

der Photoelektronen(PE)-Spektren<sup>[3]</sup> von *N,N*-Dimethylanilin<sup>[4]</sup> (1) und Dimethylphenylphosphoran (2) vermochten wir nunmehr diese in den beiden Verbindungen verschiedene Wechselwirkung schlüssig zu beweisen und sie – wie auf keine andere Weise möglich – unmittelbar sichtbar zu machen.

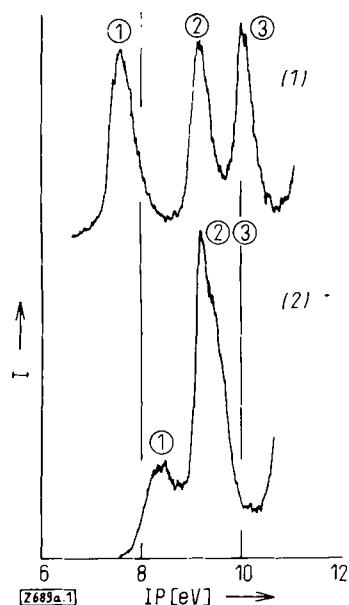


Abb. 1. Photoelektronenspektren von *N,N*-Dimethylanilin (1) und Dimethylphenylphosphoran (2).

Die in Abbildung 1 gezeigten PE-Spektren weisen im Bereich kleiner Ionisierungsgenergien für (1) drei aufgelöste Banden annähernd gleicher Intensität bei 7.6, 9.2 und 10.0 eV auf und für (2) zwei Banden unterschiedlicher Intensität bei 8.45 und 9.2 eV. Die Ionisierungspotentiale (IP) der einsamen Elektronenpaare von Trimethylamin (3) und Trimethylphosphoran (4) betragen 8.5<sup>[5]</sup> bzw. 8.6 eV<sup>[6]</sup>; das entartete  $\pi$ -Orbital von Benzol liegt bei 9.24 eV<sup>[4]</sup>. Gestützt auf diese Daten kann man annehmen, daß die dem HOMO entsprechende Bande ① in beiden Verbindungen (1) und (2) dem einsamen Elektronenpaar zugeordnet werden muß. Je nach Aus-

maß der Konjugation sollte dieses Orbital infolge der antibindenden Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -System angehoben werden, während die entsprechende bindende Linearkombination um annähernd den gleichen Betrag stabilisiert werden sollte (vgl. Abb. 2).

Im Falle von (1) wird das HOMO durch diese antibindende Wechselwirkung um 0.9 eV destabilisiert; das entsprechende  $\pi$ -Orbital mit einem Bauch an der Verknüpfungsstelle wird als bindende Kombination um 0.76 eV abgesenkt (Bande ③). Das  $\pi$ -MO mit einem Knoten an der Verknüpfungsstelle verbleibt bei einem IP von 9.2 eV (Bande ②). Im Phosphan (2) hingegen wird das HOMO nur geringfügig um 0.15 eV angehoben, und die den entarteten Benzol- $\pi$ -MOs entsprechenden Banden ② und ③ sind nicht aufgespalten.

Daraus geht unmittelbar und eindeutig hervor, daß anders als in *N,N*-Dimethylanilin (1) in Dimethylphenylphosphoran (2) zwei praktisch ungekoppelte Teilsysteme (das Benzol-System und das einsame Elektronenpaar im Trialkylphosphoran-System) vorliegen.

Eingegangen am 29. Mai 1972 [Z 689a]

[1] 13. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 12. Mitteilung: W. Thiel u. A. Schweig, Chem. Phys. Lett., im Druck.

[2] E. N. Tsvetkov u. M. I. Kabachnik Russ. Chem. Rev. 40, 97 (1971); R. F. Hudson: Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry. Academic Press, London 1965.

[3] Die He-I-(584 Å)-Photoelektronenspektren wurden auf einem PS-16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England), gemessen.

[4] A. D. Baker, D. P. May u. D. W. Turner, J. Chem. Soc. B 1968, 22; D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970; J. Daintith, J. P. Maier, D. A. Sweigert u. D. W. Turner: Electron Spectroscopy. North Holland, Amsterdam 1972, S. 289.

[5] A. B. Cornford, D. C. Frost, F. G. Herring u. C. A. McDowell, Can. J. Chem. 49, 1135 (1971).

[6] I. Hillier u. V. R. Saunders, Trans. Farad. Soc. 76, 2401 (1970).

## Photoelektronen-Spektroskopie und transannulare Wechselwirkungen – Zur Frage transannularer d- $\pi$ -Wechselwirkung in 1-Sila- und 1-Germa-3-cyclopentenen<sup>[1]</sup>

Von Armin Schweig, Ulrich Weidner und Georges Manuel<sup>[\*]</sup>

Nach schwingungsspektroskopischen<sup>[2, 3]</sup> sowie theoretischen<sup>[4]</sup> Befunden haben 1-Sila-3-cyclopenten (4) und 1,1-Dimethyl-1-germa-3-cyclopenten (6) anders als Cyclopenten (2) einen ebenen Ring. Als Ursache für die Planarität von (4) wurde eine transannulare Wechselwirkung<sup>[5]</sup> zwischen den d-AOs am Si-Atom und dem  $\pi$ -MO des Äthylen-Systems (d- $\pi$ -Wechselwirkung) postuliert<sup>[3]</sup>. In dieser Arbeit können wir jetzt eine derartige Wechselwirkung photoelektronen(PE)-spektroskopisch und quantenchemisch mit Sicherheit ausschließen.

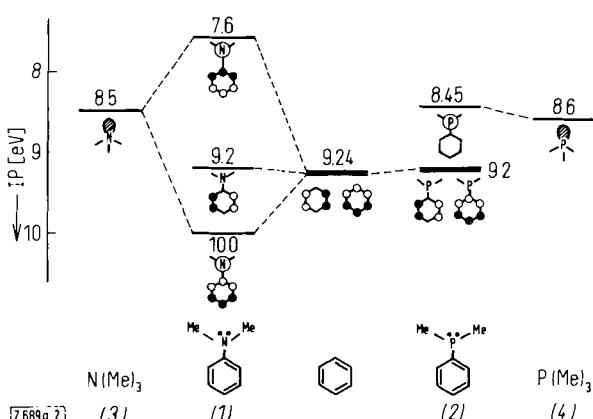
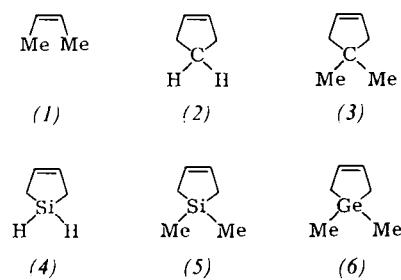


Abb. 2. Korrelationsdiagramm der relevanten obersten besetzten MOs von Trimethylamin (3), *N,N*-Dimethylanilin (1), Benzol, Dimethylphenylphosphoran (2) und Trimethylphosphoran (4). Die schraffierten (unbeschaffierten) Kreise im Sechsring kennzeichnen negatives (positives) Vorzeichen der  $p_{\pi}$ -AOs an den betreffenden Atomen. Der größere Kreis an den Heteroatomen symbolisiert die nicht zu den  $p_{\pi}$ -AOs parallel orientierten einsamen Elektronenpaare.

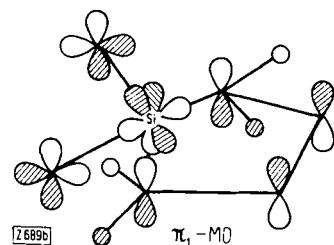
[\*] Prof. Dr. A. Schweig und Dipl.-Chem. U. Weidner  
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität  
355 Marburg, Biegenstraße 12

Dr. G. Manuel  
Laboratoire des Organométalliques  
Université Paul Sabatier  
F-31 Toulouse, 118, route de Narbonne (Frankreich)

In Übereinstimmung mit Modellrechnungen<sup>[6]</sup> lassen sich die beiden obersten besetzten  $\pi$ -MOs in (5)<sup>[7]</sup> näherungsweise auffassen als eine antibindende ( $\pi_1$ : Knoten über die beiden Si—C-Ringbindungen) und eine bindende



( $\pi_2$ : kein Knoten über die Ring-Si—C-Bindungen) Kombination des H—C-hyperkonjugativ antibindenden  $\pi$ -MOs von *cis*-2-Buten (1) einerseits und der zur Molekül ebene antisymmetrischen Kombination der beiden extraannularen Si—C-MOs andererseits. Neben diesen bei-



den  $\pi$ -MOs erwarten wir als weitere energiereiche MOs eine antibindende ( $\sigma_1$ ) und eine bindende ( $\sigma_2$ ) Kombination der beiden Ring-Si—C-MOs.

Nach PE-spektroskopischen Messungen liegt das  $\pi_1$ -MO in (1) bei 9.33 eV und in (2) bei 9.18 eV<sup>[8]</sup>. Die Si—C-Ionisation in Tetramethylsilan,  $\text{Me}_4\text{Si}$ , tritt bei 10.5 eV<sup>[9]</sup> auf, und die für (5) symmetriergerechten  $\sigma$ - und  $\pi$ -Si—C-Kombinationen werden in Dimethyldivinylsilan,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH})_2$ , bei 10.0, 10.6 und 11.0 eV<sup>[10]</sup> gemessen. Die Vergleichswerte begründen die in Abbildung 1 getroffene MO-Zuordnung der PE-Banden von (5)<sup>[11]</sup>. Für die analoge Germaniumverbindung (6) gilt die gleiche Zuordnung. Mit ihr ist auch die beobachtete Verschiebung der Banden (0.3–0.5 eV)<sup>[12]</sup> des zweiten PE-Signals, das im wesentlichen Ge—C-MOs zuzuschreiben ist, in Einklang.

Nach vorangegangener Analyse enthalten die HOMOs ("highest occupied MOs") der Systeme (2) bis (6) als ein Teilsystem das HOMO von (1) und als das andere Teilsystem ein  $\pi$ -artiges MO oder Gruppen  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CMe}_2-$ ,  $-\text{SiH}_2-$ ,  $-\text{SiMe}_2-$  oder  $-\text{GeMe}_2-$ . Die hyperkonjugativ antibindende Kopplung beider Teilsysteme bewirkt die folgenden gemessenen (PE) oder berechneten (MINDO/2) HOMO-Verschiebungen relativ zu (1): 0.15 eV (PE) bei (2), 0.25 eV (MINDO/2) bei (3), 0.33 eV (PE) bei (5) und (6). Die geringen Unterschiede und der Gang in dieser Wertereihe schließen eindeutig eine nennenswerte, symmetriemögliche, ebenfalls antibindende, transannulare d— $\pi$ -Wechselwirkung (vgl. die Darstellung dieses MOs) aus. Im Gegenteil, Modellrechnungen mit Berücksichtigung von d-AOs ergeben in Übereinstimmung mit einem zuvor entwickelten d-AO-Bindungsmodell<sup>[13]</sup>

eine HOMO-Stabilisierung. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, daß das am HOMO beteiligte d-AO seine Wirkung

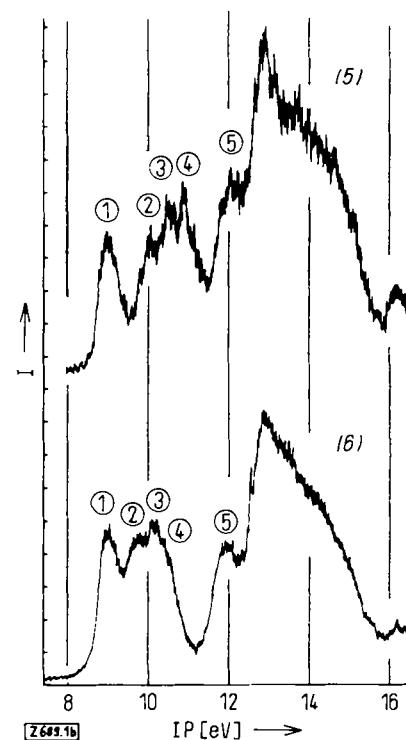


Abb. 1. Photoelektronenspektren [15] von 1,1-Dimethyl-1-sila-3-cyclopenten (5) und 1,1-Dimethyl-1-germa-3-cyclopenten (6). Die vertikalen Ionisierungspotentiale (in eV), relativen korrigierten [16] Intensitäten und die Zuordnungen der Banden ① bis ⑤ sind: für (5): ① 9.0/1/ $\pi_1$ ; (2), (3), (4)/(10.0/0.9, 10.5/1.0, 10.9/1.3)/( $\sigma_1$ ,  $\pi_2$ ,  $\sigma_2$ ) [11]; ③ 12.0/? für (6): ① 9.0/1/ $\pi_1$ ; (2), (3), (4)/(9.7/1.0, 10.15/0.9, 10.4/0.9)/( $\sigma_1$ ,  $\pi_2$ ,  $\sigma_2$ ) [11]; ⑤ 12.0/?.

in den  $-\text{SiMe}_2-$  ( $-\text{GeMe}_2-$ )-Bindungen (bindend) und nicht transannular (antibindend) entfaltet.

Eingegangen am 11. Juli 1972 [Z 689 b]

[1] 14. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Berechnungen wurden am Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, durchgeführt. – 13. Mitteilung: W. Schäfer u. A. Schweig, Angew. Chem. 84, 898 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 9 (1972).

[2] L. A. Leites, T. K. Gar u. V. F. Mironov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 158, 400 (1964).

[3] J. Laane, J. Chem. Phys. 50, 776 (1969); J. F. Blanke, T. H. Chao u. J. Laane, J. Mol. Spectrosc. 38, 483 (1971).

[4] M. T. Tribble u. N. L. Allinger, Tetrahedron 28, 2147 (1972).

[5] Eine synonyme Bezeichnungsweise für transannulare d— $\pi$ -Wechselwirkung wäre d— $\pi$ -“through-space”-Wechselwirkung. Zum Begriff “through-space”-Wechselwirkung vgl. R. Hoffmann, Accounts Chem. Res. 4, 1 (1971).

[6] CNDO/2-Methode, vgl.: J. A. Pople u. D. L. Beveridge: Approximate Molecular Orbital Theory. McGraw-Hill, New York 1970; MINDO/2-Methode, vgl.: M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1969.

[7] Die gleichen Überlegungen gelten entsprechend für die Verbindungen (2) bis (4) sowie (6).

[8] P. Bischof u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 1677 (1970).

[9] H. Bock u. W. Enßlin, Angew. Chem. 83, 435 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 404 (1971).

[10] U. Weidner u. A. Schweig, Angew. Chem. 84, 550 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 536 (1972).

[11] Bisher existieren keine eindeutigen Hinweise für die Einzelzuordnung der MOs  $\pi_2$ ,  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  zu den drei überlagerten Banden

im zweiten Photoelektronen-Signal. Analog sind die Verhältnisse bei Trimethylvinylsilan [14] und Dimethyldivinylsilan [10].

[12] Gemessene Verschiebung des Ge—H-MOs in  $\text{GeH}_4$  relativ zum Si—H-MO in  $\text{SiH}_4$ : 0.38 eV; B. P. Pullen, T. A. Carbon, W. E. Moddeman, G. K. Schweitzer, W. E. Bull u. G. F. Grimm, J. Chem. Phys. 53, 768 (1970).

[13] U. Weidner u. A. Schweig, J. Organometal. Chem. 37, C 29 (1972).

[14] U. Weidner u. A. Schweig, J. Organometal. Chem. 39, 261 (1972).

[15] Die He-I-(584 Å)-Photoelektronenspektren wurden mit dem PS-16-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (England), aufgenommen.

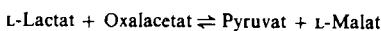
[16] O. Klempener: Electron Optics. University Press, Cambridge 1953, S. 414.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Malat-Lactat-Transhydrogenase

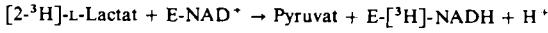
Von S. H. George Allen<sup>[\*]</sup>

Die Malat-Lactat-Transhydrogenase katalysiert die Reaktion



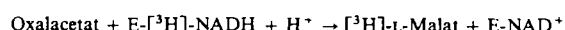
Sie wurde gereinigt und erwies sich als ein einheitliches Proteinmolekül mit der relativen Molekulmasse 70000. Das native Enzym zeigt eine Absorptionsbande bei 350 nm und ein Fluoreszenzmaximum bei 440 nm. Zugabe von L-Malat oder L-Lactat verstärkt diese Banden, während sie auf Zusatz von Pyruvat oder Oxalacetat verschwinden. Durch Behandlung des nativen Enzyms mit 7 M Harnstoff oder 5 M Guanidinium-chlorid (aber nicht mit anderen Methoden) lässt sich die prosthetische Gruppe entfernen und durch Gelfiltration vom Apoenzym trennen. Sie verhält sich gegenüber Lactat-Dehydrogenase als Coenzym und ist chromatographisch mit NADH identisch. Das Apoenzym ist extrem unlöslich und auch in Gegenwart des Cofaktors nicht zu reaktivieren. Es löst sich jedoch in 7 M Harnstoff mit 0.1% Mercaptoäthanol oder nach Succinylierung. Aus Sedimentation und Diffusion in der Ultrazentrifuge ergibt sich für das Apoenzym eine relative Molekulmasse von 40000. Die relative Äquivalentmasse pro Coenzym-Bindungsstelle wurde aus der optischen Dichte bei 350 nm zu 35000 ermittelt. Die Transhydrogenase hat demnach eine ähnliche Struktur wie die mitochondriale Malat-Dehydrogenase, und sie besitzt die gleiche relative Äquivalentmasse pro Coenzym-Bindungsstelle wie die Lactat-Dehydrogenase, die jedoch ein Tetramer und kein Dimer ist.

Die Malat-Lactat-Transhydrogenase reagiert nach einem modifizierten „Ping-Pong“-Mechanismus in zwei Stufen. Zunächst wird Lactat zu Pyruvat oxidiert:



Verwendet man eine stöchiometrische Menge des Enzyms, so lässt sich eine äquivalente Menge Pyruvat durch Ultrafiltration isolieren, und Gelfiltration liefert radioaktives Enzym, wenn mit tritium-markiertem Lactat gearbeitet wurde. Inkubiert man das radioaktive Enzym mit Oxalace-

tat und schließt eine Gelfiltration an, so findet man die gesamte Radioaktivität im gebildeten Malat:



Das Ergebnis der kinetischen Analyse bei niedriger Substratkonzentration ist mit diesem Mechanismus in Übereinstimmung. Bei höheren Substratkonzentrationen tritt eine Hemmung des Enzyms durch sein Substrat auf.

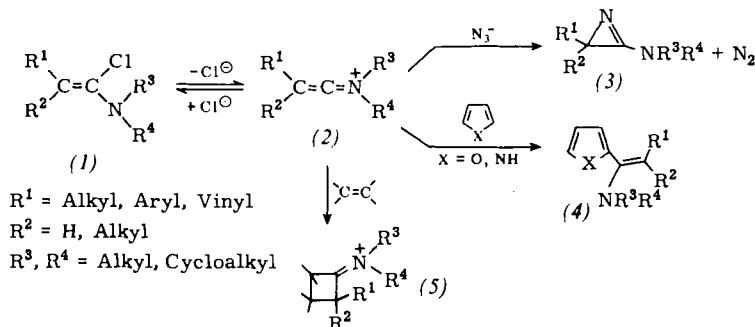
[GDCh-Ortsverband Konstanz, am 27. April 1972] [VB 347]

### $\alpha$ -Chlorenamine, neue Reagentien für die organische Synthese

Von Léon Ghosez<sup>[†]</sup>

Die gleichzeitige Anwesenheit eines Elektronen spendenden Substituenten und einer geeigneten Abgangsgruppe an einem  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatom sollte dem ungesättigten System vielfältige chemische Eigenschaften verleihen.  $\alpha$ -Chlorenamine (1) sind Verbindungen dieser Art. Man erhält sie leicht aus tertiären Amiden und Phosgen bei anschließender Eliminierung von HCl mit Triäthylamin.

Im Gegensatz zu einfachen Vinylhalogeniden sind sie gegenüber Nucleophilen bemerkenswert reaktionsfähig. Die Bildung der Produkte lässt sich am besten verstehen, wenn man eine anfängliche Ionisierung zum Ketenimmonium-Ion (2) annimmt, der sich der Angriff des Nucleophils anschließt. Ein Beispiel für eine derartige Reaktion ist die



[\*] Dr. S. H. G. Allen  
Fachbereich Biologie der Universität  
775 Konstanz, Postfach 733

[†] Prof. Dr. L. Ghosez  
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse – U. C. L.  
B-3000 Louvain (Belgien), Naamsestraat 96