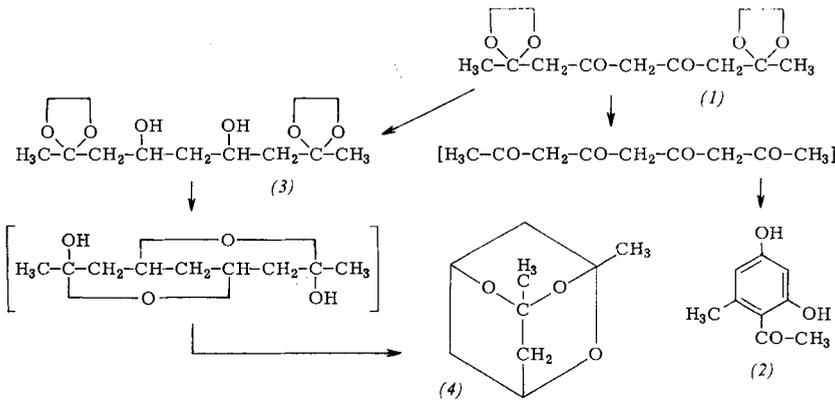
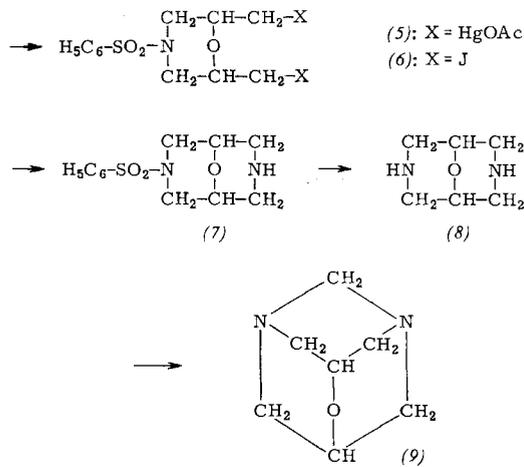


Zur Synthese des 1.3-Diaza-6-oxa-adamantans (9) wurde ausgehend von N-Benzolsulfonyl-diallylamin durch Anlagerung von Quecksilberacetat N-Benzolsulfonyl-2.6-bis-(acetoxymercurimethyl)-morpholin (5) hergestellt. Nach Aus-

Die Anregung wird auf geeignete, bei etwa 5300 Å fluoreszierende Farbstoffe übertragen; so steigt die Leuchtintensität bei Zugabe von Eosin zu Lösungen von Rinderserumalbumin 10–20 Sekunden nach Bestrahlung um etwa 2 Zehnerpoten-



tausch der Quecksilber-Reste gegen Jod wurde die Dijod-Verbindung (6) mit Ammoniak zu N-Benzolsulfonyl-9-oxa-bispidin (7) cyclisiert. Das durch reduktive Sulfonamid-Spaltung erhaltene 9-Oxa-bispidin (8) ergab durch Kondensation mit Formaldehyd 1.3-Diaza-6-oxa-adamantans (9), das in seinen Eigenschaften weitgehend dem 1.3-Diaza-adamantans gleicht.



[VB 755]

Angeregte Zustände von Proteinen

J. Stauff, Frankfurt/Main

Biochemisches Colloquium, am 8. November 1963 in Gießen

Gelegentlich in biologischen Systemen (Hefe, Leberhomogenat) beobachtete schwache Chemilumineszenz läßt auf angeregte Zustände schließen, die nicht von einer Lichtabsorption herrühren. Wegen der Bedeutung solcher Zustände für Energie- und Elektronentransportvorgänge [1] bei biochemischen Prozessen wurde die Anregbarkeit von Proteinen untersucht. Einige Proteine [aber auch Desoxyribonucleinsäure (DNS)] zeigten in verdünnter wäßriger Lösung (0,1–1 %) bei $\text{pH} = 7,5$ und 20°C eine schwache Phosphoreszenz mit Abklingzeiten zwischen 20 und 150 Sekunden. Die Spektren der angeregten Proteine besitzen Maxima bei Lichtwellenlängen unterhalb 2800, bei etwa 4000 und zwischen 5000 und 5600 Å.

[1] A. Szent-Györgyi: Bioenergetics. Academic Press, New York 1957.

zen an. Die Anregbarkeit verschwindet völlig bei Denaturierung des Proteins durch Wärme, Detergentien, Harnstoff und Guanidin/HCl, ebenso bei oxydativer oder reduktiver Spaltung der SS-Brücken. Sie beruht vermutlich auf einem kooperativen Effekt der intramolekularen Wasserstoffbrücken des Proteinmoleküls. Eine Unterstützung dieser Deutung liefern die Beobachtungen, daß Eis, Formamid in flüssigem und festem Zustand sowie Mischungen von Chloräthanol und H_2O ebenfalls eine durch sichtbares Licht anregbare Phosphoreszenz mit Abklingzeiten zwischen 10 und 50 Sekunden zeigen. – Proteine können auch durch eine chemische Reaktion, die angeregten Sauerstoff erzeugt, in den gleichen angeregten langlebigen Zustand überführt werden wie durch sichtbares Licht.

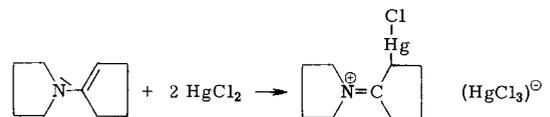
[VB 766]

Neuere Strukturuntersuchungen an Quecksilber-Verbindungen

K. Brodersen, Aachen

GDCh-Ortsverband Erlangen, am 22. November 1963

Tertiäre Enamine (z. B. 1-Pyrrolidino-1-cyclohexen, 1-Pyrrolidino-1-cycloocten, 1-Pyrrolidino-isobuten, 1-Morpholino-1-cyclohepten und α -Morpholino-styrol) bilden bei der Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid oder -bromid in Äther α,β -ungesättigte Ammoniumsalze, die N-mercuriert sind. Bei der Reaktion zwischen 1-Pyrrolidino-1-cyclopenten mit HgCl_2 oder HgBr_2 in Äther werden jedoch C-mercurierte Immoniumsalze erhalten:



Durch Reduktion (mit metallischem Natrium oder Kaliumformiat in Gegenwart von Kalium-tert.butylat als Protonenfänger oder Lithiumalanat bei -70°C) wird bei den C-mercurierten Immoniumsalzen das gesättigte tertiäre Amin (Pyrrolidino-cyclopentan) neben metallischem Quecksilber und Halogeniden erhalten. Bei den N-mercurierten Enammoniumsalzen liefert die Reduktion die Enamine zurück, deren Hydrolyseprodukte charakterisiert werden können. Der Übergang der Enamine in N-mercurierte Enammoniumsalze ist von einer bathochromen Verschiebung der Doppelbindungsbande im IR-Spektrum, der Übergang in C-mercurierte Immoniumsalze von einer hypsochromen Verschiebung begleitet.

[VB 758]