

In allen drei Bicyclo[6.1.0]nonadienen (2) verläuft die Cope-Umlagerung einsinnig zu den Bicyclo[5.2.0]nonadien-Systemen (3). Sie findet zudem stereospezifisch zwischen den geschlossenen Konformationen von Ausgangs- und Endverbindung statt; wie beim Carbocyclus<sup>[6]</sup> bleiben auch in den markierten Verbindungen (2b)-D und (2c)-D die am Achtring *syn*-ständigen Deuteriumatome *syn*-ständig am Vierring der Umlagerungsprodukte.

Wir haben die in Mechanismus und Geometrie vergleichbaren Cope-Umlagerungen von (2a)–(2c) kinetisch analysiert. Dazu wurden in CCl<sub>4</sub> gelöste Proben jeder Verbindung im Thermostaten bei vier Temperaturen umgelagert und währenddessen zehnmal bei –20°C NMR-spektroskopisch auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die gemessenen Daten lieferten mit einer Korrelation von  $\geq 0.98$  nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate drei Sätze von Geschwindigkeitskonstanten 1. Reaktionsordnung, die Arrhenius-Gleichungen mit den in der Tabelle 3 angegebenen Konstanten gehorchen.

Tabelle 3. Arrhenius-Konstanten für die Cope-Umlagerung der Bicyclo[6.1.0]nona-2,6-diene. Die Fehlergrenzen sind Standardabweichungen.

Verb.	[°C]	log A	E <sub>a</sub> [kcal/mol]
(2a)	35–48	13.25	25.0 ± 0.50
(2b)	91–105	12.89	28.6 ± 0.85
(2c)	0–17	12.35	21.3 ± 0.60

Wie die erhaltenen Daten zeigen, ist die Geschwindigkeitsabstufung (2c) > (2a) > (2b) in der Cope-Umlage-

rung im wesentlichen auf eine Differenz von jeweils ca. 3.6 kcal/mol in den Aktivierungsenergien zurückzuführen. Deren Reihenfolge entspricht nicht der der Reaktionsenthalpien, denn  $\Delta\Delta H_f^\circ$  fällt nach einer Abschätzung aus Bindungssinkrementen<sup>[10]</sup> für den Carbocyclus am geringsten aus; dieses Ergebnis wird durch die reversible Umlagerung der 9-Methylbicyclo[6.1.0]nonadiene<sup>[6]</sup> gestützt. Eine befriedigende Erklärung für die hier an einem Beispiel quantitativ aufgezeigte Differenzierung, mit der die C–C-Bindung im Cyclopropan und seinen Heteroanalogen an pericyclischen Reaktionen teilnimmt, steht noch aus.

Eingegangen am 14. März 1973 [Z 818e]

- [1] E. Vogel, K. H. Ott u. K. Gajek, *Liebigs Ann. Chem.* **644**, 172 (1961); W. von E. Doering u. W. R. Roth, *Tetrahedron* **19**, 715 (1963).
- [2] E. L. Stogryn u. S. J. Brois, *J. Org. Chem.* **30**, 88 (1965).
- [3] E. L. Stogryn, M. H. Gianni u. A. J. Passannante, *J. Org. Chem.* **29**, 1275 (1964); R. Sundermann, Dissertation, Universität Köln 1966; J. C. Pommelet, N. Manisse u. J. Chuche, *Tetrahedron* **28**, 3929 (1972).
- [4] E. Vogel u. H. Günther, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 385 (1967).
- [5] J. A. Berson, D. R. Hartler, H. Klinger u. P. W. Grubb, *J. Org. Chem.* **33**, 1669 (1968); M. Görlitz u. H. Günther, *Tetrahedron* **25**, 4467 (1969).
- [6] W. Grimme, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 2381 (1973).
- [7] M. S. Baird u. C. B. Reese, *Chem. Commun.* **1970**, 1519.
- [8] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager u. T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 1 (1948).
- [9] S. Masamune u. N. T. Castellucci, *Angew. Chem.* **76**, 569 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 582 (1964).
- [10] S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw u. R. Walsh, *Chem. Rev.* **69**, 279 (1969).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Die Primärprozesse der Photosynthese

Von Gernot Renger<sup>[\*]</sup>

Der Gesamtprozeß der Photosynthese ist räumlich und funktionell in zwei große Teilbereiche gegliedert:

A) Das Primärprozesse-System, das sich durch hohe Membranstrukturorganisation auszeichnet. In diesem System wird durch lichtgetriebene Photogeneratoren NADP<sup>+</sup> mit H<sub>2</sub>O als Donor reduziert, wobei O<sub>2</sub> entsteht. Der Prozeß ist mit einer ATP-Synthese gekoppelt.

B) Der Calvin-Zyklus, der in plasmatisch-flüssiger Phase über Enzymreaktionen mit NADPH und ATP zur Reduktion des CO<sub>2</sub> führt. Hierfür ist kein Licht erforderlich.

Die Analyse der Elementarreaktionen des Primärprozesse-Systems wurde durch die Einführung blitzlichtphotometrischer und blitzlichtpolarographischer Methoden möglich<sup>[1]</sup>. Aus diesen Untersuchungen ergibt sich folgendes Bild über die Funktionen des Primärprozesse-Systems<sup>[2]</sup>:

[\*] Dr. G. Renger  
Max-Volmer-Institut, Technische Universität  
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

1. Es existiert ein Adaptationssystem – bestehend aus ca. 500 Chlorophyll- und zusätzlichen Akzessorpigment-Molekülen pro Elektronentransportkette –, das durch Energieleitungsmechanismen eine optimale Anpassung an den Lichtquantenfluß ermöglicht: Bei geringen Intensitäten werden die wenigen Quanten mit großem Wirkungsquerschnitt eingefangen und zu den reaktiven Zentren geführt, bei hohen Intensitäten werden die Überschußquanten aus dem System abgeleitet; damit wird eine irreversible Photo-destruktion vermieden<sup>[3]</sup>.

2. Der Elektronentransport wird durch zwei in Serie geschaltete Photogeneratoren angetrieben. In den Photogeneratoren I (mit  $\lambda < 730$  nm anregbar) und II (mit  $\lambda < 700$  nm anregbar) führt ein angeregter Elektronenzustand zu einer geometrisch definierten Ladungstrennung, wobei Elektronen und Löcher entstehen. Diese Primärelektronen und -löcher induzieren sekundäre Elektronentransferreaktionen. Die vom Photogenerator II erzeugten Löcher oxidieren durch ein wasserspaltendes Enzymsystem H<sub>2</sub>O zu O<sub>2</sub>, die Elektronen vom Photogenerator I reduzieren durch eine Folge von Enzymreaktionen NADP<sup>+</sup> zu NADPH. Die vom Photogenerator II erzeugten Elektronen entladen

in einer Folge von Dunkelreaktionen die am Photogenerator I gebildeten Löcher. In dieser Reaktionskette befindet sich ein Elektronenspeichersystem (Kapazität 14 Elektronen pro Kette), das mindestens 10 Elektronentransportketten miteinander verknüpft<sup>[2]</sup>.

3. Wegen der anisotropen Anordnung der Photogeneratorpole in der Normalen zur Thylakoidmembran-Ebene führt die lichtinduzierte Ladungstrennung zum Aufbau eines elektrischen Feldes an der Membran. Unter Ausnutzung des Elektrochromie-Effektes können die in der Thylakoidmembran eingebauten Pigmentmoleküle als molekulare Voltmeter und als molekulare Amperemeter benutzt werden. Mit dieser Methode sind (nach entsprechender Eichung) sowohl die Größe der Felder als auch die Kinetik der induzierten Ionenflüsse meßbar<sup>[4]</sup>.

4. Durch die Beteiligung von Elektronentransportsystemen mit protonierbaren Gruppen spielen Protonenflüsse eine Rolle. Mit Indikatoren wurde die Kinetik dieser Flüsse analysiert. Im Licht wird ein Gradient von 3 bis 4 pH-Einheiten ( $\text{pH}_{\text{innen}} < \text{pH}_{\text{außen}}$ ) über die Thylakoidmembran aufgebaut<sup>[5]</sup>.

5. Das wasserspaltende Enzymsystem besitzt die Fähigkeit, Löcher zu speichern. Eine Oxidation von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{O}_2$

erfolgt nur, wenn vier Löcher akkumuliert worden sind. Die Speicherzeit für die Löcher ist vom Akkumulationszustand abhängig und kann durch chemische Agentien beeinflusst werden<sup>[6]</sup>.

6. Bezüglich des Mechanismus der Energiekonservierung, der zur ATP-Bildung führt, ließ sich zeigen, daß die Energie primär in Form eines elektrochemischen Potentials an der Thylakoidmembran gespeichert wird. Es wird angenommen, daß dieses Potential einen Ionentransfer (wahrscheinlich  $\text{H}^+$ -Fluß) durch ein spezielles Enzymsystem, die ATPase, induziert. Dadurch werden in der ATPase die chemischen Reaktionen ausgelöst, die zur Bindung des Phosphats an ADP führen<sup>[2]</sup>. Die Einzelheiten dieses Mechanismus sind unbekannt.

[GDCh-Ortsverband Wuppertal, am 17. Januar 1973] [VB 365]

[1] H. Ruppel u. H. T. Witt, *Methods Enzym.* 16, 316 (1970).

[2] H. T. Witt, *Quart. Rev. Biophys.* 4, 365 (1971).

[3] Ch. Wolff, *Photochem. Photobiol.*, im Druck.

[4] W. Junge u. R. Schmid, *J. Membrane Biol.* 4, 179 (1971).

[5] B. Runberg u. U. Siggel, *Naturwissenschaften* 56, 130 (1969).

[6] G. Renger, *Physiol. Vegetale* 10, 329 (1972).

## RUNDSCHAU

### Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

**Toxische Proteine, die die Proteinsynthese hemmen**, bespricht S. Olsnes. So tötet Colicin E3 hierfür empfindliche Bakterien durch Hemmung der Ribosomenfunktion. Diphtherietoxin blockiert in Eukaryoten die Proteinsynthese durch Inaktivierung der Peptidyl-Transferase II. Die pflanzlichen Toxine Abrin und Ricin stören wahrscheinlich ebenfalls einige für die Verlängerung von Peptidketten notwendigen Prozesse. [Toxic Proteins Inhibiting Protein Synthesis. *Naturwissenschaften* 59, 497–502 (1972); 82 Zitate]

[Rd 607 –M]

**Über die Anwendung spektroskopischer Techniken zur Strukturanalyse von Kohle und Petroleum** berichtet J. G. Speight. Behandelt werden UV-, IR-, NMR-, Massen- und ESR-Spektroskopie sowie Röntgen-Beugung und Elektronenmikroskopie. Alle diese Techniken geben Auskunft über strukturelle Details der beiden Naturprodukte, doch fehlt es bisher an der Möglichkeit, diese Einzelheiten zu einem umfassenden Bild zusammenzufügen, was nicht zuletzt auch an der chemischen und physikalischen (Löslichkeitsprobleme!) Kompliziertheit der Gemische liegt, mit denen man es bei Kohle und Petroleum zu tun hat. Die Literatur zum Thema ist bis August 1970 erfaßt worden. [The Application of Spectroscopic Techniques to the

Structural Analysis of Coal and Petroleum. *Appl. Spectrosc. Rev.* 5, 211–263 (1972); 306 Zitate]

[Rd 571 –G]

**Reduktionen funktioneller Gruppen mit schwefelhaltigen Hydridoboraten** wie  $\text{NaBH}_2\text{S}_3$  und die Anwendung speziell auf Stereoidketone besprechen J. M. Lalancette, A. Frêche, J. R. Brindle und M. Laliberté. Reagentien dieses Typs sind aus Hydridoboraten und S, Se oder Te in z. B. THF, Diglym oder Dioxan leicht zugänglich. Aldehyde und Ketone werden bei niedriger Temperatur zu den Alkoholen, bei höherer auch zu den Disulfiden reduziert. Aromatische Nitrogruppen lassen sich recht selektiv zu Aminogruppen reduzieren. Bei Stereoidketonen gelingt die Reduktion der 3-Oxogruppe, ohne Oxogruppen an C-11, C-12, C-17 und C-20 anzugreifen. [Reduction of Functional Groups with Sulfurated Borohydrides. Application to Steroidal Ketones. *Synthesis* 1972, 526–532; 20 Zitate]

[Rd 612 –M]

**Die Photochemie in makromolekularen Systemen** behandelt J. E. Guillet. Die für chromophore Gruppen in kleinen organischen Molekülen typischen photochemischen Reaktionen kommen auch in Makromolekülen vor. Die wichtigsten sind: Photodimerisierung, Photoisomerisierung, Bildung freier Radikale, Photocyclisierung, Photoumlagerungen. Polymere Ketone eignen sich besonders für Einblicke in derartige Prozesse. Wichtig ist neben den Einflüssen von Viskosität, Molekulargewicht, Konzentration und Kettenbeweglichkeit die intramolekulare Energieübertragung. [Photochemistry in Macromolecular Systems. *Naturwissenschaften* 59, 503–509 (1972); 23 Zitate]

[Rd 605 –M]