

Tabelle 1. Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger , sterisches Aktivierungsvolumen ΔV_σ^\ddagger und Spannungsaktivierungsvolumen ΔV_τ^\ddagger der Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit Cycloalkenen sowie Spannungsenergie (SE) der Cycloalkene.

Cycloalken [a]	$-\Delta V^\ddagger$ [b] [cm ³ /mol]	$-\Delta V_\sigma^\ddagger$ [c] [cm ³ /mol]	$-\Delta V_\tau^\ddagger$ [d] [cm ³ /mol]	SE [kcal/mol]
Cyclopenten	30	3.7	12.3	6.9
Cyclohexen	23	5.4	3.6	2.6
Norbornen	28	7.5	6.5	23.6
cis-Cycloocten	32	7.4	10.6	8.8

[a] Mit Cyclohepten wurden keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten. Die Copolymerisation mit cis-Cyclodecen war zu langsam, um exakte Daten zu liefern. [b] Je nach Monomer-Paar sind die Werte auf 1–2 cm³/mol genau. [c] Berechnet. [d] Geschätzt.

wirkungen der Substituenten der Monomere mit dem propargierenden Ende des Polymers resultiert. Der Wert für ΔV_τ^\ddagger läßt sich grob abschätzen, wenn man das Cycloalken als α,β -disubstituiertes Alken betrachtet^[7] und ΔV_σ^\ddagger nach folgender Gleichung^[3] berechnet:

$$\Delta V_\sigma^\ddagger = -\omega \Psi_\sigma; \quad \Psi_\sigma = \sum_{i=1}^n Z_i$$

ω ist ein Substituentenparameter, Ψ_σ ein sterischer Parameter^[3].

Das offensichtlich anomale Verhalten von ΔV^\ddagger bei diesen Copolymerisationen^[4] ist sehr wahrscheinlich die Folge der Ringspannung. Es existiert jedoch keine einfache Beziehung zwischen ΔV^\ddagger und der Spannungsenergie (Tabelle 1).

Sterische Effekte sind groß, wenn die sich nähernden Teile von Molekülen in enge Nachbarschaft gezwungen werden und starre Gruppen die Möglichkeit auszuweichen minimieren; dies wirkt sich auf das Aktivierungsvolumen aus. Die Raumerfüllung von Substituenten und/oder die erhöhte Spannungsenergie sollte sich (wenigstens für die hier beschriebenen Reaktionen) über ihre Beiträge zum Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger bestimmen lassen. ΔV_τ^\ddagger kann als weiterer Parameter betrachtet werden, der Auskunft über die Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate gibt; starke sterische Wechselwirkungen bringen einen „späten“ Übergangszustand mit sich (Hammond-Prinzip^[10]).

Eingegangen am 5. Oktober 1981 [Z 71]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 929–933

CAS-Registry-Nummern:

Maleinsäureanhydrid: 108-31-6 / Cyclopenten: 142-29-0 / Cyclohexen: 110-83-8 / Norbornen: 498-66-8 / cis-Cycloocten: 931-87-3.

[3] G. Jenner, M. Kellou, *Tetrahedron* 37 (1981) 1153.

[4] M. Kellou, G. Jenner, *Makromol. Chem.* 180 (1979) 1687.

[7] Der Ring wird möglichst symmetrisch gespalten.

[10] W. J. le Noble, T. Asano, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1778.

(Chloracyl)diphenylphosphane als Quelle für halogenierte Ketene**

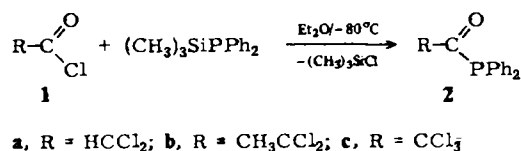
Von Ekkehard Lindner*, Michael Steinwand und Sigurd Hoehne

Chlorketene sind wegen ihres polaren cumulierten Doppelbindungssystems hochreaktive Verbindungen, die sich

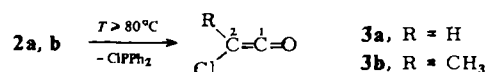
[*] Prof. Dr. E. Lindner, M. Steinwand, Dr. S. Hoehne
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF Aktiengesellschaft unterstützt.

an Olefine addieren und damit präparativ von Interesse sind^[4]. Uns gelang^[7] es durch Thermolyse der aus (CH₃)₃SiPPh₂ und den Säurehalogeniden 1 erstmals hergestellten (Chloracyl)diphenylphosphane 2a und 2b, die bisher in Substanz noch unbekannten Chlorketene 3a und 3b durch Ausfrieren bei –80°C rein zu isolieren und bei –60°C ¹³C-NMR-spektroskopisch zu charakterisieren.



Die kristallinen, schon in wenig polaren Solventien gut löslichen Acylphosphane 2a–2c wurden durch Elementaranalyse sowie ¹³C-, ³¹P{¹H}-NMR-, IR- und Massenspektren, 2a außerdem durch Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1), identifiziert. 2a–2c sind thermisch labil und zerfallen schon unter milden Bedingungen in ClPPh₂ und Keten-Derivat.



3a konnte mit Cyclohexen als 8-Chlorbicyclo[4.2.0]octan-7-on abgefangen werden. Bei der Zersetzung von 2c entstehen in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Produkte: Zwischen 0 und 40°C bildet sich Cl₃PPh₂, bei kurzzeitigem Erwärmen auf 80°C beobachtet man ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch ClPPh₂, das nach einiger Zeit zu Cl₃PPh₂ weiterchloriert wird. Dies legt die Vermutung nahe, daß intermediär Dichlorketen auftritt. Die Signale der Cl-Atome in den ¹³C-NMR-Spektren von 3a und 3b sind gegenüber den entsprechenden von Keten und Methylketen^[11] nach höherem Feld verschoben [¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃) 3a: δ = 166.2; 3b: δ = 168.9]; in Übereinstimmung damit sind die C2-Atome in 3a und 3b weniger abgeschirmt [¹³C-NMR (CDCl₃) 3a: δ = 70.1 (d, ¹J_{CH} = 184.4 Hz); 3b: δ = 85.0 (q, ²J_{CH} = 4.5 Hz)].

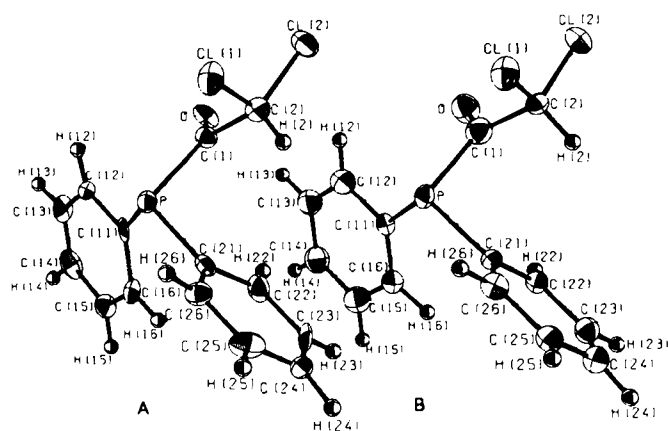


Fig. 1. ORTEP-Bild der Struktur von 2a im Kristall.

Im Kristallgitter^[12] von 2a befinden sich zwei Sätze voneinander symmetrieunabhängiger Moleküle (A, B). In Einklang mit ³¹P{¹H}-NMR-Untersuchungen weist auch die Röntgen-Strukturanalyse von 2a auf eine den thermischen Zerfall begünstigende Wechselwirkung zwischen Cl1 und dem freien Elektronenpaar des Phosphors hin (Abstand Cl1P = 327 pm). Die PC1-Bindung ist mit ca. 188 pm län-

ger als PC_{Alkyl}-Bindungen; dies ist von Bedeutung, da der Bruch dieser Bindung eine wichtige Voraussetzung für die Bildung von **3a** ist.

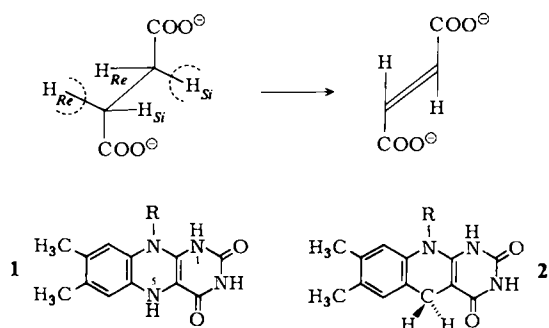
Eingegangen am 28. September 1981 [Z 74]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 893-906

- [4] W. T. Brady, *Tetrahedron* 37 (1981) 2949.
[7] E. Lindner, H. Lesiecki, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 849.
[11] J. Firl, W. Runge, *Z. Naturforsch. B* 29 (1974) 393; *Angew. Chem.* 85 (1973) 671; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 668.
[12] Aus Ether kristallisiert **2a** monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1113.4(6)$, $b = 1345.6(3)$, $c = 1811.0(5)$ pm, $\beta = 96.76(3)^\circ$, $Z = 8$, $\rho_{\text{calc}} = 1.465 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Diffraktometermessung bei -110°C . Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen für 2157 unabhängige Reflexe ($\Theta = 3-23^\circ$) mit dem Programmsystem SHEL-76 bis $R = 0.034$ anisotrop verfeinert (außer H).

Spezifische Übertragung des H_{Si}-Atoms von Succinat auf das 5-Desazaflavin-Analogon von Succinat-Dehydrogenase**

Von Hans-Joachim Strobel und János Rétey*

Succinat-Dehydrogenase aus Schweineherz-Mitochondrien katalysiert die Abspaltung je eines H_{Re}- und H_{Si}-Atoms von Succinat^[1]. Dies entspricht bei Annahme anti-periplanarer Konformation einer *anti*-Eliminierung.



Die prosthetischen Gruppen des Enzyms sind kovalent gebundenes Flavin und Eisen-Schwefel-Cluster, welche die Elektronen an Ubichinon und die Cytochrome weitergeben. Weniger klar ist das Schicksal der abgespaltenen Protonen. Sie zeigen zwar verschiedene intramolekulare kinetische Isotopeneffekte^[2a], werden aber beide vom Lösungsmittel aufgenommen. Dies ist dadurch zu erklären, daß in der reduzierten Form **1** des Riboflavins die hinzugekommenen H-Atome an N-5 und N-1 gebunden und daher austauschbar sind. Mit 5-Desazariboflavin (vgl. **2**) ist ein solcher Austausch vermeidbar^[3a]. Von Succinat-Dehydrogenase läßt sich Flavin nicht ohne Denaturierung des Enzyms entfernen. Deshalb wurde 5-Desazaflavin auf biosynthetischem Weg mit der flavinauxotrophen Hefemutante HK 857b^[4] eingebaut. Diese wächst zwar nicht auf 5-Desazariboflavin, inkorporiert es aber in die Mitochondrien während einer aeroben Inkubation. Dazu ließen wir

die Mangelmutante nach Singer et al.^[3b] unter strikt anaeroben Bedingungen in Gegenwart von Riboflavin wachsen. Nach gründlichem Auswaschen des Nährmediums folgte die aerobe Inkubation in Gegenwart von 5-Desazariboflavin, wobei die Hefe-Mitochondrien voll ausgebildet wurden. Die anschließend isolierten Mitochondrien enthielten nur 5-Desazaflavin, was sich in ihrem Fluoreszenz-Emissionsspektrum und in der Tatsache manifestierte, daß sie die Oxidation von Succinat mit Sauerstoff und unnatürlichen Elektronenacceptoren (*N*-Methylphenaziniumsulfat, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) nicht katalysierten.

Die 5-Desazaflavin-haltige Succinat-Dehydrogenase wurde aus den Mitochondrien nach der gleichen Prozedur^[5] wie das natürliche Enzym isoliert. Natürliche und modifizierte Dehydrogenase aus Hefe zeigten ähnliche Wanderungsgeschwindigkeiten in der Disc-Elektrophorese, aber verschiedene Fluoreszenz-Emissionsspektren ($\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$ bzw. 480 nm). Das Enzym-Analogon war mit unnatürlichen Elektronenacceptoren katalytisch inaktiv.

Die Untersuchung der Stereospezifität der natürlichen Succinat-Dehydrogenase aus Hefe-Mitochondrien ergab eine weitgehende Übereinstimmung mit derjenigen des Enzyms aus Schweineherz-Mitochondrien. So wurde während der anaeroben Inkubation in D_2O das gleiche Anfangsverhältnis (2:1)^[2a] von mono- und dideutiertem Succinat gefunden. Bei der partiellen Oxidation von (*R*)-, (*RS*)- und (*S*)-[2- ^3H]Succinat fand man ähnliche Tritiumanreicherungen in den unumgesetzten Substraten^[2b] entsprechend einem großen Isotopeneffekt ($k(\text{H}_{\text{Re}})/k(\text{T}) \approx 10$) für die Abspaltung von H_{Re} und einem kleineren ($k(\text{H}_{\text{Si}})/k(\text{T}) \approx 1.5$) für die Abspaltung von H_{Si}.

Nach diesen Vorarbeiten wurde die 5-Desazaflavin-haltige Succinat-Dehydrogenase mit (*R*)- und mit (*S*)-[2- ^3H , U- ^{14}C]Succinat inkubiert. Anschließend wurde die Hauptmenge des überschüssigen radioaktiven Substrats und des stöchiometrisch gebildeten Produkts durch Dialyse entfernt. Durch Gelchromatographie des radioaktiven Proteins an Bio-Gel P-2 wurden die Reste niedermolekularer Substanzen abgetrennt. Aus Radioaktivität (^3H und ^{14}C) und Proteingehalt der einzelnen Fraktionen (Fig. 1) ergibt

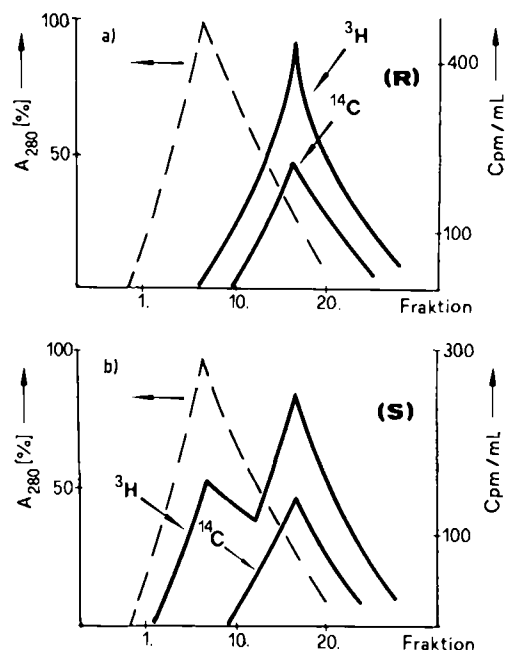


Fig. 1. Radiochromatographie (—) des 5-Desazaflavin-Analogons der Succinat-Dehydrogenase an Bio-Gel P-2 nach Inkubation a) mit (*R*)-[2- ^3H , U- ^{14}C]Succinat und b) mit (*S*)-[2- ^3H , U- ^{14}C]Succinat. - Der Proteingehalt wurde durch Absorptionsspektroskopie (---) ermittelt.

[*] Prof. Dr. J. Rétey, Dr. H.-J. Strobel
Lehrstuhl für Biochemie im Institut für Organische Chemie
der Universität
Richard-Willstätter-Allee, D-7500 Karlsruhe 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. I. D. Spenser für Diskussionsbeiträge und Prof. F. Lings für die Hefemutanten.