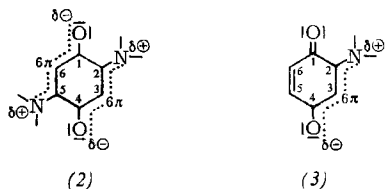
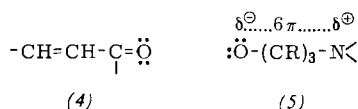


turelementen der Formel (1) innerhalb eines Moleküls gedeutet werden [1]. Beispielsweise sind die 2,5-Diamino-p-benzochinone (2) als Kopplungsprodukte zweier Trimethinmerocyanine (1), $X=NR_2$, $X'=O$, $n=3$, aufzufassen.



In Analogie dazu werden die Eigenschaften der monosubstituierten Chinonfarbstoffe, zum Beispiel der 2-Amino-p-benzochinone (3) auf eine Polyen-Polymethin-Kopplung zurückgeführt. Die nach einer vervollständigten LCAO-MO-Methode berechneten Termschemata des ungekoppelten Polyens (4) und des ungekoppelten Polymethins (5) lassen sich durch schrittweise Annäherung der Molekülbruchstücke, das heißt durch stufenweise Erhöhung des Resonanzintegrals an den koppelnden Bindungen C(1)–C(2) und C(4)–C(5), in das Termschema des Monoaminochinons (3) überführen.



Diese Vorstellungen werden durch die Ergebnisse von IR- und NMR-Messungen bestätigt. Die C=O-Valenzschwingung der Polyenseite liegt bei höheren Frequenzen als die der Polymethinseite. Die chemischen Verschiebungen der Protonen von (3) stimmen nach Korrektur für den Ringstrom mit denen des ungekoppelten Polyens und des ungekoppelten Trimethinmerocyanins weitgehend überein.

Auf Grund der Unsymmetrie der Polyen-Polymethin-Kopplung ist der langwelligste $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der monosubstituierten Benzochinone erlaubt. Diese absorbieren daher im sichtbaren Spektralbereich wesentlich intensiver als die zentrosymmetrischen Verbindungen vom Typ (2), bei denen das Symmetrieverbot des langwelligsten Übergangs nur geringfügig durch eine Herzberg-Teller-Mischung aufgehoben wird [2].

[1] S. Dähne, D. Leupold, H. Paul u. J. Ranft, Mber. dtsh. Akad. Wiss. 7, 25 (1965); D. Leupold u. S. Dähne, Theoret. chim. Acta 3, 1 (1965).

[2] S. Dähne u. D. Leupold, Z. Naturforsch. 20b, 76 (1965); D. Leupold u. S. Dähne, J. molecular Spectroscopy, im Druck.

16

Spezifität und Wirkungsweise des Pepsins bei der Kondensation von Oligopeptiden

H. Determann, Frankfurt/Main

Bei der Plastein-Reaktion unter Pepsin-Katalyse spielen die endständigen Aminosäuren der Peptide eine entscheidende Rolle. Die Spezifität des Pepsins ist bei der Kondensationsreaktion stärker ausgeprägt als bei der Hydrolyse. So lassen sich Pentapeptide mit L-Leucin, L-Phenylalanin und L-Tyrosin am Carboxylende kondensieren, während L-Valin, L-Isoleucin oder D-Phenylalanin zum Verlust der Aktivität führen. Das Amino-Ende scheint für die Reaktivität weniger entscheidend zu sein. Hier läßt sich das L-Tyrosin durch L-Alanin ersetzen; D-Phenylalanin erlaubt aber auch am Aminoende die Reaktion nicht. Eine D-Aminosäure im Peptidinneren bleibt ohne Einfluß auf die Kondensierbarkeit. (Versuche mit J. Heuer und D. Jaworek).

Es ist noch weitgehend unbekannt, wie die Peptidhydrolyse unter Pepsin-Katalyse vor sich geht. Auf Grund der Spezifi-

tät des Pepsins in unseren Kondensationsversuchen glauben wir auf eine Aktivierung der Carboxylgruppe schließen zu können. Unsere Versuche, ein reaktives Zwischenprodukt durch Zugabe verschiedener Acceptoren abzufangen, waren nicht erfolgreich. Wir fanden weder eine Hemmung der Plastein-Reaktion, noch einen Einbau der Zusätze ins Polypeptid, wenn Alanin, Phenyllessigsäure, Alaninamid oder Acetyl-Tyrosin in wechselnden Mengen im Reaktionsansatz vorhanden waren.

17

Chelatbildung der Elemente Neptunium, Plutonium und Americium mit Derivaten des 8-Hydroxychinolins

S. H. Eberle und C. Keller, Karlsruhe

Die drei- und vierwertigen Ionen der Transurane bilden mit 8-Hydroxychinolin (Oxin) und seinen 5,7-Dihalogenderivaten Verbindungen der Formen ML_3 und ML_4 ($HL = C_9H_7ON$ und Derivate). Mit 2-Methyloxin konnten aus wäßriger Lösung nur basische Substanzen erhalten werden, die neutrale Neptuniumverbindung entsteht bei der Unterwasserschmelze. $Pu(OX)_3$ ist – ähnlich dem $Ce(OX)_3$ – sehr oxydationsempfindlich und nur bei vollständigem Sauerstoffausschluß erhältlich. Fünfwertiges Neptunium bildet das in Wasser und organischen Lösungsmitteln schwerlösliche neutrale Chelat $NpO_2(OX) \cdot (H_2O)_2$ und ein wasserlösliches Anion $[NpO_2(OX)_2 \cdot aq]^-$. Mit Plutonium(V) entstanden nur Chelate der Formel $PuO_2(L)(HL)_2 \cdot aq$. 2-Methyloxin (HMOX) ergab bei beiden Ionen eine Substanz der Zusammensetzung $MO_2(MOX)(HMOX) \cdot aq$. Die sechswertigen Actiniden werden durch alle verwendeten Reagentien reduziert, eine Chelatbildung konnte nicht beobachtet werden.

Die Extrahierbarkeit und die Stabilitätskonstanten der Komplexe zeigen eine ausgeprägte Ähnlichkeit zum Verhalten der Komplexe der Seltenen Erden, des Thoriums und des Uran-(IV); die Beständigkeit der Actiniden-Chelate ist aber stets größer als die der Vergleichselemente. Bei den Reaktionen der fünfwertigen Ionen mit den Sulfonsäuren des 8-Hydroxychinolins entstehen stufenweise die 1:1- und 1:2-Komplexe, deren Stabilitätskonstanten für Neptunium und Plutonium gleich sind. Die Messungen zeigen, daß die Tendenz zur Chelatbildung mit Oxinderivaten in der Reihenfolge $M(IV) > M(III) > M(V)$ abnimmt.

18

Transport und Phasengrenzreaktionen von Defektelektronen in Silberbromid

E. Eisenmann und W. Jaenicke, Erlangen

Zwischen der durch Diffusion bestimmten Beweglichkeit von Defektelektronen in AgBr und ihrer Hall-Beweglichkeit besteht bei Zimmertemperatur eine Diskrepanz von 4 Zehnerpotenzen. Um festzustellen, ob Reaktionen an der Phasengrenze, Einfangreaktionen im Kristallinneren oder raumla- dungsbedingter Transport die Ursachen sind, wurde eine galvanische Kette polarisiert, bei der ein AgBr-Einkristall als Diaphragma auf einer Seite an ein Oxydationsmittel grenzte. Aus der Wanderungsgeschwindigkeit der dabei auftretenden Grenze wurde die Beweglichkeit bestimmt. Gleichzeitig erlaubte die stationäre Stromspannungsabhängigkeit in beiden Polarisationsrichtungen die Untersuchung geschwindigkeitsbestimmender Phasengrenzreaktionen. Die mit Hilfe der wandernden Grenze und aus der Diffusion bestimmten Beweglichkeiten sind gleich. Die Beweglichkeit hat zwischen 0 und 150 °C eine Aktivierungsenergie von 0,71 eV, läuft bei 175 °C durch ein Maximum und zeigt bei höheren Temperaturen (Messung bis 250 °C) einen negativen Temperaturkoeffizienten. Dieser Kurvenzug stimmt mit der Hall-Beweglichkeit überein, wenn man die bis 140 °C gemessenen Werte der Hall-Beweglichkeit extrapoliert. Zur Deutung werden Einfangprozesse herangezogen.