

E. coli K 12 isoliert hat. Im Gegensatz zu Penrose et al.^[136] fand Anraku nach Chromatographie über DEAE-Cellulose zwei leucinbindende Fraktionen, von denen die kleinere allerdings nicht weiter charakterisiert worden ist. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der leucinbindenden Proteine aus *Oxendens* und *Anrakus* Laboratorium stimmten weitgehend überein. Die beiden Proteine besitzen sehr ähnliche Affinitäten zu ihren Substraten Leucin und Isoleucin und eine hohe Bindungsspezifität. Wie Anraku zusätzlich feststellte^[138], hemmen neben Jodessigsäure und NEM auch andere Agentien wie Zn^{2+} oder EDTA die Bindung des Leucins nicht wesentlich, obwohl sie als starke Inhibitoren des aktiven Leucintransportes bekannt sind. Die isolierten leucinbindenden Proteine scheinen demnach nicht zum energieübertragenden Teil des aktiven Leucintransportes zu gehören. Damit kann ihnen nach den Modellvorstellungen wiederum nur Erkennungs- und/oder Translokationsfunktion zukommen. Die wichtigste zusätzliche Information durch Anraku ist die Feststellung, daß der durch osmotischen Schock beeinträchtigte Leucintransport regeneriert werden kann, wenn den Zellen das gereinigte leucinbindende Protein sowie ein zweites, noch nicht näher charakterisiertes Protein aus der Schockflüssigkeit zugesetzt wird^[139]. Das gleiche gilt für den Galaktosetransport. Die „Erholung“ hängt vom Energiestoffwechsel ab; sie bedeutet einen echten Kapazitätsanstieg des aktiven Transportes. Die Bindungsfähigkeit der geschockten Zellen für gereinigtes Protein zeigt Sättigungsverhalten. Ein weiteres schocklabiles Transportsystem für die aktive Aufnahme von Arginin untersuchten Wilson und Holden^[140, 141] bei *E. coli* W. Arginin wird durch ein

[140] O. H. Wilson u. J. T. Holden, J. biol. Chemistry 244, 2737 (1969).

[141] O. H. Wilson u. J. T. Holden, J. biol. Chemistry 244, 2743 (1969).

spezifisches System aktiv transportiert und im Zellinneren auf mehreren Wegen sehr rasch metabolisiert. Osmotische Schockbehandlung beeinträchtigt sowohl den aktiven Arginintransport als auch den durch die Arginin-Decarboxylase eingeleiteten Abbau. Die Proteine der Schockflüssigkeit wurden chromatographisch fraktioniert; unter ihnen befanden sich vier, die Arginin in stärkerem Maße zu binden vermochten. Die Fraktionen I und III haben die höchste spezifische Affinität für Arginin, welches etwa 20-mal besser als Lysin gebunden wird. Die Dissoziationskonstanten beider Komplexe sind gleich und liegen zwischen $0.5 \cdot 10^{-6}$ und $1 \cdot 10^{-6}$. Beide Fraktionen zeigen gegenüber Arginin keine enzymatische Aktivität.

Wie in Anrakus Experimenten kann die durch Schock verminderte Transportkapazität der Zellen – zumindest zum größten Teil – wiederhergestellt werden. Die Rekonstitution ist konzentrationsabhängig; Fraktion I scheint sich mehr auf die Anfangsgeschwindigkeit der Aufnahme, Fraktion II eher auf die Verteilung im stationären Zustand auszuwirken. Die übrigen argininbindenden Fraktionen haben auf die Rekonstitution des Transportes keinen Einfluß. Im übrigen ist die Rekonstitution durch die Fraktion I und III spezifisch für Arginin, da weder der Leucin- noch der Lysintransport regeneriert wird.

Obwohl auch in diesem Fall alle Befunde dafür sprechen, daß die isolierten Proteine Teile eines Transportsystems sind, ist ihre Rolle innerhalb des Gesamtsystems noch unklar. Wie bei den übrigen regenerierbaren Systemen ist die Tatsache besonders interessant, daß eine bestimmte Membranfunktion durch relativ milde physikalische Behandlung der Zellen verlorengeht, aber sehr einfach wiederherzustellen ist, offenbar ohne daß dazu eine größere Umorganisation oder gar Neusynthese der Membran erforderlich ist.

Eingegangen am 12. August 1969 [A 755]

ZUSCHRIFTEN

3,7,11-Cyclotridecatrien-1-on und 11-Vinyl-3,7-cycloundecadien-1-on

Von Heinz Breil und Günther Wilke^[*]

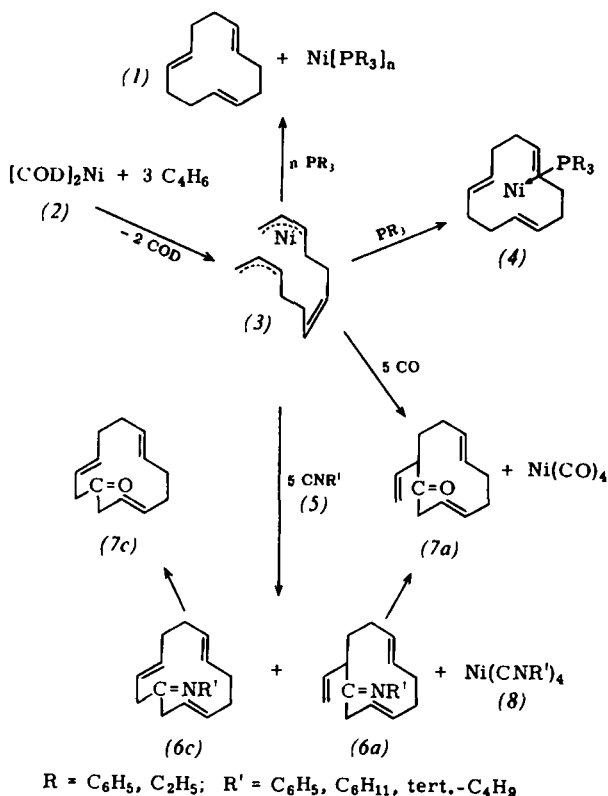
Butadien wird von „nacktem Nickel“ (bei 20–100 °C) zu 1,5,9-Cyclododecatrien (1) cyclotrimerisiert^[1,2]. Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) (2) bildet mit flüssigem Butadien unter Rückfluß (unterhalb 0 °C) einen kristallisiert isolierbaren Komplex $C_{12}H_{18} \cdot Ni$ (3), in dem eine $C_{12}H_{18}$ -Kette über zwei endständige π -Allylreste an das Nickelatom gebunden ist^[1,2]. (3) reagiert mit Elektronendonoren wie Phosphinen (PR_3) im Molverhältnis 1 : 1 unter C–C-Verknüpfung zu 1,5,9-Cyclododecatrien-phosphin-nickel(0) (4) und mit überschüssigem Phosphin zu (1) und $Ni(PR_3)_n$ mit $n = 2-4$ ^[1,2]. Bei –40 bis –60 °C ergibt (3) mit Kohlenmonoxid unter Einschiebung 11-Vinyl-3,7-cycloundecadien-1-on^[1,2] (7a).

Wir haben jetzt gefunden, daß (3) sich mit Isocyaniden (5) ebenfalls unter Einschiebung zu Iminen (6a) bzw. (6c) des Vinylcycloundecadienons (7a) bzw. des Cyclotridecatrienons

(7c) umsetzt; gleichzeitig entstehen Tetrakis(isocyanid)nickel(0)-Komplexe (8).

Man läßt dazu auf den leicht zugänglichen^[3] Komplex (2) flüssiges Butadien einwirken, bis alle Kristalle verschwunden sind. Das tiefrote, flüssige Reaktionsprodukt wird bei 0 °C mit Isocyanid ($Ni : (5) = 1 : 5$) versetzt, ausfallendes (8) abfiltriert und das Isomerengemisch aus (6a) und (6c) isoliert. Die Ausbeuten an (6) erreichen 40 bis 70% (bezogen auf (2)).

Die Isomeren (6) lassen sich mit 30-proz. $CH_3COOH / 3.5 N H_2SO_4$ (1 : 1) verseifen und gehen dabei in die vier Ketone (7a–d) über, die durch Destillation weitgehend getrennt wurden. Anhand der IR-, 1H -NMR- und Massenspektren konnten wir (7a), 11-Äthyliden-3,7-cycloundecadien-1-on (7b) und 3,7,11-Cyclotridecatrien-1-on (7c) identifizieren. (7b) entsteht offenbar bei der sauren Verseifung von (6) aus (7a). (7d) ist vermutlich ein Isomeres von (7c) mit einer cis-Doppelbindung. Die Isomerenverteilung (GC-Analyse) variiert mit dem verwendeten Isocyanid: tert.- C_4H_9NC bzw. $C_6H_{11}NC$: (7a) : (7b) : (7c) : (7d) = 2 : 1 : 90 : 7 bzw. 42 : 41 : 13 : 4 – d.h., die sperrige tert.-Butylgruppe bewirkt, daß bevorzugt die endständigen C-



Atome in (3) mit dem Isocyanid-C-Atom verknüpft werden, während bei Cyclohexylisocyanid die Atome C-3 und C-12 in (3) reagieren; das Verhältnis von C₁₁- : C₁₃-Ring beträgt etwa 3 : 97 bzw. 83 : 17.

Aus (7c) erhält man durch katalytische Hydrierung Cyclo-tridecanon, Fp = 32 °C (Lit.).

Eingegangen am 19. Februar 1970 [Z 169]

[*] Prof. Dr. G. Wilke und Dr. H. Breil
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] G. Wilke et al., *Angew. Chem.* 75, 10 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 105 (1963).

[2] B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E. G. Hoffmann u. J. Brandt, *Liebigs Ann. Chem.* 727, 143 (1969).

[3] B. Bogdanović, M. Kröner u. G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* 699, 1 (1966).

Elektronenüberführung vom Lösungsmittel auf ein im Triplett-Zustand angeregtes Acceptor-Molekül

Von Günther Briegleb und Helmut Schuster[*]

Wir untersuchten den Einfluß der Elektronen-Donor-Acceptor-(EDA)-Komplexbildung sowohl auf das Triplett-Triplett-(TT)-Absorptionsspektrum als auch auf das Phosphoreszenzspektrum der Elektronendonorkomponente an Komplexen [DA] der Donoren (D) Naphthalin (1) und Phenanthren (2) mit den Acceptoren (A) Tetrachlorphthalsäureanhydrid (3) und Pyromellitsäuredianhydrid (4) bei T = 96 bis 118 °K in Lösung in Dipropyläther-Glas^[1].

Bei Anreicherung von triplett(T)-angeregten Molekülen (1) bzw. (2) durch Blitzanregung in die Charge-transfer-(CT)-Absorptionsbande der gelösten Komplexe bei T ≈ 100 °K und einem Konzentrationsverhältnis q = c_D/c_A = 1 erhält man das TT-Absorptionsspektrum, das Phosphoreszenzspektrum und die mittlere Lebensdauer τ des T-Anregungszustandes von (1) bzw. (2) im Komplex [D_T^{*} ··· A]. Die Spektren und τ sind durch die Komplexbildung verändert.

Bei höheren Temperaturen, T = 105–118 °K, oder/und Donor-Überschuß (q = 100) wurde eine erhebliche Veränderung

der TT-Absorption, des Phosphoreszenzspektrums und der Lebensdauer des T-angeregten Donors beobachtet infolge einer Excimeren-Bildung D · D_T^{*} ··· A.

Weiterhin waren zwischen 12 und 20 · 10³ cm⁻¹ außerhalb des typischen Spektralbereichs der Donor-TT-Absorption von (1) (23–27 · 10³ cm⁻¹) sowie (2) (20–24 · 10³ cm⁻¹) neue, relativ intensive, breite Absorptionsbanden ohne Feinstruktur zu erkennen, die als erstmaliger Nachweis von CT-Absorptionsbanden einer Elektronenüberführung von einem T-angeregten Donor zu einem unbesetzten Energieniveau eines Acceptors^[2] gedeutet werden konnten.

Im folgenden sollen Ergebnisse von Untersuchungen über eine Elektronenüberführung von Dipropyläther (PÄ) als n-Donor auf die darin gelösten, T-angeregten Acceptoren (3) und (4) mitgeteilt werden^[3]. Wir verglichen die TT-Absorptionsspektren von (4) und (3) in einem Lösungsmittel-Glas aus 75 % Butylacetat, 19 % Methylcyclohexan und 6 % Isopentan (BA) im Spektralbereich 12–27 · 10³ cm⁻¹ (Abb. 1: b, d) mit den entsprechenden Spektren von Lösungen in (PÄ)-Glas (Abb. 1: a, c):

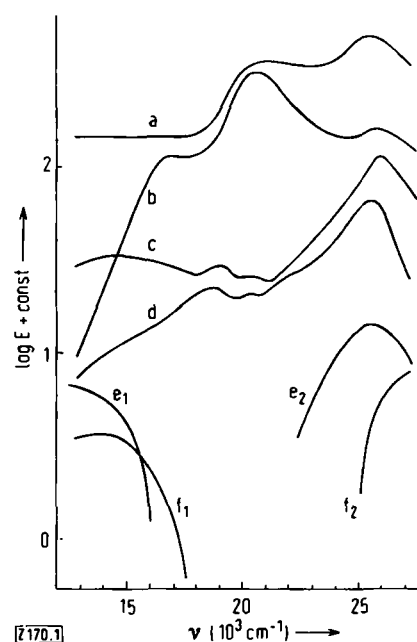


Abb. 1. Absorptionsspektren von triplett-angeregtem Pyromellitsäuredianhydrid (4) und Tetrachlorphthalsäureanhydrid (3) in Lösungsmittel-Glas.

a: (4) in PÄ (3 · 10⁻⁵ M), T = 100 °K; b: (4) in BA (1.6 · 10⁻⁴ M), T = 115 °K; c: (3) in PÄ (6 · 10⁻⁵ M), T = 100 °K; d: (3) in BA (1.4 · 10⁻⁴ M), T = 115 °K; e: Differenz der Spektren von (4): a–b; f: Differenz der Spektren von (3): c–d.

Bandbreite: 70 (kurzwelliger Bereich) bis 200 cm⁻¹ (langwelliger Bereich).

Sie unterscheiden sich vor allem bei ν < 17 · 10³ cm⁻¹. Dort kann in (PÄ) eine neue, breite Absorptionsbande beobachtet werden (Abb. 1: a, c). Unter der Annahme, daß im Spektralbereich 17–21 · 10³ bzw. 18–25 · 10³ cm⁻¹ der reinen TT-Absorption die Spektren a, b bzw. c, d in guter Näherung übereinstimmen, ergeben sich durch Subtraktion der Spektren in (PÄ) und in (BA) zwei breite Absorptionsbanden ohne Feinstruktur (Abb. 1: e, f). Die Rotverschiebung der Maxima dieser Doppelbanden in (PÄ) beim Übergang von (3) zu (4) entspricht der Zunahme der Elektronenaffinität des Acceptors von 0.55 auf 0.85 eV^[4].

Berücksichtigt man, daß die Elektronenaffinität eines T-angeregten Acceptor-Moleküls um den Betrag der T-Anregungsenergie größer ist als im Grundzustand^[5], so könnte die langwellige der beiden strukturlosen, breiten Absorptionsbanden des T-angeregten (3) bzw. (4) in (PÄ) als CT*-Bande einer Elektronenüberführung vom (PÄ) als n-Donor zum T-ange-