildner eine Phthalodinitril-Schmelze mit oder ohne Phthalocyanin verwendet.

Mit Acetylaceton als Komplexbildner werden Np und Ru als flüchtige Komplexe abgetrennt. Mit Phthalocyanin verflüchtigt sich Np nicht, doch werden hier Ce, Nd, Zr und Ru partiell separiert. Die sowohl mit Acetylaceton als auch mit Phthalocyanin beobachtete teilweise Abtrennung von Mo und Tc kann auch durch die Bildung der entsprechenden Oxyde erklärt werden. Die Ausbeuten der abgetrennten Spaltprodukte lagen im allgemeinen unter 1 %.

An Stelle des komplexchemisch ungünstigen Uran-Sauerstoff-Systems wurde für weitere Versuche das System Uran/Uranhydrid gewählt. Aus neutronenbestrahltem Uran wurde Uranhydrid hergestellt, dieses mit Phthalocyanin in einer Terphenyl-Schmelze auf 300–400 °C erhitzt und anschließend erst das Terphenyl, dann bei 450–500 °C im Hochvakuum das Phthalocyanin absublimiert. Im Phthalocyanin-Sublimat fanden sich 3–7 % des Np und nur 10⁻¹–10⁻² % der Spaltprodukte Ce, Nd, Zr und Ru. Da die spezifische Np-Aktivität im Phthalocyanin bei der Resublimation konstant bleibt, muß sich ein im Hochvakuum bei 450–500 °C sublimierender Np-Phthalocyanin-Komplex gebildet haben, wofür auch Zonenschmelzversuche sprechen. Ein flüchtiger Np-Komplex ist unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben worden. Würde sich das Np in Form eines mit Spaltjod gebildeten Jodids verflüchtigen, so müßte das Phthalocyanin-Sublimat ¹³³I oder ¹³¹I enthalten, was aber nicht der Fall ist.

Aus UCl₄ und Li₂Pc (Pc = Phthalocyanin-Rest) wurde UPc₂ dargestellt, das in Analogie zum SnPc₂ [1] vermutlich bipyramidal gebaut ist. UPc₂ sublimiert nicht.

[1] F. H. Moser u. A. L. Thomas: Phthalocyanin Compounds. Reinhold Publishing Corp., New York 1963, S. 127.

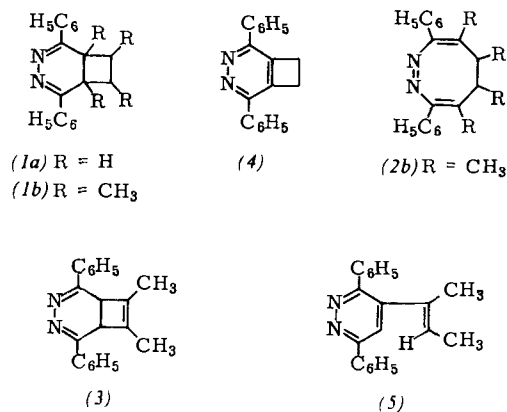
35

Versuche zur Darstellung von Verbindungen mit dem 3,4-Diazabicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien- und 3,4-Diazabicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien-Ringgerüst

G. Maier, Karlsruhe

Im Zusammenhang mit der Untersuchung des valenztautomeren Systems Diazanorcaradien \rightleftharpoons Diazacycloheptatrien [1] interessieren uns die strukturellen Beziehungen zwischen Verbindungen des Typs (1) und (3) und ihren monocyclischen Valenztautomeren [z. B. (2b)].

[1] G. Maier, Angew. Chem. 75, 920 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 621 (1963); Chem. Ber., im Druck.



Verbindung (1a), dargestellt aus 5-Oxo-2-phenyl-3,4-diazabicyclo[4.2.0]oct-2-en mit Lithiumphenyl, kann nicht isoliert werden. Sie geht unter Abspaltung von Wasserstoff in das 3,6-Diphenyl-4,5-cyclobutenopyridazin (4) über.

Umsetzung von 1,2-Dimethyl-cis-3,4-dibenzoylcyclobuten mit Hydrazin liefert ebenfalls nicht den gewünschten Bicyclus (3), sondern dessen Umlagerungsprodukt (5) [2].

Wird die Dehydrierung durch Substitution unmöglich gemacht, dann können Derivate von (1), z. B. die Verbindung (1b), gefaßt werden [3]. Für die Existenz von (2b) haben wir bisher keinen Hinweis. Wir nehmen an, daß (1b) zwar in einem valenztautomeren Gleichgewicht mit (2b) steht, die Konzentration des monocyclischen Tautomeren für einen direkten Nachweis aber zu gering ist.

[2] Anm. bei der Korrektur (21. Juni 1965): Inzwischen gelang es, Verbindung (3) zu fassen, die bei Raumtemperatur ebenfalls ausschließlich in der bicyclischen Form vorzuliegen scheint.

[3] Unter Mitarbeit von F. Seidler.

36

Über die neuen Europium-Isotope ¹⁴²Eu und ¹⁴³Eu

H. Münzel, Karlsruhe

Die bei der Bestrahlung von ¹⁴⁴Sm mit energiereichen Deuteronen gebildeten Eu-Isotope wurden untersucht. Die Analyse der Abfallkurve der chemisch abgetrennten Europium-Fraktion ergab 5 Komponenten mit den Halbwertszeiten 1,1 min, 2,5 min, 8,8 min (¹⁴³Sm), 72 min (¹⁴²Sm) und > 10 Stunden. Die beiden kurzlebigen Komponenten konnten als die bisher unbekannten Nuklide ¹⁴²Eu und ¹⁴³Eu identifiziert werden. Die für diese Nuklide ermittelten Zerfallsdaten sind:

	T _{1/2} [min]	E _γ [MeV]	β ⁺ [MeV]
¹⁴² Eu	1,1	0,77; 1,03	> 3
¹⁴³ Eu	2,5	1,11; 1,55	> 3

Zur Abtrennung des Europiums von den ebenfalls bei der Bestrahlung gebildeten Radioisotopen anderer Seltener Erden wurde das bestrahlte Material in 1 N HCl gelöst und mit Na-Amalgam extrahiert. Die Trennung ist nach ca. 50 Sekunden beendet.

37

Strukturelle Beziehungen zwischen dem basischen Quecksilberchlorid HgCl₂·4HgO und den Modifikationen des Quecksilberoxyds HgO

G. Nagorsen und A. Weiß, Heidelberg

Die orthorhombische und die hexagonale Modifikation des Quecksilberoxyds sind aus unendlichen –Hg–O–Hg–Ketten aufgebaut. Im ersten Fall liegen parallele Zick-Zack-Ketten vor, im zweiten sind die Ketten spiralförmig aufgewickelt. Die Bindungslänge Hg–O beträgt jeweils 2,03 Å bei fast gestreck-