

Ermutigend ist immerhin, daß sowohl die Untersuchung der Wirkung bestimmter Colicine als auch die Untersuchung colicin-toleranter Mutanten auf den Zusammenhang zwischen dem Ort der Colicinwirkung und der Funktion der Bakterienmembran hinführt. Die Beziehung ist zur Zeit allerdings noch recht dünn und indirekt. Aber die Beobachtungen sind ermutigend genug, um uns hoffen zu lassen, daß die Untersuchung der Colicinwirkung Organisationszusammenhänge innerhalb der Membran aufdecken wird, durch welche einige der entscheidenden Funktionen der Bakterienzelle bestimmt werden.

Nachwort

Es gibt interessante Analogien zwischen dem jetzigen Stand der Colicinforschung und dem Stand der Bakteriophagenforschung anfangs der vierziger Jahre. In beiden Fällen wurden Phänomene, die von den Pionieren dieser Gebiete beschrieben worden waren, von kleinen Forschergruppen unter neuen Aspekten bearbeitet. In der Phagenforschung war es das Ziel, Aufschlüsse über die elementaren Phänomene der Reproduktion zu erlangen, und man hoffte, daß die Virusreproduktion helfen würde, die Replikation des genetischen Materials aufzudecken. In der Colicinforschung ist das neue Ziel die Kenntnis der Funktionen der cytoplasmatischen Bakterienmembran in

der Annahme, daß die Ergebnisse auch ein Licht auf das allgemeine Problem der funktionellen Organisation zellulärer Membranen werfen. In beiden Fällen bedeutet die Verwendung der einfachen bakteriellen Systeme einen Abschied von den traditionellen Materialien der betreffenden Disziplinen, der Genetik und der „Membranologie“.

Wie bei der Bakteriophagenforschung vor 25 Jahren gibt es heute in der Colicinforschung nur wenige Praktiker; sie stehen miteinander in Verbindung, und sie sind nur recht mäßig von ihrem Erfolg überzeugt – und sie fürchten ein wenig, daß der Erfolg wiederum ein ruhiges Forschungsgebiet in eine „monströse akademische Disziplin“^[37] umwandeln könne. Wie bei der Phagenforschung wissen wir, daß wir befriedigende Antworten erst dann erwarten dürfen, wenn die untersuchten Probleme so weit vorangetrieben sind, daß ein direkter biochemischer Zugang möglich ist. Dies mag sich dann als eine Art von Biochemie erweisen, so neu wie die der Genfunktion und -replikation zu ihrer Zeit. Möglicherweise setzen auch wir bedeutungsvolle und anregende Dinge in Gang.

Die Arbeiten des Autors und seiner Mitarbeiter wurden von der National Science Foundation und den National Institutes of Health unterstützt.

Eingegangen am 25. Februar 1970 [A 786]
Übersetzt von Dr. Thomas Höpner, Heidelberg

[37] G. S. Stent, *Science* 166, 479 (1969).

ZUSCHRIFTEN

Das Photoelektronen-Spektrum des Cyclobutans^[1]

Von Peter Bischof, Edwin Haselbach und Edgar Heilbronner^(*)

In Tabelle 1 sind die vertikalen Ionisationspotentiale I_v des Cyclobutans C_4H_8 angegeben, die dem Photoelektronen-Spektrum (PE-Spektrum) dieser Verbindung entnommen wurden^[2]. Die Zuordnung zu Orbitalen bestimmten Symmetrieverhaltens kann hier – unter der Voraussetzung der Gültigkeit des Theorems von Koopmans^[3] – anhand derjenigen Orbitalenergien $\epsilon = -I_v$ vorgenommen werden, die man für Cyclobutan nach einem SCF-ab-initio-Verfahren^[4], nach dem MINDO/2-Verfahren^[5] oder dem verallgemeinerten Hückel-Modell (EHT)^[6] erhält (siehe Tab. 1).

Tabelle 1. Vertikale Ionisationspotentiale und Orbitalenergien des Cyclobutans.

Orbital D_{2h} D_{2d}	I_v (eV) ± 0.1 eV	Berechnete Orbitalenergien (eV)			Orbital-Charakter
		ab initio [a]	MINDO/2	EHT [a]	
$3e_u$ $4e$	10.7 [b]; 11.3 (JT) [c]	-10.50	-9.88	-12.83	gemischt; Walsh-Typus CH_2 (π) CC (σ) CH_2 (π)
$1b_{1u}$ $4a_1$	11.7	-11.82	-10.35	-13.92	
$1b_{1g}$ $1b_1$	12.5	-12.47	-11.93	-14.09	
$1e_g$ $3e$	13.4; 13.6 (JT) [c]	-14.38	-13.17	-15.36	CH_2 (σ) + CC (σ) CH_2 (π)
$3a_{1g}$ $3a_2$	15.9	-16.05	-15.23	-15.68	
$3a_{2u}$ $3b_1$	18.2	-17.53	-17.94	-16.81	

[a] Siehe [4]. [b] Electron-Impact-Wert: 10.58 eV, vgl. [13].

[c] Jahn-Teller-Aufspaltung.

Die ab-initio- und EHT-Ergebnisse, die uns Salem und Wright zur Verfügung stellten (vgl. ^[7]), beziehen sich auf folgende Strukturparameter: Symmetrie D_{4h} ; $C-C = 1.556$ Å; $C-H = 1.095$ Å, Winkel $HCH = 116^\circ$ ^[8]. Im MINDO/2-Verfahren wurde die Gesamtenergie des Cyclobutan-Moleküls ohne Restriktion der Topographie minimiert, mit Ausnahme der Festlegung von $C-H = 1.093$ Å und des Winkels $HCH = 120^\circ$. In diesem Fall liefert die Rechnung innerhalb der Konvergenzkriterien des Minimierungsverfahrens eine D_{4h} -Struktur mit $C-C = 1.534$ Å. Es sei bemerkt, daß experimentell für Cyclobutan eine D_{2d} -

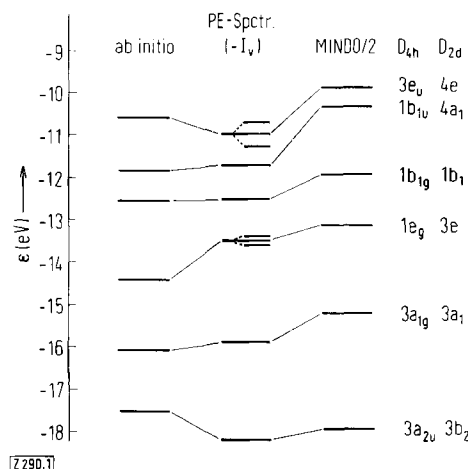


Abb. 1. Vergleich der berechneten SCF-Orbitalenergien ϵ mit den vertikalen Ionisationspotentialen $I_v = -\epsilon$ des Cyclobutans.

Struktur gefunden wird^[9], weshalb in Tab. 1 die Orbitale bezüglich dieser Symmetrie klassifiziert worden sind.

Wie das Korrelationsdiagramm (Abb. 1) zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten ab-initio- und MINDO/2-Werten vorzüglich. Daß im vorliegenden Fall auch das EHT-Modell vernünftige Werte liefert, ist vermutlich auf die hohe Symmetrie des Moleküls zurückzuführen. Wie vorausgesagt beobachtet man im PE-Spektrum eine deutliche Aufspaltung der ersten Bande (bei 11 eV) in zwei Teilbanden im Abstand von ca. 0.6 eV. Da das Photoelektron ein entartetes Orbital ($3e_u$ bzw. $4e$) verläßt, erleidet das Radikal-Kation $C_4H_8^+$ in seinem elektronischen Grundzustand eine Jahn-Teller-Verzerrung, die zur beobachteten Aufspaltung führt. (Vgl. dazu das analoge Verhalten von Cyclopropan^[10].) Desgleichen scheint der Habitus der Bande bei 13.5 eV auf eine kleine Aufspaltung von 0.2 eV hinzudeuten, was in Übereinstimmung mit der theoretischen Voraussage stehen würde, daß das abionisierte Elektron in diesem Fall dem Orbital $1e_g$ (bzw. $3e$) entstammt. Es ist festzuhalten, daß die photoelektronen-spektroskopischen Befunde die Voraussage^[7] bestätigen, daß in Analogie zu den bekannten Verhältnissen im Cyclopropan^[10,11] auch in Cyclobutan das oberste besetzte Orbital entartet ist und demzufolge als eine Art von Walsh-Orbital betrachtet werden darf.

In Analogie zu einer Untersuchung über Art und Ausmaß der Jahn-Teller-Verzerrung in den Radikal-Kationen des Cyclopropan und Allens^[12] wurde auch die Struktur des Radikal-Kations $C_4H_8^+$ (im elektronischen Grundzustand)

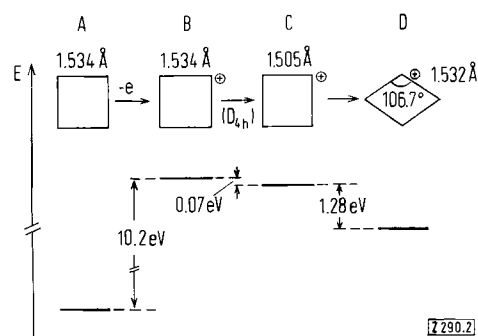


Abb. 2. Jahn-Teller-Verzerrung des Cyclobutan-Radikal-Kations.

studiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 zusammengefaßt. Berechnet man nach dem MINDO/2-Verfahren die Gesamtenergie für $C_4H_8^+$ (B) unter Zugrundelegung der Gleichgewichtsabstände, die für C_4H_8 (A) gefunden wurden, so liefert die Differenz der Bildungsenthalpien ein vertikales Ionisationspotential von 10.2 eV, d.h. um 0.3 eV größer als der nach Koopmans aus den Orbitalenergien von A ablesbare Wert (siehe Tab. 1). Minimisiert man nun die Gesamtenergie von $C_4H_8^+$ unter der restriktiven Bedingung, daß die D_{4h} -Symmetrie, die C—H-Abstände und der HCH-Winkel erhalten bleiben, so kontrahiert sich der C—C-Abstand auf 1.505 Å, wobei sich das System um 0.07 eV stabilisiert: B \rightarrow C. Eine Minimierung ohne die restriktive Fixierung auf D_{4h} liefert einen beträchtlichen Energiegewinn von 1.28 eV, wobei sich das Molekül entsprechend C \rightarrow D nach D_{2h} verzerrt (siehe Abb. 2). Zwingt man schließlich die so erhaltenen Strukturparameter dem neutralen Cyclobutan auf (d.h. berechnet man ein Cyclobutan, dessen Struktur der des Radikal-Kations D entspricht), so wird die Entartung des $3e_u$ -Orbitals von A aufgehoben und man erhält eine Aussage für die Jahn-Teller-Aufspaltung von 2.6 eV. (Bezüglich der Diskrepanz zwischen diesem theoretisch ermittelten Wert und der experimentellen Jahn-Teller-Aufspaltung von 0.6 eV (Tab. 1) vgl. [12].)

Abschließend sei bemerkt, daß die Theorie für Cyclobutan eine Verkürzung der C—C-Bindung als Folge der Ionisation voraussagt. Im Cyclobutan-Radikal-Kation werden offensichtlich jene abstoßenden Wechselwirkungen zwischen

diagonal gegenüberstehenden C-Zentren geschwächt, die für die abnormal langen C—C-Bindungen im neutralen Cyclobutan verantwortlich gemacht werden^[14].

Eingegangen am 14. September 1970 [Z 290]

[*] Dipl.-Ing. Chem. P. Bischof, Dr. E. Haselbach und Prof. Dr. E. Heilbronner
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

[1] 19. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.120.69 des Schweizerischen Nationalfonds. — 18. Mitteilung: E. Heilbronner, A. K. Muszkat u. J. Schaublin, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

[2] Das Spektrum wurde auf einem PS-16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) aufgenommen. Vgl. D. W. Turner, *Proc. Roy. Soc. A* 307, 15 (1968).

[3] T. Koopmans, *Physica* 1, 104 (1933); W. G. Richards, *J. Mass Spectrom. Ion Physics* 2, 419 (1969).

[4] L. Salem u. J. S. Wright, persönliche Mitteilung. Prof. L. Salem und Dr. J. S. Wright möchten wir herzlich dafür danken, daß sie uns ihre unveröffentlichten Ergebnisse zur Verfügung gestellt haben.

[5] M. J. S. Dewar u. E. Haselbach, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 590 (1970); N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget u. E. Haselbach, *ibid.* 92, 3854 (1970); M. J. S. Dewar, E. Haselbach u. S. D. Worley, *Proc. Roy. Soc. A* 315, 431 (1970).

[6] R. Hoffmann, *J. Chem. Physics* 39, 1397 (1963); 40, 2745, 2474, 2480 (1964); *Tetrahedron* 22, 521, 539 (1966).

[7] L. Salem u. J. S. Wright, *J. Chem. Soc. D* 1969, 1370; *J. Amer. chem. Soc.* 91, 5947 (1969); L. Salem, *Chem. Brit.* 5, 449 (1969).

[8] R. C. Lord u. B. P. Stoicheff, *Canad. J. Physics* 40, 725 (1962).

[9] L. C. Snyder u. S. Meiboom, *J. Chem. Physics* 52, 3857 (1970), und dort zitierte Literatur.

[10] H. Basch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker u. D. W. Turner, *J. Chem. Physics* 51, 52 (1969).

[11] A. D. Walsh, *Nature* 159, 167, 712 (1947); *Trans. Faraday Soc.* 45, 179 (1949); C. A. Coulson u. W. E. Moffitt, *Phil. Mag.* 40, 1 (1949).

[12] E. Haselbach, *Chem. Phys. Letters*, im Druck.

[13] R. F. Pottier, A. G. Harrison u. F. P. Lossing, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3204 (1961).

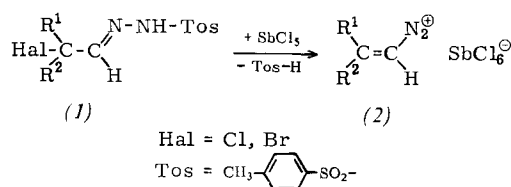
[14] J. D. Dunitz u. V. Schomaker, *J. Chem. Physics* 20, 1703 (1952).

Substituierte Äthylendiazoniumsalze

Von Kaspar Bott^[*]

Im Gegensatz zu den in großer Zahl existierenden aromatischen Diazoniumverbindungen sind in der aliphatischen Reihe nur das 2,2-Diäthoxy-äthylendiazonium-hexachloroantimonat^[1] und die von β -Diketonen abgeleiteten Diazoniumchelate^[2,3] bekannt.

In der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf die *p*-Toluolsulfonylhydrazone (1) α -halogenerter Aldehyde fanden wir eine einfache und ergiebige Synthese (Ausb. 75 bis 90%) für die Äthylendiazonium-hexachloroantimonate (2), deren Stabilität wesentlich von der Natur der Reste R^1 und R^2 abhängt.



Anstelle des Antimonpentachlorids lassen sich auch Antimonpentafluorid, Aluminiumchlorid oder Zinn-tetrachlorid verwenden, wenngleich die resultierenden Salze keine so ausgeprägte Kristallisationstendenz wie (2) aufweisen^[4].