

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 Diazooxonorleucin 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. Diazooxonorleucin 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-