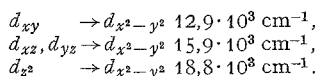


Zur Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und Struktur wurde das Absorptionsspektrum von Ägyptisch-Blau gemessen. Im Ligandenfeld der Symmetrie D_{4h} spaltet der 2D -Term des Cu (II) in vier Spaltterme auf. Entsprechend wird im Absorptionsspektrum das Auftreten von drei Banden erwartet.

Die breite Absorptionsbande mit Maximum bei 16 kK weist eine deutliche Unterstruktur auf (Fig. 1). Zur Festlegung der Komponenten wurde eine rechnerische Zerlegung der Bande vorgenommen, die drei Teilbanden bei 12,9, 15,9 und 18,8 · 10³ cm⁻¹ ergab, in Übereinstimmung mit der Theorie. Eine eindeutige Zuordnung dieser drei Maxima zu den entsprechenden Elektronenübergängen kann nicht mit Sicherheit angegeben werden. Die Interpretation des Spektrums der isotypen Verbindung BaFeSi₄O₁₀ [2] ermöglicht folgendes Schema:



Ein Vergleich der Absorptionsmaxima (Angaben in kK) bei verschiedenen Kupferverbindungen, in denen das zweiwertige Kupfer mit Sauerstoff koordiniert ist, ergibt folgende Zusammenstellung:

Cu _{0,1} Mg _{0,9} O [3]	12	Zunehmender Übergang von oktaedrischer zu planarer Koordination.
Cu(OH) ₂ [4]	14,3	
CaCuSi ₄ O ₁₀	16	

In Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen [5] findet man beim Übergang von verzerrt oktaedrischer zu quadratisch planarer Koordination eine Violettverschiebung des Absorptionsmaximums.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 13. Oktober 1966

[1] PABST, A.: Acta Cryst. 12, 733 (1959). — [2] BURNS, R. G., M. G. CLARK u. A. J. STONE: Inorg. Chem. 5, 1268 (1966). — [3] SCHMITZ-DUMONT, O., u. H. FENDEL: Monatsh. Chem. 96, 495 (1965). — [4] LUDI, A., u. W. FEITKNECHT: Helv. Chim. Acta 46, 2238 (1963). — [5] ROS, P., u. G. C. A. SCHUIT: Theoret. chim. Acta 4, 1 (1966).

Metallverbindungen der Phosphorsäuren-amide

MAX ZIEGLER, HORST WINKLER und DIETMAR BITTERLING

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen

Substituierte Phosphorsäuren-amide weisen bei speziellen toxischen Wirkungen [1] und komplexbildenden Funktionen gegenüber Metallen, die als Spurenelemente wichtig sind [2], auch gegenüber den Ionen UO₂²⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, Zn²⁺ und Au³⁺ ausgeprägte Tendenzen der Bildung von Koordinationsverbindungen verschiedenartiger Bautypen auf. Unter typischen, gut wasserlöslichen Amiden, wie Hexamethyl-phosphorsäure-triamid OP{N(CH₃)₂}₃ (H. P. T.; I), Oktamethyl-pyrophosphorsäuretetramid {(CH₃)₂N}₂P=O—P{N(CH₃)₂}₂ (O. M. P. A. II)

und Fluorophosphorsäuretetramethyldiamid OP{N(CH₃)₂}₂ und Fluorophosphorsäuretetramethyldiamid OP{N(CH₃)₂}₂ (F. P. T. D.; III) reagieren solche, die nur eine Phosphorylgruppe enthalten (I), mit zwei- und dreiwertigen Metallionen unter Bildung von Koordinationsverbindungen Me^{II}X₂·Amid₂ und Me^{IV}X₄·Amid₂, mit dreiwertigen Metallionen unter Bildung von Me^{III}X₃·Amid bzw. komplexer Ionen [Me^{III}X₄·Amid₂]⁻, (X = Cl, Br, J, SCN⁻, N₃⁻, NO₂⁻, NO₃⁻ ect.). Mehrfaches Vorkommen von Phosphorylgruppen in Polyphosphorsäurenamiden (z. B. II) befähigt zu mehrzähliger Ligandenfunktion (Verbindung 6). Halogenophosphorsäurenamide (z. B. III) reagieren auch bei stark negativer Substitution noch über die Phosphoryl-Gruppe. Hierbei ist in den Metallverbindungen 1 bis 8 die Koordination über den Sauerstoff der OP-Gruppen an den Lagen der OP-Stretch-Frequenzen ausgewiesen (Tabelle). SnCl₂ bildet mit H. P. T. eine weiße, kristalline Verbindung SnCl₂·H. P. T., die, in nichtwässrigen Solventien gut löslich, in solchen Medien gut zu Reduktionszwecken benutzt werden kann.

Tabelle. Festpunkte und OP-Frequenzen

Verbindung	Fp. °C *	OP-Frequenz cm ⁻¹ Ligand	Freies Amid
1 UO ₂ Cl ₂ (HPT) ₂	323	1190	1208
2 UO ₂ Br ₂ (HPT) ₂	lg. Zs.	1189	1208
3 UO ₂ (SCN) ₂ (HPT) ₂	302	1187	1208
4 UO ₂ (N ₃) ₂ (HPT) ₂	239	1193	1208
5 UO ₂ (NO ₂) ₂ (HPT) ₂	247	1192	1208
6 UO ₂ (NO ₂) ₂ (OMPA)	195 Zs.	1190	1243
7 UO ₂ (NO ₂) ₂ (FPTD) ₂	140		
8 SnCl ₂ (HPT) ₂	260	1185	1208
9 [Zn(SCN) ₂] ₂ (OMPA) ₃	139		
10 H[AuCl ₄](HPT) ₂			
11 [HPTH][Fe(CN) ₅ NO]	103 Zs.	1176	1208
12 [HPTH][Cr(SCN) ₄ (NH ₃) ₂]	150 Zs.		
13 [HPTH][B(C ₆ H ₅) ₄]	176 Zs.		
14 [HPTH] ₂ H ₂ [Fe(CN) ₆]	170 Zs.		

* Zs. = Zersetzung; lg. Zs. = langsame Zersetzung.

Genannte Verbindungen 1 bis 8 sind sämtlich aus wässrigen Lösungen mit Halogenkohlenwasserstoffen gut extrahierbar, wobei Wasserstoffbrückenfunktionen der Extraktionsmittel (z. B. von CH₂Cl₂) am Amid-Stickstoff oder auch dem Brückensauerstoff >P-O-P< wirksam werden. Daneben können

die Amide (auch extrahierbare) Ammoniumsalze bilden (Verbindung 11 bis 14).

Die Uran-Verbindungen, unter denen die Stabilitäten des Nitrits und Azids auffallen, eignen sich zur Selektivierung kleinster Uranmengen von noch 10⁴fachen Überschüssen anderer Übergangsmetalle. Gold kann als Verbindung 10 bei 323 nm neben 10⁴fachen Überschüssen von Fe³⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Co²⁺ ect. extraktiv-photometrisch bestimmt werden, wobei Fe³⁺ mit Fluorid maskiert wird. Unter Benützung von H. T. P. sind ferner Pt⁴⁺, Pd²⁺, Ir⁴⁺, Ru⁴⁺ und Os⁴⁺ aus Lösungen der komplexen Halogenide und Halogenoide, Rhodium (III) aus Rhodanid-haltigen Lösungen extrahierbar.

Eingegangen am 29. Oktober 1966

[1] SCHRADER, G.: Die Entwicklung neuer insektizider Phosphorsäure-Ester, S. 20. Weinheim: Verlag Chemie 1963. — [2] ZIEGLER, M., H. WINKLER u. L. ZIEGLER: Naturwissenschaften 52, 302 (1965).

Reaktionen der Pentafluorphenyl-phosphorhalogenide [1]

M. FILD, I. HOLLENBERG und O. GLEMSER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen

Die Phosphorhalogenide besitzen eine große Bedeutung als Ausgangsstoffe für die Synthese von Phosphorverbindungen mit einer oder mehreren P—P-Bindungen.

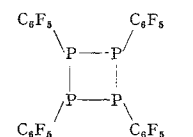
Die Darstellung von Tetrakis(pentafluorphenyl)biphosphin (C₆F₅)₂P—P(C₆F₅)₂ (Fp. 159–163° C) und 1,2-Diphenyl-1,2-bis-(pentafluorphenyl)biphosphin C₆H₅(C₆H₅)P—P(C₆H₅)C₆F₅ (Fp. 122–125° C) gelingt durch Umsetzung der entsprechenden Phosphorbromide mit Magnesium. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluß erhitzt, gebildetes MgBr₂ mit Dioxan ausgefällt und abfiltriert. Aus dem Filtrat kann das Biphosphin isoliert und durch Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther gereinigt werden.

Eine weitere Methode zur Knüpfung einer P—P-Bindung besteht in der Reaktion von Phosphorhalogeniden mit Phosphorhydriden. Auf diesem Wege war es möglich, außer den oben beschriebenen Biphosphinen das Tetrakis(pentafluorphenyl)cyclophosphin (C₆F₅)₄P₄ (Fp. 151° C; I) zu gewinnen [2].

Erhitzt man C₆F₅PCl₂ und C₆F₅PH₂ in Petroläther (40–60° C) unter ständigem Rühren und läßt die entstehende Salzsäure kontinuierlich mit einem Stickstoffstrom entweichen, so verbleibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels (C₆F₅P)₄ als Rückstand (Ausbeute 94%).

Aus dem ³¹P—KMR-Spektrum des (C₆F₅P)₄, das nur ein Signal bei +67,0 ppm zeigt, geht hervor, daß die vier Phosphoratome strukturell gleichwertig sind.

Eine kürzlich erschienene Arbeit berichtet über die Darstellung des (C₆F₅)₂P—P(C₆F₅)₂ aus (C₆F₅)₂PBr und Quecksilber [3].



Die Biphosphine lassen sich mit äquivalenten Mengen Halogenen zu den Pentafluorphenylphosphorhalogeniden spalten, entsprechend ergibt das Cyclophosphin mit Brom $C_6F_5PBr_2$. Die Alkoholyse der Pentafluorphenylphosphorhalogenide führt zu den Phosphinigsäureestern $(C_6F_5)_nP(OR)_{3-n}$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$). Man tropft den Alkohol bzw. das gelöste Phenol zu einer Lösung von $(C_6F_5)_nPX_{3-n}$ ($X = Cl, Br$) in Äther und fängt entstehende Salzsäure durch Zusatz von Pyridin ab. Nach dem Abfiltrieren des Hydrochlorids erhält man durch Destillation die Ester (Tabelle).

Tabelle. Siedepunkte der Verbindungen

Verbindung	Kp (°C/mm)	Verbindung	Kp (°C/mm)
$C_6F_5P(OCH_3)_2$	44/0,1	$(C_6F_5)_2POCH_3$	88/0,1
$C_6F_5P(OC_2H_5)_2$	58/0,2	$(C_6F_5)_2POC_2H_5$	90/0,1
$C_6F_5P(OC_6H_5)_2$	145/0,1	$(C_6F_5)_2POC_6H_5$	151/0,5

Alle Derivate sind farblose Flüssigkeiten oder Feststoffe, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, gegen Oxidation verhältnismäßig stabil, aber hydrolyseempfindlich. Alle Substanzen wurden durch Analyse und Molekulargewicht oder Massenspektrum identifiziert.

Die sehr komplexen IR-Spektren der Phosphine zeigen eine P—P-Schwingung im Bereich von 380—400 cm^{-1} .

Bei den Estern erhält man charakteristische P—O—C-Schwingungen im Bereich von 1030—1040 cm^{-1} und 1160—1180 cm^{-1} für Alkylderivate und Absorptionen im Bereich von 870 bis 890 cm^{-1} und um 1200 cm^{-1} für phenylsubstituierte Ester.

Eingegangen am 9. November 1966

[1] 7. Mitteilung: Über Pentafluorphenylverbindungen der V. Hauptgruppe. — 6. Mitteilung: M. FELD, I. HOLLENBERG u. O. GLEMSER, Z. Naturforsch. (im Druck). — [2] FELD, M.: Vortrag Westdeutsche Chemiedozenten-Tagung in Würzburg, April 1966. — [3] ANG, H. G. u. J. M. MILLER: Chem. & Ind. (London) 1966, 945.

Hemmung der steroid-abhängigen Enzyminduktion durch Steroide und Alkaloide bei Mikroorganismen

A. WACKER, L. TRÄGER, M. MATUROVA¹ und H. BECKMANN

Institut für Therapeutische Biochemie der Universität, Frankfurt am Main

Bei *Pseudomonas testosteroni* wird durch ein Steroid die Synthese der drei Enzyme Δ^5 -3-Ketosteroid-Isomerase (KSI), 3α - und 3β -17 β -Hydroxysteroid-Dehydrogenase (HSD) induziert [1], bei *Streptomyces hydrogenans* durch ein Steroid die Synthese der 20 β -HSD [2]. Nachdem beim Säugetier durch das Antiandrogen 1,2 α -Methylen-6-chlor- Δ^4 -pregnadien-17 α -ol-3,20-dion (Cyproteron) [3] und bestimmte Alkaloide, wie Ergocornin [4] und Reserpin [5], die Steroidwirkung in starkem Ausmaß beeinflusst wird, war es von Interesse, die Wirkung dieser Substanzen auch bei der steroid-abhängigen Enzyminduktion in den beiden Mikroorganismen näher zu untersuchen.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, hemmen Cyproteron und 17 α -Methyltestosteron die Enzyminduktion stark. Das stark östrogen wirksame Diäthylstilböstrol hemmt ebenfalls die

Tabelle. Hemmung der Enzyminduktion bei *Pseudomonas testosteroni* und *Streptomyces hydrogenans*

Hemmstoff*	KSI**	HSD***
ohne	14,6	40
Cyproteron	3,4	21
17 α -Methyltestosteron	2,6	29
Diäthylstilböstrol	9,8	9
Ergocornin	3,3	2
Reserpin	7,8	24
Kontrolle (ohne Induktor)	0,3	7

* Alle Kulturen enthielten 100 μg Testosteron/ml als Induktor. Hemmstoffkonzentration: 100 μg /ml. Reserpin und Diäthylstilböstrol 10 μg /ml, Ergocornin 50 μg /ml.

** Einheiten Δ^5 -3-Ketosteroid-Isomerase/ml Bakteriensuspension nach 5tündiger Induktion von *Pseudomonas testosteroni*.

*** Einheiten 20 β -Hydroxysteroid-Dehydrogenase/mg Protein nach 3stündiger Induktion von *Streptomyces hydrogenans*.

Testosteron-Wirkung. Die beiden Steroide sind selbst nur sehr schwache Induktoren, Diäthylstilböstrol hat überhaupt keine induktive Wirkung. Progesteron, Östron und Östradiol, die bei *Pseudomonas testosteroni* gute bzw. mäßige Induktoren sind, sind keine Antiinduktoren für Testosteron. Versuche mit radioaktivem Testosteron haben gezeigt, daß in Anwesenheit der in der Tabelle genannten Verbindungen die Aufnahme des Testosterons verringert ist. Ob die hemmende Wirkung dieser Steroide und des Diäthylstilböstrols auf die Konkurrenz um ihren Carrier bei Transportvorgängen oder um den spezifischen Akzeptor für Testosteron zurückzuführen ist, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

Überraschend ist, daß bei Bakterien Alkaloide die induzierende Wirkung des Testosterons (und auch weiterer Steroide) hemmen. Obwohl wir noch nichts über den Angriffspunkt der Alkaloide aussagen können, konnten wir mit Hilfe der zellfreien Proteinsynthese zeigen, daß Reserpin die Synthese der steroid-induzierten Messenger-Ribonukleinsäure hemmt [6]. Aus einer großen Anzahl von Publikationen geht hervor, daß die beiden Alkaloide beim Säugetier in die hormonelle Regulation eingreifen [7].

Unsere Ergebnisse mit den Mikroorganismen entsprechen im Falle des Cyproterons und der Alkaloide dem Verhalten dieser Stoffe beim Säugetier. Daraus ergibt sich u. U. die Möglichkeit, auf relativ einfachem Wege Hemmstoffe und Antiinduktoren der Steroidhormone nachzuweisen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemie — für die Unterstützung der Arbeit. H. B. dankt der Schering AG, Berlin, für ein Post-Doktor-Stipendium.

Eingegangen am 23. Dezember 1966

¹ Stipendiatin der Alexander v. Humboldt-Stiftung.

[1] TALALAY, P.: Physiol. Rev. 37, 362 (1957); — Ann. Rev. Biochem. 34, 347 (1965). — [2] NESEMMANN, G., H. J. HÜBENER, R. JUNK u. J. SCHMIDT-THOME: Biochem. Z. 333, 88 (1960). — [3] NEUMANN, F., W. ELGER, R. v. BERSWORT-WALLRABE u. M. KRAMER: Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exptl. Pathol. u. Pharmacol. 255, 221 (1966). — [4] SHELESNYAK, M. C., B. LUNENFELD u. B. HONIG: Life Sci. 2, 73 (1963). — [5] GAUNT, R., J. J. CHART u. A. A. RENZI: Ann. Rev. Pharmacol. 3, 109 (1963). — [6] MATUROVA, M., H. BECKMANN u. A. WACKER: Z. Naturforsch. (im Druck). — [7] ZEILMAKER, G. H., u. R. A. CARLSEN: Acta Endocrinol. 41, 328 (1962). — KHAZAN, N., F. G. SULMAN u. H. Z. WINNIK: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 105, 201 (1960).

Einfluß von Dimethylsulfoxyd auf die zellfreie Proteinsynthese

A. WACKER und K. P. MOHRBUTTER

Institut für Therapeutische Biochemie der Universität, Frankfurt am Main

Der Einbau von Aminosäuren in einem zellfreien System aus *E. coli* wird durch Zugabe von Dimethylsulfoxyd (DMSO) stimuliert. Dabei ist sowohl eine Abhängigkeit von der Konzentration des DMSO im Inkubationsgemisch (Tabelle 1) als auch von der Menge der angebotenen Aminosäuren erkennbar (Tabelle 2).

Tabelle 1. Einbau von Phenylalanin in Abhängigkeit von der DMSO-Konzentration

% DMSO im Einbaugemisch	Einbau Phenylalanin- ³ H Ipm
0	374
3,5	583
7	963
10	1611
14	921
18	549

Einbau-System in Anlehnung an NIRENBERG und MATTHAEI [1]. Das Einbaugemisch enthält in μ Mol/ml: Tris 100, Mg-acetat 10, KCL 50, ATP 5, Mercaptoäthanol 6, GTP 0,15, Phosphoenolpyruvat 5, Pyruvatkinase 20 μg , Poly U 80 μg , t-RNS 4 mg, ³H-Aminosäure 0,02 (3,5 μ C/ μ Mol). S 100- und Ribosomenfraktion je 0,05 ml in 0,25 ml. Inkubationszeit 20 min bei 37° C. Das Polypeptid wurde auf Papierblättchen mit 10%iger Trichloressigsäure ausgefällt, mehrmals mit 5%iger Trichloressigsäure gewaschen und die Radioaktivität im Packard-Szintillationsspektrophotometer, TRI-CARB, Modell 3003, bestimmt.