

Zusammensetzungen $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ und $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{F}_{16}$; wieweit strukturelle Übereinstimmungen mit natürlich vorkommenden Alumofluoriden, insbesondere dem Kryolith $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ und Chiolith $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ bestehen, konnte noch nicht geklärt werden.

Die übrigen Verbindungen zwischen den Fluoriden der II. Gruppe des Periodischen Systems und dem AlF_3 zeigen ebenfalls bei UV-Anregung Fluoreszenz; durch Kathodenstrahlen waren alle Mn-aktivierten Alumofluoride zu heller Fluoreszenz im Spektralbereich zwischen orange und gelbgrün anregbar.

Nach Abschluß der Untersuchungen an weiteren fluoreszierenden Alumofluoriden soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Berliner Glühlampenwerk, Leuchtstofflabor, Berlin O 17, Warschauer Platz

KLAUS-THOMAS WILKE und RITA MANNHEIM

Eingegangen am 14. Oktober 1957

¹⁾ RANBY, P.W., u. S.T. HENDERSON: J. Electrochem. Soc. 102, 631 (1955).

Charge-Transfer Spectra in Halogeno-substituted Cobalt(III) Aminines

Two intense absorption bands were found by LINHARD and WEIGEL¹⁾ in the near ultraviolet region of the spectra of halogenopentamminecobalt(III) ions, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$, where X = Cl, Br or I, in addition to less intense bands characteristic of cobalt(III) complexes at lower wave numbers. They attributed these intense bands to the charge-transfer within the complex from the halide ion to the cobalt(III) ion, and suggested that their appearance in pair would probably be connected with the ground and an excited state of the halogen atom ($^2P_{3/2}$ and $^2P_{1/2}$) in the excited complex, or, alternatively, with those of the cobalt(II) ion. Recently, ORGEL²⁾ assigned the first of the bands to the almost completely charge-transfer transition from a halogen π orbital to the metal d_{z^2} orbital and the second to a less completely charge-transfer transition from the bonding σ orbital of the cobalt-halogen bond to the metal d_{z^2} orbital.

We have made a closer theoretical study of this problem. The complex was regarded as a linear molecule. This is a valid approximation for this problem, since the four ligands out of axis will not affect the σ and π character of the orbitals of our present concern. This linear-molecule-like complex was then treated according to the (J_1, J_2) coupling case; assumption of this type of coupling was proved to be a better approximation than that of (A, S) coupling, at least in the cases of the bromo and the iodo complex. The results are as follows:

1. In the case of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, where A and S are fairly good quantum numbers, the two bands should approximately be attributed to transitions to the excited states $^1\tau_1$ and $^1\Sigma_0^+$. This assignment is almost the same as ORGEL'S²⁾. — 2. In the case of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{2+}$, where A and S are not good quantum numbers, the two bands should be attributed to transitions to the two excited 0^+ states resulting from mixing of $^3\pi_{0,2}$ and $^1\Sigma_0^+$. Transitions to the 1 states, one of which corresponds to $^1\tau_1$ (mixed with $^3\Sigma_{-1}^+$), should be considerably weaker than those to the 0^+ states. — 3. In the case of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$, where the situation is intermediate between those in the above two cases, transitions to the lower one of the 0^+ states ($^3\pi_{0,2}$ mixed with $^1\Sigma_0^+$) and to a 1 state ($^1\tau_1$ mixed with $^3\Sigma_{-1}^+$) are nearly equally important, and, consequently, the band at lower wave numbers should consist of two sub-bands of different polarizations. (For the experimental evidence, refer to YAMADA et al.³⁾) — 4. The above conclusions are consistent with the observed relative intensities of the two bands in each case. — 5. The observed intensity of the first charge-transfer band in the spectra of chloro-substituted cobalt(III) aminines can be explained, if the chlorine $3s$ orbital slightly participates in the cobalt-chlorine bond. — 6. Probable delocalization of the charge-transfer (at least in the case of the trans-disubstituted complex) should account for the fact that the second substitution at the trans position causes only a slight increase in the intensity of the second charge-transfer band; i.e., an assumption that the charge would be transferred from the two halogens of a trans complex to the central cobalt is compatible with the experimental data. Delocalization of the charge-transfer may be more complete for trans-disubstituted complexes and less complete for monosubstituted ones. Agreement between the observed and the calculated intensity is satisfactory for the second charge-transfer band of the trans-

dichloro-substituted complex, the latter being obtained upon an assumption that the chlorine σ orbital is mixed with the cobalt $d\sigma$ and $p\sigma$ orbital to a reasonable degree.

The details will be published in the near future.

Laboratory of Inorganic Chemistry, Institute of Polytechnics, Osaka City University, Osaka, Japan

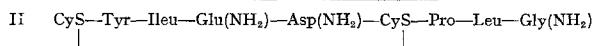
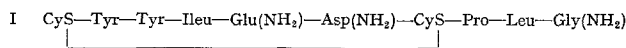
HIDEO YAMATERA

Eingegangen am 31. Oktober 1957

¹⁾ LINHARD, M., and M. WEIGEL: Z. anorg. u. allg. Chem. 266, 49 (1951). — ²⁾ ORGEL, L. E.: The 10th Solvay Conference 1956. — ³⁾ YAMADA, S., A. NAKAHARA, Y. SHIMURA and R. TSUCHIDA: Bull. Chem. Soc. Jap. 28, 222 (1955).

Ein Nonapeptid mit Oxytocin hemmenden Eigenschaften

In Fortsetzung unserer chemischen und pharmakologischen Arbeiten über Oxytocin-Analoga^{1), 2), 3)} wurde ein Homologes (I) des Oxytocins (II) hergestellt, das an Stelle eines Tyrosylrestes deren zwei in unmittelbarer Folge enthält. Dieses Nonapeptid (I)



zeigte Oxytocin hemmende Eigenschaften. Im folgenden soll deshalb kurz über das neue Polypeptid berichtet werden.

Synthese. CBO-L-Tyrosin wurde durch Dicyclohexylcarbodiimid in Acetonitril mit L-Isoleucinmethylester zu CBO-L-Tyrosyl-L-Isoleucinmethylester kondensiert [Ausbeute 94%, Schmp. 70°. $[\alpha]_D^{25} = -4,2^\circ$, $c = 2,6$ in Dimethylformamid. Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_2$ (442,50): C 65,20, H 6,82, O 21,70, N 6,32. Gef.: C 65,31, H 6,76, O 21,14, N 6,44]. Mittels Carbobenzoylierung dieses Dipeptids oder Kondensation des Di-CBO-L-Tyrosins mit L-Isoleucinmethylester durch Dicyclohexylcarbodiimid wurde Di-CBO-L-Tyrosyl-L-Isoleucinmethylester erhalten [Ausbeute 95% bzw. 80%. Schmp. 154°. $[\alpha]_D^{25} = -4,0^\circ$, $c = 2,0$ in Dimethylformamid. $[\alpha]_D^{20} = +8,8^\circ$, $c = 3,0$ in Chloroform. Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{N}_2$ (576,63): C 66,70, H 6,29, O 22,20, N 4,88. Gef.: C 66,01, H 6,04, O 22,20, N 5,24].

Durch Entcarbobenzoylierung dieser zwei Dipeptide mit Bromwasserstoff in Eisessig wurde L-Tyrosyl-L-Isoleucinmethylester erhalten, der mit CBO-(S-Benzyl)-L-Cysteinyl-L-Tyrosin⁴⁾ durch Dicyclohexylcarbodiimid in Dimethylformamid-Acetonitril-Lösung zu CBO-(S-Benzyl)-L-Cysteinyl-L-Tyrosyl-L-Tyrosyl-L-Isoleucinmethylester kondensiert wurde. [Ausbeute 65%, Schmp. 152°. $[\alpha]_D^{25} = -27,5^\circ$, $c = 2,0$ in Dimethylformamid. Ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{O}_9\text{N}_4\text{S}$ (798,92): C 64,48, H 6,31, N 7,00, S 4,01. Gef.: C 63,73, H 6,26, N 6,94, S 4,01.] Dieser Tetrapeptidester wurde durch Hydrazinhydrat in Methanollösung zu CBO-(S-Benzyl)-L-Cysteinyl-L-Tyrosyl-L-Tyrosyl-L-Isoleucyl-Hydrazid umgewandelt. [Ausbeute 78%, Schmp. 244°. $[\alpha]_D^{25} = -25,8^\circ$, $c = 2,6$ in Dimethylformamid. Ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{O}_8\text{N}_6\text{S}$ (798,93): C 63,10, H 6,31, O 16,03, N 10,52, S 4,01. Gef.: C 63,25, H 6,36, O 16,09, N 10,46, S 3,97.] Das Hydrazid wurde in das Azid übergeführt (Schmp. 120° mit Zersetzung), das sofort mit L-Glutaminyl-L-Asparaginyll-(S-Benzyl)-L-Cysteinyl-L-Prolyll-L-Leucyl-Glycinamid⁴⁾ zu dem Dekapeptid CBO-(S-Benzyl)-L-Cysteinyl-L-Tyrosyl-L-Tyrosyl-L-Isoleucyl-L-Glutaminyl-L-Asparaginyll-(S-Benzyl)-L-Cysteinyl-L-Prolyll-L-Leucyl-Glycinamid kondensiert wurde [Ausbeute 60%, Schmp. 238°. Ber. für $\text{C}_{74}\text{H}_{95}\text{O}_{16}\text{N}_{19}\text{S}_2$ (1486,76): C 59,80, H 6,42, O 17,22, N 12,26, S 4,31. Gef.: C 59,29, H 6,51, O 17,38, N 12,45, S 4,24].

Das Dekapeptid wurde nach DU VIGNEAUD⁵⁾ mit Natrium in flüssigem Ammoniak von seinen Schutzgruppen befreit und durch einen Luftstrom in verdünnter Lösung oxydiert. 1 ml der für biologische Untersuchungen gebrauchten Lösung Nonapeptid entsprach 1,25 mg geschützten Dekapeptids.

Pharmakologie. Die Nonapeptidlösung — in Verdünnung mit physiologischer Kochsalzlösung und unverdünnt — wurde mit dem Internationalen Hypophysenhinterlappen-Standard (HHL) bzw. synthetischem Oxytocin („Syntocinon“) vergleichend geprüft, und zwar am Blutdruck des weißen Leghornhahns (Luminal-Natrium-Narkose) und am isolierten Rattenuterus; die beiden Methoden sind für die biologische Auswertung von Oxytocin üblich. Als Ergänzung wurde noch der für Oxytocin hochempfindliche Test der Druckmessung im Milchdrüsenausführungsgang lactierender Kaninchen (Urethannarkose) herangezogen [Einzelheiten der Versuchsanordnungen wie in ³⁾].