

### Das Verhalten von Tetraorganostannanen gegenüber wasserhaltigem Schwefeldioxid

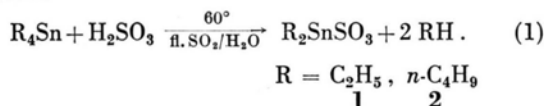
The Behaviour of Tetraorganostannanes towards aqueous Sulfur dioxide

E. LINDNER und U. KUNZE

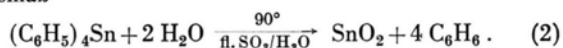
Institut für Anorganische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforsch. 26 b, 164–165 [1971]; eingeg. am 16. Dezember 1970)

In früheren Arbeiten<sup>1,2</sup> berichteten wir ausführlich über die Einschleppungsreaktionen von trockenem SO<sub>2</sub> in die Metall-Kohlenstoff-Bindung von Tetraorganostannanen. Im Anschluß hieran lag es nahe, diese Versuche auch auf wasserhaltiges SO<sub>2</sub> auszudehnen, zumal unterschiedliche Reaktivität erwartet werden sollte. Bei einer Reaktionstemperatur von 60° hat sich nun gezeigt, daß sich die Tetraorganostannane diesbezüglich in zwei Gruppen einteilen lassen: Während (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Sn<sup>1</sup> und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Sn<sup>2</sup> genauso wie unter Wasserausschluß reagieren, liefern (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Sn und (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>Sn als Hauptprodukt Sulfite. Offensichtlich wird die Abspaltung von zwei Organoresten bei den beiden zuerst genannten Verbindungen infolge induktiver und mesomerer Effekte erschwert. Die Sulfitbildung ist eine typische Säurespaltung<sup>3</sup> und wird durch die im Gleichgewicht vorliegende schweflige Säure verursacht:



Bei höheren Temperaturen (90°) erhält man bei der Umsetzung von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Sn und (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>Sn mit wasserhaltigem SO<sub>2</sub> neben den Sulfiten vorwiegend die z. T. schon bekannten Sulfate (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SnSO<sub>4</sub> bzw. (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>SnSO<sub>4</sub><sup>4</sup>. Im Falle des (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Sn erfolgt unter diesen Bedingungen vollständiger Abbau zu SnO<sub>2</sub> gemäß



Die beiden beschriebenen Dialkylzinn-sulfite **1** und **2** sind thermisch und chemisch stabile, hochpolymere, in allen Solvenzien unlösliche Verbindungen und waren im Gegensatz zu den analogen Bleiderivaten<sup>3</sup> noch unbekannt. Sie zersetzen sich bzw. schmelzen bei 300° **1** und 204° **2**.

Die wichtigsten Frequenzen der Sulfite **1** und **2** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der Zuordnung liegt eine Arbeit von NEWMAN und POWELL<sup>5</sup> zugrunde.

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. E. LINDNER, Institut für Anorganische Chemie II der Univ. Erlangen-Nürnberg, D-8520 Erlangen, Fahrstraße 17.

<sup>1</sup> E. LINDNER, U. KUNZE, G. RITTER u. A. HAAG, J. organometallic Chem. **24**, 119 [1970].

<sup>2</sup> E. LINDNER u. U. KUNZE, J. organometallic Chem. **23**, C53 [1970].

1	2	Zuordnung
980 sch	975 sch	Kombinationsschwingung
880 st, b	898 st, b	
—	872 sst, b	} $\nu_{as} + \nu_s(SO_3)$
686 st	691 m	
646 st, b	651 m	} $\rho(CH_2)/Sn$
	638 m	
<i>Nujol</i>	605 s	} $\delta_{as}(SO_3)$
549 m-st	—	
493 m	—	} $\nu(Sn-C_2)$
440 m	445 s-m	
		} $\delta_s(SO_3)$

Tab. 1. Charakteristische IR-Daten (in cm<sup>-1</sup>) von (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SnSO<sub>3</sub> (**1**) und (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>SnSO<sub>3</sub> (**2**) (fest KBr).

Nachdem im IR-Spektrum von **1** und **2** maximal zwei S—O-Valenzschwingungen auftreten, bleibt offensichtlich die C<sub>3v</sub>-Lokalsymmetrie des SO<sub>3</sub>-Fragmentes erhalten, so daß sich die symmetrischen und asymmetrischen SO<sub>3</sub>-Valenzschwingungen nach den irreduziblen Darstellungen A<sub>1</sub> und E transformieren. Beide Absorptionen liegen sehr dicht zusammen und erscheinen daher in **1** als unaufgelöste, breite Bande. Aus ihrer Lage geht hervor, daß das SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ion über Sauerstoff verknüpft ist, da S-Sulfite bei höheren Frequenzen absorbieren<sup>5</sup>. Die Schulter bei 980 cm<sup>-1</sup> beobachtet man häufig in Sulfiten. Sie dürfte als Kombinationsschwingung aufzufassen sein. Das Auftreten von zwei Absorptionen zwischen 450 und 490 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum von **1** weist auf eine gewinkelte Anordnung der (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Sn-Gruppe hin. Eine Besonderheit zeigt das Spektrum von **2**: GEISSLER und KRIEGSMANN<sup>6</sup> wiesen nämlich in *n*-Butylzinn-Verbindungen die Existenz von Rotationsisomeren nach. Die Frequenzdifferenz zwischen  $\nu_{as}$  und  $\nu_s(Sn-C)$  ist dabei so gering, daß man im allgemeinen jeweils nur eine Absorption beobachtet. Die im Spektrum von **2** gemessene Bande bei 605 cm<sup>-1</sup> deutet auf *trans*-Konformation der *n*-Butylgruppe hin. Aus dem MÖSSBAUER-Spektrum von **1** geht hervor, daß das Zinn fünffach koordiniert ist ( $\Delta E = 4,40$  mm/s;  $\delta = 1,59$  mm/s, gemessen gegen SnO<sub>2</sub> bei 77°K;  $\rho = 2,77$ ). Demnach müßte der Sulfito-Ligand allerdings dreizählig fungieren, wofür es in der Literatur noch kein Beispiel gibt. Die gewinkelte Anordnung der R<sub>2</sub>Sn-Gruppe steht nicht im Widerspruch zur Koordinationszahl fünf des Zinns, da diese nicht unbedingt mit einer regulären trigonal-bipyramidalen Konfiguration (D<sub>3h</sub>) verbunden sein muß.

#### Experimentelles

##### 1. Diäthylzinn-sulfite

3 g (12,8 mMol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Sn werden bei 60° im Einschlußrohr mit 20–25 ml flüssigem SO<sub>2</sub> und 3–5 ml

<sup>3</sup> F. HUBER u. F.-J. PADBERG, Z. anorg. allg. Chem. **351**, 1 [1967].

<sup>4</sup> C. H. STAFFER u. R. D. DWORKIN, Inorg. Chem. **9**, 421 [1970].

<sup>5</sup> G. NEWMAN u. D. B. POWELL, Spectrochim. Acta [London] **19**, 213 [1963].

<sup>6</sup> H. GEISSLER u. H. KRIEGSMANN, J. organometallic Chem. **11**, 85 [1968].

H<sub>2</sub>O umgesetzt. Die Reaktionsprodukte nimmt man mit Äther auf, filtriert (G 3) und wäscht den Rückstand mit Äther und viel Wasser. Nach dem Trocknen im Hochvakuum beträgt die Ausbeute ca. 50 Prozent.

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>SSn (256,88)

Ber. C 18,70 H 3,92 S 12,48,  
Gef. C 18,65 H 4,00 S 12,70.

## 2. Di-*n*-butylzinn-sulfit

Man setzt 2,3 g (6,6 mMol) (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Sn mit der unter 1. angegebenen Menge SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O um. Das ölige Produkt wird durch Zugabe von Äther zur Kri-

stallisation gebracht. Nach dem Filtrieren (G 3) wäscht man mit Äther und H<sub>2</sub>O aus. Der mit Alkohol ausgekochte Rückstand besteht aus reinem 2. Ausbeute ca. 15 Prozent.

C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>SSn (312,98)

Ber. C 30,70 H 5,80 S 10,24,  
Gef. C 30,92 H 5,97 S 9,72.

Herrn Prof. Dr. H. BEHRENS danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, sind wir für die finanzielle Unterstützung sehr zu Dank verpflichtet.

## Die Kristallstruktur des Na[Yb(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]

The crystal structure of Na[Yb(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]

A. STUHR und H. JACOBS

Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. 26 b, 165–166 [1971]; eingeg. am 19. Dezember 1970)

In der Reihe ternärer Amide mit einem Alkali- metall und einem Element der Gruppe III a konnten bis jetzt zwei Verbindungsklassen dargestellt werden: M<sup>1+</sup>[M<sup>3+</sup>(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] und M<sup>1+</sup>[M<sup>3+</sup>(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]. Innerhalb jeder Klasse treten nur wenige Strukturtypen auf.

Über die Kristallstruktur des Na<sub>3</sub>[Y(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] wurde vor kurzem berichtet<sup>1</sup>; es ist uns jetzt gelungen, die des Na[Yb(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] aufzuklären.

Aus Einkristalluntersuchungen ergab sich orthorhombische Symmetrie mit den Gitterkonstanten

$$a = 14,70 \pm 0,02 \text{ \AA} \quad b = 10,02 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ \text{und } c = 7,44 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

Die Elementarzelle enthält 8 Formeleinheiten

$$d_4^{25} = 3,19 \quad \rho_{r\bar{0}} = 3,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}.$$

Für die systematischen Auslöschungen

*hkl*: keine Auslöschungen

*0kl*:  $k+l=2n$     *h00*: ( $h=2n$ )

*h0l*:  $l+h=2n$     *0k0*: ( $k=2n$ )

*hk0*:  $h=2n$     *00l*: ( $l=2n$ )

trifft die Raumgruppe  $D_{2h}^6 - P 2/n 2_1/n 2/a$  (Nr. 52) zu.

Mit dem halbautomatischen Einkristalldiffraktometer (Weissenberg) der Fa. Stoe, Darmstadt, wurden – bei Drehung um [100] – mit MoK<sub>α</sub>-Strahlung die Reflexintensitäten von *0kl* bis 16 *kl* gemessen. Für die bisher durchgeführten Berechnungen wurden die deutlich über dem Untergrund liegenden Reflexe der Schichten *0kl* bis 10 *kl* mit 780 symmetrieunabhängigen Werten verwendet.

Für Na[Yb(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] lag keine Analogstruktur vor. Daher wurden als erstes die Lagen der Yb<sup>3+</sup>-Ionen bestimmt. Der *R<sub>f</sub>*-Wert betrug hierfür 19 Prozent. Der Vergleich der Elementarzellaabmessungen mit denen des Na<sub>3</sub>[Y(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] ließ für die Struktur des Na[Yb(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] den Schluß auf die Amidionen-Verteilung zu, wobei vorausgesetzt wurde, daß auch in der Ytterbiumverbindung die Amidionen dicht gepackt sind. Die dreidimensionale (ORFLS) Verfeinerung der Parameter bewies mit *R<sub>f</sub>* = 7% die Richtigkeit dieses Vorschlages. Die Lagen der Na<sup>+</sup>-Ionen ergaben sich durch Berechnung aller nach Abstandsbetrachtungen zulässigen Möglichkeiten für die Besetzung der Lücken im Anionengitter. Die elektrostatische Valenzregel von Pauling bestätigt das erhaltene Modell.

Bei der endgültigen Verfeinerung (Temperaturfaktoren isotrop) betrug der *R<sub>f</sub>*-Wert 4,4 Prozent. Es wurde mit den Atomformfaktoren für Yb<sup>3+</sup><sup>2</sup>, Na<sup>+</sup><sup>3</sup> und N<sup>1+</sup><sup>3</sup> gerechnet. In der Tab. 1 sind die Lage- und Temperaturparameter aufgeführt; die in Klammern angegebenen Zahlen geben die Standardabweichungen an.

Punkt.	Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
4c	Yb (1)	0,25	0	0,5159 (2)	0,76 (2)
4d	Yb (2)	0,3770 (1)	0,25	0,25	0,93 (2)
4d	Na (1)	0,611 (2)	0,25	0,25	0,80 (20)
4d	Na (2)	0,879 (1)	0,25	0,25	0,90 (20)
8e	NH <sub>2</sub> (1)	0,366 (2)	0,016 (2)	0,285 (3)	1,81 (33)
8e	NH <sub>2</sub> (2)	0,480 (2)	0,267 (2)	0,477 (3)	1,83 (37)
8e	NH <sub>2</sub> (3)	0,253 (2)	0,260 (2)	0,032 (2)	1,33 (29)
8e	NH <sub>2</sub> (4)	0,142 (2)	-0,001 (2)	0,736 (3)	1,62 (32)

Tab. 1. Lage- und Temperaturparameter.

Sonderdruckanforderungen an Dr. HERBERT JACOBS, Institut f. anorgan. Chemie d. Univ. Kiel, D-2300 Kiel, Olshausenstr. 40–60, Haus 22.

<sup>1</sup> A. STUHR, H. JACOBS u. R. JUZA, Z. Naturforsch. 25 b, 1483 [1970].

<sup>2</sup> L. H. THOMAS u. K. UMEMA, J. chem. Physics 26, 293 [1957].

<sup>3</sup> International tables for x-ray crystallography, Vol. III, p. 202, Kynoch Press, Birmingham 1968.

Yb(1) — NH <sub>2</sub> :	2 NH <sub>2</sub> (1): 2,43	2 NH <sub>2</sub> (3): 2,43	2 NH <sub>2</sub> (4): 2,28	(3)
Yb(2) — NH <sub>2</sub> :	2 NH <sub>2</sub> (1): 2,37	2 NH <sub>2</sub> (2): 2,28	2 NH <sub>2</sub> (3): 2,44	(3)
Na(1) — NH <sub>2</sub> :	2 NH <sub>2</sub> (2): 2,57	2 NH <sub>2</sub> (3): 2,96	2 NH <sub>2</sub> (4): 2,56	(5)
Na(2) — NH <sub>2</sub> :	2 NH <sub>2</sub> (2): 2,52	2 NH <sub>2</sub> (3): 2,80	2 NH <sub>2</sub> (4): 2,52	(5)

Tab. 2. Yb- und Na—NH<sub>2</sub>-Abstände (in Å).

Im Gitter des Na[Yb(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] läßt sich die Amidionen-anordnung von einer kubisch dichten Packung durch starke Deformation ableiten; in Richtung [210] ergibt sich die Schichtenfolge ABC.

Die Yb- und Na—NH<sub>2</sub>-Abstände (in Å) sind in Tab. 2 angegeben. Ytterbium befindet sich in schwach deformierten Oktaederlücken. Die Na<sup>+</sup>-Ionen sind in sehr stark deformierten Oktaederlücken; eine der Oktaederkanten ist so weit entfernt, daß man besser von einer stark deformierten Tetraederlücke spricht.

In den Amidionen-Ebenen senkrecht [100] liegt jeweils in  $\sim n/8$  mit  $n=0$  bis 8 folgende Kationenverteilung vor: leer, 1 Yb + 2 Na, 2 Yb, 1 Yb + 2 Na, leer, 1 Yb + 2 Na, 2 Yb, 1 Yb + 2 Na, leer. Die kürzesten Yb—Yb-Abstände (3,70 Å) sind zwischen den mit Ytterbium besetzten, benachbarten Schichten; über nicht

besetzte Schichten hinweg betragen sie 6,27 Å. In dem Na[Yb(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] erkennt man demnach einen Übergang zur Schichtung, während beim Na<sub>3</sub>[Y(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] eine weitgehend gleichmäßige Verteilung der Kationen vorliegt.

An der Struktur des Na[Yb(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] werden noch weitere Rechnungen durchgeführt. Insgesamt liegen über 4000 Meßdaten vor. Hiermit soll versucht werden, die Temperaturfaktoren anisotrop zu verfeinern und eventuell den Wasserstoff am Amidion zu lokalisieren.

Die Strukturberechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Kiel durchgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Förderung dieser Untersuchung.

### Effect of Adenosine-(3',5')-monophosphate on the Inhibition of Dark Repair by Caffeine

A. WACKER, H. FELLER, P. CHANDRA,  
and T. K. R. REDDY

Institut für Therapeutische Biochemie der Universität  
Frankfurt/M.

(Z. Naturforsch. 26 b, 166—167 [1971]; eingegangen am 10. Oktober 1970,  
revidiert am 7. Dezember 1970)

Photochemical lesions in DNA, produced on irradiation of bacterial cells with u.v. light<sup>1</sup>, can be repaired by two processes, photoreactivation and dark reactivation. The dark reactivation includes excision repair and recombination repair. The excision repair part of the dark reactivation is known to be inhibited by caffeine<sup>2-4</sup>.

The dark reactivation enables one to explain the molecular basis of the so-called excision repair systems<sup>5,6</sup>, by which the pyrimidine dimers as such and also the neighbouring nucleotides in the DNA are enzymatically removed. The points of attack here are the phosphodiester bonds in the DNA. It is known that in the mammalian system caffeine inhibits phosphodiesterase<sup>7</sup>, which hydrolyses adenosine-(3',5')-monophosphate (cAMP) to AMP. This tempted us to

examine the role of cAMP in the inhibition by caffeine of the dark-recovery phenomenon of u.v.-irradiated *E. coli* 15T<sup>-</sup>.

### Experimental

Adenosine-(3',5')-monophosphate was purchased from Boehringer Mannheim GmbH. Other chemicals used in this work were of reagent grade and were obtained from Merck, or from Difco Laboratories, Detroit (Michigan), USA. *E. coli* 15T<sup>-</sup>, from the collection of this institute, was maintained on Bacto-agar (2.5%) containing 0.5% NaCl and 1.5% nutrient broth, as well as on glucose-salts synthetic medium supplemented with thymine for smooth colony growth.

*E. coli* 15T<sup>-</sup> was grown at 37°C for 20 hrs in steam sterilised glucose-salts medium containing 2 µg/ml of thymine. At appropriate times cells were spun down at 4°C and suspended in 0.14% saline at 10<sup>7</sup> cells/ml. 5 ml of this suspension were irradiated with a Hanau UV lamp (Quarzlampen Gesellschaft, Hanau, Type NN 30/89, main output at 253.7 nm). After irradiation suitable aliquots were diluted with saline after each u.v. dose and plated on Bacto-agar. Caffeine (100 µg/ml) was incorporated in Bacto agar (2.0%) containing 0.5% NaCl and 0.8% nutrient broth, and 100 µg/ml of cAMP was instilled just before plating the irradiated

Reprints request to Prof. Dr. A. WACKER, Institut f. Therap. Biochemie d. Univ., D-6000 Frankfurt a. M., Ludwig-Rehn-Str. 14.

<sup>1</sup> A. WACKER, Progr. in nucleic acid research 1, 369 [1963].

<sup>2</sup> E. M. WITKIN, X. Int. Cong. Genetics I, 280 [1958].

<sup>3</sup> E. M. WITKIN and E. L. FARQUHARSON, Mutation as a cellular process, P. 36, J. & A. Churchill Ltd., London 1969.

<sup>4</sup> M. LIEB, Z. Vererbungslehre 92, 416 [1961].

<sup>5</sup> R. B. SETLOW and W. L. CARRIER, Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 226 [1964].

<sup>6</sup> R. P. BOYCE and P. HOWARD-FLANDERS, Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 293 [1964].

<sup>7</sup> G. A. ROBINSON, R. W. BUTCHER, and E. W. SUTHERLAND, Ann. Rev. Biochemistry 37, 149 [1968].

suspension. After incubation at 37 °C overnight, cell counts were made to calculate the percentage survivors as shown in the Figure.

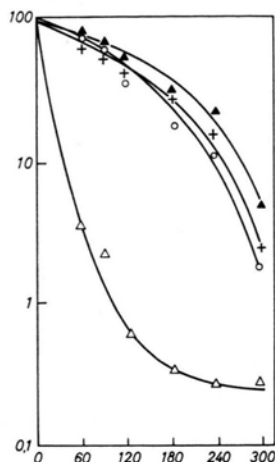


Fig. 1. Dark repair of u.v.-inactivated *E. coli* 15T<sup>-</sup> in the presence of caffeine and cAMP. Survival of *E. coli* 15T<sup>-</sup> in the presence of caffeine (Δ-Δ), cAMP (o-o), caffeine and cAMP (▲-▲) and the control (+-+). Ordinate: Percent survival; Abscissa: UV-dose (ergs/mm<sup>2</sup>).

As shown in the Fig. 1, caffeine strongly inhibits the excision repair part of the dark reactivation in *E. coli* 15T<sup>-</sup> at the u.v. doses used. This inhibition can be reversed by cAMP. It is to be noted that in the presence of cAMP alone, the dark-reaktivation directs no significant influence in the survival rates.

Recently it was reported that, in vivo<sup>8</sup> as well as in vitro<sup>9</sup>, caffeine depresses the excision of pyrimidine dimers, presumably by binding to the excision enzyme involved in dark repair. The reversal with cAMP of the inhibition by caffeine in our experiments indicates that both compounds compete with the phosphodiesterase-like enzymes necessary for the removal of u.v. photo-products, whereby cAMP binds to the enzyme with a greater affinity than caffeine.

<sup>8</sup> A. S. SIDEROPOULOS and D. M. SHANKEL, *J. Bacteriol.* **96**, 198 [1968].

<sup>9</sup> K. SHIMADA and Y. TAKAGI, *Biochim. biophysica Acta* [Amsterdam] **145**, 763 [1968].

### Photochemistry and Photobiology of 5-Ethyl- and 5-Propyldeoxyuridine

KAILASH K. GAURI, WOLFGANG RÜGER  
and ADOLF WACKER

Institut für Therapeutische Biochemie der Universität  
Frankfurt a. M.

(*Z. Naturforsch.* **26 b**, 167-168 [1971]; eingegangen am 22. Oktober 1970)

Thymine-, 5-ethyluracil- und 5-propyluracildeoxyriboside, irradiated with ultraviolet light (254 mμ) in a frozen aqueous solution undergo a photochemical

change which can be followed by extinction measurements at 266 mμ (Table 1). As follows from these results the absorption of thymine-deoxyriboside as well as that of 5-ethyluracildeoxyriboside increases on re-irradiation (254 mμ) in water, showing that dimerization<sup>1</sup> has taken place. However, the magnitudes of their dimerization are different. For example, at the same ultraviolet-light dose, the dimerization of thymine-deoxyriboside goes to an extent of 30% (80-50) while that of 5-ethyluracildeoxyriboside to to 6% (77-71) only. The inability of 5-propyluracildeoxyriboside to dimerize shows that it reacts in a different manner which still remains to be studied.

Compound	Test solution before irradiation	Absorption at 266 mμ in per cent				
		After irradiation in ice	After reirradiation in water			
UV Dose [ergs/mm <sup>2</sup> ·10 <sup>-5</sup> ]	—	2	0.2	0.4	1.2	2.4
Thymine-deoxyriboside	100	50	60	66	73	80
5-Ethyluracildeoxyriboside	100	71	76	77	76	60
5-n-Propyluracildeoxyriboside	100	73	73	72	64	49

Table 1. Relative change in absorption of thymine-, 5-ethyluracil- and 5-propyluracil-deoxyriboside after irradiation with ultraviolet light (254 mμ). Lamp: Low-pressure mercury lamp, NN 30/89 Quarzlampengesellschaft Hanau, Germany. Concentration: 10<sup>-4</sup> M. Synthesis: 5-ethyluracil- and 5-propyluracil-deoxyriboside were synthesized by the method described by HOFFER et al.<sup>8</sup>

Reprints request to Prof. Dr. A. WACKER, Institut für Therapeutische Biochemie der Universität D-6000 Frankfurt am Main, Ludwig-Rehn-Str. 14.

<sup>1</sup> R. BEUKERS and W. BERENDS, *Biochim. biophysica Acta* [Amsterdam] **41**, 550 [1960].

Experiments in this laboratory have shown that the lethal effect of ultraviolet-light on bacterial cells depend mainly, if not entirely, upon the photo-dimerization of thymine<sup>2,3</sup>. Accordingly, the bacteria in which thymine has been replaced by 5-ethyluracil should show a comparative resistance against ultraviolet-light because of a lower degree of dimerization of 5-ethyluracildeoxy-

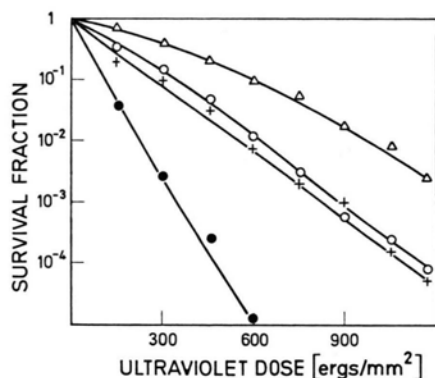


Fig. 1. Ultraviolet survival curves of *E. coli* 15T<sup>-</sup> grown in the presence of 1 µg/ml thymine (+-+), 1 µg thymine + 10 µg ethyluracil/ml (△-△), 1 µg thymine + 100 µg propyluracil/ml (○-○), and 1 µg thymine + 50 µg bromouracil/ml (●-●). For composition of the culture medium see DAVIS and MINGIOLI<sup>7</sup>.

<sup>2</sup> A. WACKER, H. DELLWEG, and D. WEINBLUM, *Naturwissenschaften* **47**, 477 [1960].

<sup>3</sup> A. WACKER, H. DELLWEG, and D. JACHERTS, *J. molecular Biol.* **4**, 410 [1962].

<sup>4</sup> S. GREER and S. ZAMENHOF, *Amer. chem. Soc. Meeting* 131st, 3c [1957].

riboside. As illustrated in Fig. 1, *E. coli* cells grown in the presence of 5-ethyluracil have become distinctly more resistant to ultraviolet-light. As a comparison we have irradiated *E. coli* 15T<sup>-</sup> cells containing 5-bromouracil, which is known to increase ultraviolet sensibility<sup>4</sup>.

By the use of <sup>3</sup>H-labelled ethyluracil and <sup>14</sup>C-labelled bromouracil we noticed in the experiment presented in Fig. 1 that 4.4% thymine were replaced by ethyluracil and about 40% by 5-bromouracil.

As our previous studies with a dimerization-resistant thymine analogue 5-azathymine have shown<sup>5</sup>, the present results bring a further evidence that the in-vivo effects of these compounds can be predicted from their in-vitro dimerization by ultraviolet-light. These results confirm our previous finding that thymine is mainly responsible for the ultraviolet damage in bacterial cells.

As shown in Fig. 1, the bacteria grown in presence of 5-propyluracil are not distinctly resistant to ultraviolet-light. This may be due to the rate of incorporation of 5-propyluracil in bacterial DNA. Experiments of PIECHOWSKA and SHUGAR<sup>6</sup> have shown also that ethyluracil is incorporated into bacterial DNA.

We would like to acknowledge with gratitude the support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft and would like to thank Miss BRIGITTE FEUCHT for the technical assistance during this study.

<sup>5</sup> A. WACKER and D. JACHERTS, *J. molecular Biol.* **4**, 413 [1962].

<sup>6</sup> M. PIECHOWSKA and D. SHUGAR, *Biochem. biophysic. Res. Commun.* **20**, 768 [1965].

<sup>7</sup> B. D. DAVIS and E. S. MINGIOLI, *J. Bacteriol.* **60**, 17 [1950].

<sup>8</sup> M. HOFFER, R. DUSCHINSKY, J. J. FOX, and N. YUNG, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4112 [1959].

Yb(1) — NH <sub>2</sub> :	2 NH <sub>2</sub> (1): 2,43	2 NH <sub>2</sub> (3): 2,43	2 NH <sub>2</sub> (4): 2,28	(3)
Yb(2) — NH <sub>2</sub> :	2 NH <sub>2</sub> (1): 2,37	2 NH <sub>2</sub> (2): 2,28	2 NH <sub>2</sub> (3): 2,44	(3)
Na(1) — NH <sub>2</sub> :	2 NH <sub>2</sub> (2): 2,57	2 NH <sub>2</sub> (3): 2,96	2 NH <sub>2</sub> (4): 2,56	(5)
Na(2) — NH <sub>2</sub> :	2 NH <sub>2</sub> (2): 2,52	2 NH <sub>2</sub> (3): 2,80	2 NH <sub>2</sub> (4): 2,52	(5)

Tab. 2. Yb- und Na—NH<sub>2</sub>-Abstände (in Å).

Im Gitter des Na[Yb(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] läßt sich die Amidionen-anordnung von einer kubisch dichten Packung durch starke Deformation ableiten; in Richtung [210] ergibt sich die Schichtenfolge ABC.

Die Yb- und Na—NH<sub>2</sub>-Abstände (in Å) sind in Tab. 2 angegeben. Ytterbium befindet sich in schwach deformierten Oktaederlücken. Die Na<sup>+</sup>-Ionen sind in sehr stark deformierten Oktaederlücken; eine der Oktaederkanten ist so weit entfernt, daß man besser von einer stark deformierten Tetraederlücke spricht.

In den Amidionen-Ebenen senkrecht [100] liegt jeweils in  $\sim n/8$  mit  $n=0$  bis 8 folgende Kationenverteilung vor: leer, 1 Yb + 2 Na, 2 Yb, 1 Yb + 2 Na, leer, 1 Yb + 2 Na, 2 Yb, 1 Yb + 2 Na, leer. Die kürzesten Yb—Yb-Abstände (3,70 Å) sind zwischen den mit Ytterbium besetzten, benachbarten Schichten; über nicht

besetzte Schichten hinweg betragen sie 6,27 Å. In dem Na[Yb(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] erkennt man demnach einen Übergang zur Schichtung, während beim Na<sub>3</sub>[Y(NH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] eine weitgehend gleichmäßige Verteilung der Kationen vorliegt.

An der Struktur des Na[Yb(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] werden noch weitere Rechnungen durchgeführt. Insgesamt liegen über 4000 Meßdaten vor. Hiermit soll versucht werden, die Temperaturfaktoren anisotrop zu verfeinern und eventuell den Wasserstoff am Amidion zu lokalisieren.

Die Strukturberechnungen wurden im Rechenzentrum der Universität Kiel durchgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Förderung dieser Untersuchung.

### Effect of Adenosine-(3',5')-monophosphate on the Inhibition of Dark Repair by Caffeine

A. WACKER, H. FELLER, P. CHANDRA,  
and T. K. R. REDDY

Institut für Therapeutische Biochemie der Universität  
Frankfurt/M.

(Z. Naturforsch. 26 b, 166—167 [1971]; eingegangen am 10. Oktober 1970,  
revidiert am 7. Dezember 1970)

Photochemical lesions in DNA, produced on irradiation of bacterial cells with u.v. light<sup>1</sup>, can be repaired by two processes, photoreactivation and dark reactivation. The dark reactivation includes excision repair and recombination repair. The excision repair part of the dark reactivation is known to be inhibited by caffeine<sup>2-4</sup>.

The dark reactivation enables one to explain the molecular basis of the so-called excision repair systems<sup>5,6</sup>, by which the pyrimidine dimers as such and also the neighbouring nucleotides in the DNA are enzymatically removed. The points of attack here are the phosphodiester bonds in the DNA. It is known that in the mammalian system caffeine inhibits phosphodiesterase<sup>7</sup>, which hydrolyses adenosine-(3',5')-monophosphate (cAMP) to AMP. This tempted us to

examine the role of cAMP in the inhibition by caffeine of the dark-recovery phenomenon of u.v.-irradiated *E. coli* 15T<sup>-</sup>.

### Experimental

Adenosine-(3',5')-monophosphate was purchased from Boehringer Mannheim GmbH. Other chemicals used in this work were of reagent grade and were obtained from Merck, or from Difco Laboratories, Detroit (Michigan), USA. *E. coli* 15T<sup>-</sup>, from the collection of this institute, was maintained on Bacto-agar (2.5%) containing 0.5% NaCl and 1.5% nutrient broth, as well as on glucose-salts synthetic medium supplemented with thymine for smooth colony growth.

*E. coli* 15T<sup>-</sup> was grown at 37°C for 20 hrs in steam sterilised glucose-salts medium containing 2 µg/ml of thymine. At appropriate times cells were spun down at 4°C and suspended in 0.14% saline at 10<sup>7</sup> cells/ml. 5 ml of this suspension were irradiated with a Hanau UV lamp (Quarzlampen Gesellschaft, Hanau, Type NN 30/89, main output at 253.7 nm). After irradiation suitable aliquots were diluted with saline after each u.v. dose and plated on Bacto-agar. Caffeine (100 µg/ml) was incorporated in Bacto agar (2.0%) containing 0.5% NaCl and 0.8% nutrient broth, and 100 µg/ml of cAMP was instilled just before plating the irradiated

Reprints request to Prof. Dr. A. WACKER, Institut f. Therap. Biochemie d. Univ., D-6000 Frankfurt a. M., Ludwig-Rehn-Str. 14.

<sup>1</sup> A. WACKER, Progr. in nucleic acid research 1, 369 [1963].

<sup>2</sup> E. M. WITKIN, X. Int. Cong. Genetics I, 280 [1958].

<sup>3</sup> E. M. WITKIN and E. L. FARQUHARSON, Mutation as a cellular process, P. 36, J. & A. Churchill Ltd., London 1969.

<sup>4</sup> M. LIEB, Z. Vererbungslehre 92, 416 [1961].

<sup>5</sup> R. B. SETLOW and W. L. CARRIER, Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 226 [1964].

<sup>6</sup> R. P. BOYCE and P. HOWARD-FLANDERS, Proc. nat. Acad. Sci. USA 51, 293 [1964].

<sup>7</sup> G. A. ROBINSON, R. W. BUTCHER, and E. W. SUTHERLAND, Ann. Rev. Biochemistry 37, 149 [1968].