

es aber auch neuer Ideen, die diese aus der Physik uns geläufigen Koordinaten nutzbar machen zum Verständnis dessen, was bis in unser Jahrhundert hinein jenseits von Raum und Zeit zu liegen schien.

10. Epilog

In der vorliegenden Schilderung sind vielleicht einige Voraussetzungen, die für die Entwicklung der gesamten Idee essentiell waren, etwas zu kurz gekommen. Dankbar erinnere ich mich meiner Lehrer und För-

derer: *Arnold Eucken, Ewald Wicke, Karl Friedrich Bonhoeffer* und *Carl Wagner*, die mir den Weg wiesen und meine Arbeiten selbstlos förderten. *Karl Friedrich Bonhoeffer* war es, der die Weichen von der physikalischen Chemie zur Biologie stellte. Vieles, was ich beschrieben habe, baut auf den grundlegenden Arbeiten von *Lars Onsager, Josef Meixner* und vielen anderen auf, die nicht zitiert werden konnten. Vieles wurde von genannten und ungenannten Kollegen und Mitarbeitern erarbeitet, von denen ich stellvertretend nur zwei hervorheben möchte: *Konrad Tamm* und *Leo De Maeyer*.

Eingegangen am 14. Juni 1968 [A 656]

ZUSCHRIFTEN

Energieunterschiede der inneren Molekülorbitale von tert.-Butyl- und Trimethylsilyl-phenylketon^[1]

Von *H. Bock, H. Alt* und *H. Seidl*^[*]

Im Gegensatz zu den farblosen Alkylketonen sind Monosilylketone gelb^[2,4] und Disilylketone violett^[3]. Für die erniedrigte Anregungsenergie des farbbedingenden $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges finden sich in der Literatur folgende voneinander abweichende Interpretationen: 1. Räumliche Wechselwirkung d_{Si}/n_0 zwischen dem zum CO- π -System orthogonalen freien Elektronenpaar n_0 des Carbonylsauerstoffes und unbesetzten Silicium-3d-Atomorbitalen führt zu einem „Superchromophor“ $Si-C=O$ ^[4]. 2. Das π_{CO} -Molekülorbital wird durch eine d_{Si}/π_{CO} -Aufspaltung abgesenkt^[5]. 3. Die σ -Donor- und π -Acceptoreigenschaften von R_3Si -Gruppen stabilisieren den $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungszustand des Keton- π -Systems relativ zum Grundzustand^[6]. 4. Der starke induktive Effekt von R_3Si -Gruppen hebt vor allem das Niveau $E(n_0)$ des freien Elektronenpaares am Sauerstoff an^[7]. Zwischen den genannten Interpretationen sollte sich anhand zusätzlicher Energiedaten von Alkyl- und Silylketonen entscheiden lassen.

Folgende Meßwerte erwiesen sich bei Untersuchungen der Substituenteneffekte von R_3C - und R_3Si -Gruppen auf lineare und cyclische π -Elektronensysteme als geeignet, um Energieunterschiede der inneren Molekülorbitale π , n und π^* zu erfassen: Massenspektroskopisch bestimmte vertikale Ionisierungsenergien IE entsprechen nach dem Theorem von *Koopmans*^[8] der Energie des obersten besetzten Molekülorbitals $E(n)$ oder $E(\pi)$ im Grundzustand^[9]. Charge-transfer-Anregungsenergien $\tilde{\nu}_m^{CT}$ geeigneter Donor-Acceptor-Komplexe sind der Energie $E(\pi)$ des obersten besetzten π -Molekülorbitals proportional^[9,10]. Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{1/2}^{Red}$ lassen sich mit der Energie $E(\pi^*)$ des untersten unbesetzten π -Molekülorbitals korrelieren^[11]. Unter Einschluß der elektronischen Anregungsenergien $\tilde{\nu}_m^{n \rightarrow \pi^*}$ und $\tilde{\nu}_m^{\pi \rightarrow \pi^*}$ ermöglichen es diese Energiegrößen, angenäherte Energieniveauschemata der inneren Molekülorbitale aufzustellen, wenn vereinfachende Annahmen bezüglich der Unterscheidung von Molekülorbitalen und elektronischen Zuständen eingeführt werden^[12].

Für tert.-Butyl- (1) und Trimethylsilyl-phenylketon (2) lassen sich aus den Meßwerten (Tabelle 1) die Näherungsenergieniveauschemata (Abb. 1) aufstellen.

ΔIE ist den unterschiedlichen Energien $E(n_0)$ der freien Elektronenpaare am Carbonylsauerstoff zuzuordnen und spiegelt sich auch in den verschiedenen pK-Werten^[14] beider Verbindungen wider. Die aus der großen Differenz der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien $\Delta \tilde{\nu}_m^{n \rightarrow \pi^*}$ zu folgernde Senkung des π^* -Niveaus im Silylketon (2) wird durch dessen positiveres Halbstufen-Reduktionspotential $E_{1/2}^{Red}$ belegt. Eine analoge Senkung des π -Niveaus — durch die geringere

Differenz der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergien $\Delta \tilde{\nu}_m^{\pi \rightarrow \pi^*}$ nahegelegt — wird durch die unterschiedlichen Charge-transfer-Anregungsenergien $\tilde{\nu}_m^{CT}$ von Methyl- und Trimethylsilyl- β -naphthylketon-Tetracyanäthylen-Komplexen^[13] bestätigt.

Tabelle 1. Meßwerte für tert.-Butyl- (1) und Trimethylsilyl-phenylketon (2).

	IE (eV)	$\tilde{\nu}_m^{n \rightarrow \pi^*}$ (cm ⁻¹)	$\tilde{\nu}_m^{\pi \rightarrow \pi^*}$ (cm ⁻¹)	$E_{1/2}^{Red}$ (V)	$\tilde{\nu}_m^{CT}$ (cm ⁻¹) [a]
(1)	9,04	31 250	42 000	-1,57	19 700
(2)	8,20	23 650	40 000	-1,30	21 700
Δ	0,84	7 600	2 000	-0,27	-2000

[a] Gemessen an Methyl- und Trimethylsilyl- β -naphthylketon [13].

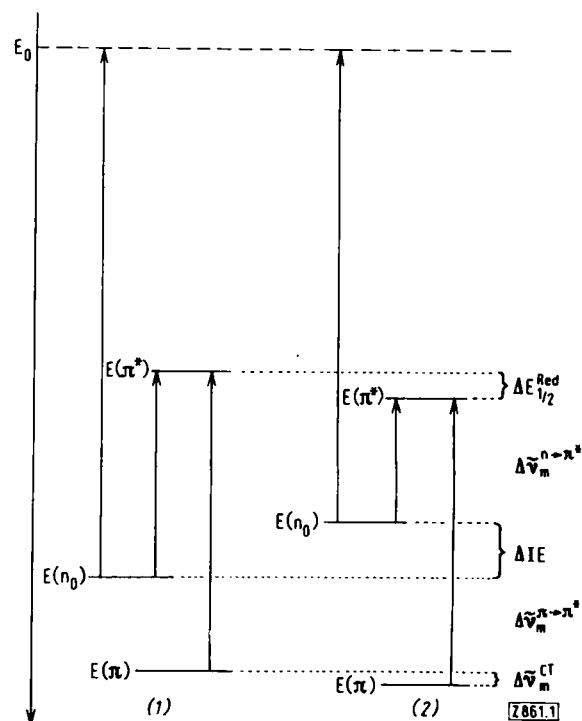


Abb. 1. Näherungsenergieniveauschemata für tert.-Butyl- (1) und Trimethylsilyl-phenylketon (2).

Daß die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie des gelben Silylketons niedriger ist als die des farblosen tert.-Butylketons, läßt sich — auf der Basis einer σ/π -Separation — somit wie folgt erklären: Der starke induktive Effekt der Trimethylsilyl-Gruppe $+I_{SiR_3} > +I_{CR_3}$ hebt alle inneren Molekülorbitale an. Dies wird jedoch nur am freien Elektronenpaar des Carbonylsauerstoffes sichtbar, das orthogonal zum π -System steht und sich in β -Stellung zum Silicium befindet. Die Energien des Grundzustandes und der angeregten Zustände werden demgegenüber durch die gleichzeitig mögliche Elektronenrückgabe $Si \leftarrow C_{\pi}$ aus dem π -System in leere Atomorbitale des hier α -ständigen Siliciums gesenkt. Diese Wechselwirkung ist in den angeregten Zuständen wegen der geringeren Energiedifferenz zu den unbesetzten Si-Acceptororbitalen erwartungsgemäß größer. Für die Acceptorfunktion von Trimethylsilyl-Gruppen, die π -Symmetrie aufweisen muß, läßt sich eine Beteiligung unbesetzter Silicium-3d-Atomorbitale diskutieren.

Eingegangen am 5. August 1968 [Z 861]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. H. Alt und Dr. H. Seidl
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] Vorgetragen auf dem II. Internationalen Symposium über silizium-organische Verbindungen, Bordeaux, Juli 1968. 13. Mitteilung über d-Orbitaleffekte in silicium-substituierten π -Elektronensystemen. — 12. Mitteilung: H. Bock u. H. Seidl, J. chem. Soc. (London) (B) 1968, im Druck.

[2] A. G. Brook, J. Amer. chem. Soc. 79, 4373 (1957); A. G. Brook, J. M. Duff, P. F. Jones u. N. R. Davis, ibid. 89, 431 (1967); E. J. Corey, D. Seebach u. R. Freedman, ibid. 89, 434 (1967).

[3] A. G. Brook u. G. J. D. Peddle, J. organometallic Chem. 5, 107 (1966).

[4] A. G. Brook, M. A. Quigley, G. J. D. Peddle, N. V. Schwarz u. C. M. Warner, J. Amer. chem. Soc. 82, 5102 (1960); A. G. Brook u. J. R. Pierce, Canad. J. Chem. 42, 298 (1964); vgl. auch W. K. Musker u. R. W. Ashby, J. org. Chemistry 31, 4237 (1966); W. K. Musker u. G. L. Larson, J. organometallic Chem. 6, 627 (1966).

[5] D. F. Harnish u. R. West, Inorg. Chem. 2, 1082 (1963); R. West, J. organometallic Chem. 3, 314 (1965).

[6] L. E. Orgel in E. A. V. Ebsworth: Volatile Silicon Compounds. Pergamon Press, London 1963, S. 81.

[7] G. J. D. Peddle, J. organometallic Chem. 5, 486 (1966); F. Agolini, S. Klemenko, J. G. Csizmadia u. K. Yates, Spectrochim. Acta (Oxford), Part A 24, 169 (1968).

[8] Vgl. z.B. L. Salem: Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems. Benjamin, New York 1966, S. 155.

[9] H. Bock u. H. Seidl, Chem. Ber. 101, 2815 (1968).

[10] H. Bock u. H. Alt, Angew. Chem. 79, 934 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 943 (1967); Chem. Commun. 1967, 1299; J. organometallic Chem. 13, 103 (1968).

[11] H. Bock u. H. Alt, Angew. Chem. 79, 932 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 941 (1967); vgl. auch F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt u. H. Seidl, Helv. chim. Acta 51, 707 (1968).

[12] H. Bock u. H. Seidl, J. organometallic Chem. 13, 87 (1968); J. chem. Soc. (London) (B) 1968, im Druck; J. Amer. chem. Soc. 90 (1968), im Druck.

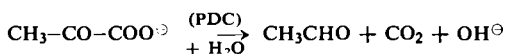
[13] Bei den Phenylketon-Derivaten liegt die CT-Bande im Eigenabsorptionsbereich; deshalb mußten analoge Substanzen herangezogen werden.

[14] K. Yates u. F. Agolini, Canad. J. Chem. 44, 2229 (1966).

Ein neuer Test zur Bestimmung der Pyruvat-Decarboxylase-Aktivität

Von A. Schellenberger, G. Hübner und H. Lehmann[*]

Die bei der Pyruvat-Decarboxylase-Reaktion (PDC; 2-Oxo-säure-Carboxylase, EC 4.1.1.1) gemäß



gebildeten Hydroxid-Ionen lassen eine genaue Verfolgung der Reaktionsgeschwindigkeit durch pH-Stat-Titration zu. Abbildung 1 zeigt, daß der Säureverbrauch linear mit der Zeit

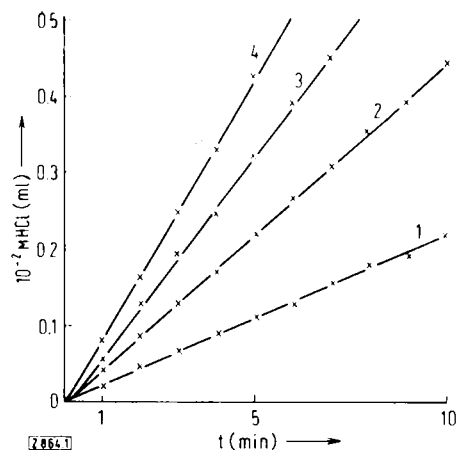


Abb. 1. pH-Stat-Titrationsdiagramme von PDC-Ansätzen unterschiedlicher Enzymaktivität. Kurve 1: 22 I.E.; Kurve 2: 44 I.E.; Kurve 3: 66 I.E.; Kurve 4: 88 I.E.; Ausgangsvolumen = 8 ml; pH = 6,0; Natriumpyruvat-Konzentration = 0,1 M.

zunimmt und daß der Anstieg der Kurven der Enzymkonzentration proportional ist. Bei dem aufgrund der Empfindlichkeit des Tests geringen Umsatz an Pyruvat tritt keine Hemmung der Reaktion durch den entstehenden Acetaldehyd ein. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß in pufferfreien Medien gearbeitet werden kann und damit Salz- und Fremdioneneffekte ausgeschaltet sind. Die im optischen Test nach Holzer^[1] und im Warburg-Test bestimmten Enzymaktivitäten stimmen mit den im pH-Stat-Test gemessenen Aktivitäten in guter Näherung überein (Tabelle 1).

Tabelle 1. Vergleich von Messungen der Enzymaktivität.

pH	Enzymaktivität (I.E.)/0,05 ml Standard (ca. 2 mg PDC/ml)		
	pH-Stat-Test	optischer Test	Warburg-Test
5,2	0,29		
5,6	0,70		
6,0	0,88	0,90	0,82
6,4	0,79	0,80	
6,8	0,62	0,62	
7,5	0,16	0,16	

Der pH-Stat-Test kann zwischen pH = 5,2 und 6,8 angewendet werden. Die bei verschiedenen pH-Werten gemessenen Enzymaktivitäten zeigen mit den von Singer und Pensky^[2] angegebenen Werten gute Übereinstimmung.

Mit dem pH-Stat-Test läßt sich die Decarboxylierungsgeschwindigkeit auch von Substratanalogen wie aliphatischen α -Ketosäuren und substituierten Phenylglyoxylsäuren bestimmen, die im optischen Test nicht gemessen werden können. Da kein Hilfsenzymssystem benötigt wird, kann man auch in Gegenwart von Produkt arbeiten.

Eingegangen am 29. Juli 1968 [Z 864]

[*] Prof. Dr. A. Schellenberger, Dr. G. Hübner u. H. Lehmann
Institut für Biochemie, Chemische Abteilung der Universität
DDR-401 Halle/Saale

[1] E. Holzer, H.-D. Söling, H. W. Goedde u. H. Holzer in H. U. Bergmeyer: Methoden der enzymatischen Analyse. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1962, S. 602.

[2] T. P. Singer u. J. Pensky, J. biol. Chemistry 196, 375 (1952).

Synthese von all-L-Gramicidin S^{[1][**]}

Von M. Rothe und F. Eisenbeiß[*]

Wir haben das langgesuchte^[3] Cyclodecapeptid all-L-Gramicidin S (4) synthetisiert, in dem beide D-Phenylalaninreste des Gramicidins S (aus *Bacillus brevis*) durch den L-Antipoden ersetzt sind^[2].