

wachsen, die eine geringere als die natürliche  $^{14}\text{C}$ -Radioaktivität haben.

Da viele Zusammenhänge zwischen den NMR-Parametern des Wassers einer Zelle und deren physiologischem und pathologischem Zustand einerseits sowie der Konformation von Zellkomponenten andererseits bekannt sind<sup>[8, 10-12]</sup>, haben wir Wasser-Relaxationsstudien an schnell wachsenden Populationen durchgeführt, und zwar an den Hefen *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 9763, *Candida utilis* CBS 621 und *Saccharomyces lipolytica*. Diese wachsen gut auf Ethanol, Glucose oder *n*-Alkanen. Wir benutzten Ethanol mit unterschiedlichem  $^{14}\text{C}$ -Gehalt als Substrat, um zu prüfen, ob sich nach vielen Generationen ein biologischer Effekt zeigt. Darüber hinaus hat die Verwendung von Ethanol den Vorteil, daß die Biomasse der Zellen eine ähnliche chemische Zusammensetzung hat wie bei der Verwendung von Glucose als Substrat.

Den Kulturen wurden Proben entnommen, die zentrifugiert und dreimal gewaschen sowie in destilliertem Wasser suspendiert wurden. Für die NMR-Untersuchungen wurden 0.3 mL der so erhaltenen Suspensionen mit 0.7 mL  $\text{D}_2\text{O}$  (99.75%) versetzt. Die  $^1\text{H}$ -Spin-Gitter-Relaxationszeit ( $T_1$ ) des Wassers wurde mit einem Bruker WH90-NMR-Spektrometer mit der  $(\pi-\tau-\pi/2)$ -Pulssequenz<sup>[10, 12]</sup> bestimmt. Die Relaxationszeiten bei *Candida utilis* und *Saccharomyces cerevisiae* bei verschiedenen  $^{14}\text{C}$ -Gehalten des Ethanols sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es wurde eine Zellzahl von  $2 \cdot 10^8$  Zellen pro mL eingestellt. Obwohl dies mit einem relativ großen Fehler (ca. 20%) behaftet ist, ist die Abhängigkeit von  $T_1$  von der Zellzahl nicht so groß<sup>[10]</sup>, um die beobachteten Schwankungen von  $T_1$  zu erklären. Wir nehmen daher eine Abhängigkeit – speziell bei *Candida utilis* – von der Radioaktivität an. Im Vergleich mit den Zellen, die auf Substraten mit minimaler natürlicher Radioaktivität kultiviert wurden, ergaben Zellen, die auf dem gleichen Substrat ohne Radioaktivität wuchsen, eine Verkürzung von  $T_1$ . Im Gegensatz dazu ergaben Zellen auf Substraten mit höherer Radioaktivität eine Verlängerung von  $T_1$ . Eine ähnliche Tendenz, wenn auch schwächer ausgeprägt, wurde auch bei Messungen an Kulturen nach weniger Generationen und an lyophilisierten Proben gefunden.

Tabelle 1. Spin-Gitter-Relaxationszeiten der Wasserprotonen in *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 9763 und *Candida utilis* CBS 621, die auf Ethanol unterschiedlicher Radioaktivität gezüchtet wurden [a].

Herkunft des Ethanols	Radioaktivität [Zerfälle pro min/g]	$T_1$ [s] <i>C. utilis</i>	$T_1$ [s] <i>S. cerevisiae</i>
Petrochemikalien	0.2	$1.7 \pm 0.1$	$1.7 \pm 0.2$
Fermentation	19.0	$3.6 \pm 0.2$	$2.9 \pm 0.3$
Synthese mit $^{14}\text{C}$	6740.0	$5.3 \pm 0.3$	$3.9 \pm 0.2$

[a] Die Proben enthielten  $(2 \pm 0.4) \times 10^8$  Zellen/mL.

Tabelle 2 enthält die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  bei *Saccharomyces lipolytica* bei verschiedenen Kohlenstoff- und Energiequellen. Die längste Relaxationszeit  $T_1$  trat bei der Hefekultur auf Glucose, dem natürlichen Substrat, auf. Die Kulturen auf *n*-Alkanen zeigten kleinere  $T_1$ -Werte. Ähnliche Ergebnisse wurden an lyophilisierten Proben von *Candida boidinii* erhalten, die sowohl auf „natürlichem“ (Glucose und Xylose) als auch synthetischem Substrat (Methanol und Ethanol) wuchsen<sup>[11]</sup>.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse sowie die an *Candida boidinii* erhaltenen<sup>[13]</sup> lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß das Ausmaß der Radioaktivität des Substrats einen biologischen Effekt bewirkt, der über  $T_1$  des Zellwassers gemessen werden kann. Unseres Wissens wurde

Tabelle 2. Spin-Gitter-Relaxationszeit der Wasserprotonen in *Saccharomyces lipolytica*, die auf verschiedenen Substraten kultiviert wurden [a].

Substrat	$T_1$ [s]
Glucose	$4.6 \pm 0.3$
$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	$3.1 \pm 0.2$
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	$3.7 \pm 0.2$
$\text{C}_{15}\text{H}_{32} + \text{C}_{16}\text{H}_{34}$ (1 : 1)	$3.4 \pm 0.3$

[a] Die Proben enthielten  $(2 \pm 0.4) \times 10^8$  Zellen/mL.

damit erstmals nachgewiesen, daß auch eine „Null“-Radioaktivität Zellparameter beeinflußt. Schon früher war unter anderem durch NMR-Studien an Wasser gezeigt worden, daß Radioaktivität Zellschäden verursacht<sup>[12]</sup>. Da in keinem Fall ESR-Signale erhalten und die Proben sorgfältig desoxygeniert worden waren, können paramagnetische Verunreinigungen die Befunde nicht verursacht haben. Vielmehr sind Veränderungen der Konformation und Art der Zellbestandteile sowie des Wassergehalts zur Erklärung der NMR-Phänomene des Zellwassers herangezogen worden<sup>[8, 10, 12]</sup>. Demnach können die beobachteten Schwankungen von  $T_1$  auf einer dieser Ursachen oder auf einer Kombination aller beruhen. Man erwartet, daß bei hoher Radioaktivität die entstehenden Zellschäden einen veränderten Wassergehalt nach sich ziehen; dies wäre die beste Erklärung für unterschiedliche  $T_1$ -Werte des Zellwassers. Die Effekte sind allerdings nur in Populationen nach vielen Generationen nachweisbar.

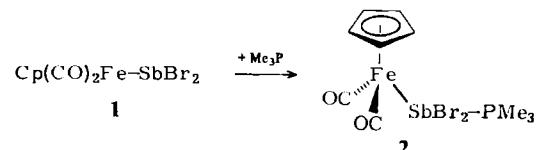
Eingegangen am 13. November 1981,  
in veränderter Fassung am 22. Oktober 1982 [Z 408]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 57-62

- [3] J. H. Litchfield, *Adv. Appl. Microbiol.* 22 (1977) 267.
- [8] G. Valensin, N. Niccolai, *Chem. Phys. Lett.* 79 (1981) 47.
- [10] P. E. Valensin, M. L. Bianchi Bandinelli, M. L. Di Cairano, G. Valensin, E. Gaggelli, E. Tiezzi, *Biophys. Chem.* 14 (1981) 357, zit. Lit.
- [11] R. Basosi, E. Gaggelli, E. Tiezzi, G. Valensin, *Proc. XX Ampere Congr.* 20 (1978) 537.
- [12] R. M. de Vré, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 35 (1979) 109.

### Übergangsmetall-substituierte Stibane als Aczeptoren: $\text{Cp}(\text{CO})(\text{L})\text{Fe}-\text{SbBr}_2 \cdot \text{PMe}_3$ ( $\text{L} = \text{CO}, \text{Me}_3\text{P}, \text{MeNC}$ )-1:1-Ferriostiban-Trimethylphosphoran-Komplexe<sup>[1]</sup>

Von Hans-Achim Kaul, Dieter Greißinger,  
Wolfgang Malisch\*, Heinz-Peter Klein und Ulf Thewalt\*\*

Im Ferriostiban  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SbMe}_2$  läßt sich ein CO-Ligand mühelos durch tertiäre Phosphane ersetzen, wodurch ein asymmetrisches Metallzentrum gebildet wird<sup>[2]</sup>. Im Gegensatz dazu führt, wie wir jetzt fanden, die Umsetzung des Bromderivates  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SbBr}_2$ <sup>[3]</sup> mit  $\text{Me}_3\text{P}$  in Benzol unter Addition des Phosphans an das trivale Antimonatom ausschließlich zur Koordinationsverbindung 2<sup>[4]</sup>.

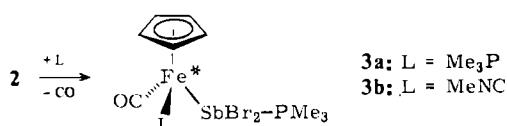


[\*] Prof. Dr. W. Malisch, Dr. H. A. Kaul, D. Greißinger  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Prof. Dr. U. Thewalt, H. P. Klein  
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[\*\*] Röntgen-Strukturanalyse.

Ein einfacher CO/Me<sub>3</sub>P-Austausch am Metall erfolgt erst in Gegenwart eines großen Überschusses an Phosphan und bei erhöhter Reaktionstemperatur (60 °C), ohne daß der Sb gebundene Donor eliminiert wird. Der entsprechende Austausch mit MeNC gelingt bereits ab 40 °C:



Die neuen Komplexe **2**, **3a** und **3b** sind als Addukte von Trimethylphosphan und der Lewis-Säure Cp(CO)(L)Fe—SbBr<sub>2</sub> zu beschreiben. Die Koordination von Me<sub>3</sub>P am Antimon wird durch die Hochfeldlage der <sup>31</sup>P-Resonanz bestätigt [ $\delta = -42.3$  (**2**),  $-53.1$  (**3a**),  $-43.2$  (**3b**)] und durch die niederfrequente Verschiebung der  $\nu_{\text{CO}_{\text{as}}}$ - bzw.  $\nu_{\text{CO}_s}$ -Bande von 1 um 20 bzw. 60 cm<sup>-1</sup><sup>[3]</sup>.

Im Gegensatz zur „metallfreien“ Lewis-Säure SbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br)<sup>[7, 10]</sup> bilden die Metall-stibane aber keine Komplexe mit mehr als einem neutralen Donor<sup>[7]</sup>, auch sind ihre Monoaddukte thermisch weniger stabil. Dies gilt besonders für **2**, das bereits beim Erhitzen in Tetrahydrofuran das Phosphan wieder völlig abgibt.

**3a**, das wie **2** und **3b** dem Verbindungstyp X<sub>3</sub>Sb(L)L' (L = Ligand, L' = freies Elektronenpaar) zuzuordnen ist, hat die in Fig. 1 dargestellte Molekülstruktur mit angenähert pseudo-trigonal-bipyramidaler Koordination des Sb-Atoms. In Übereinstimmung mit der Elektronegativitätsregel besetzen die beiden Br-Atome die axialen, das nicht-bindende Elektronenpaar, die Übergangsmetall-Einheit sowie Trimethylphosphan die äquatorialen Positionen.

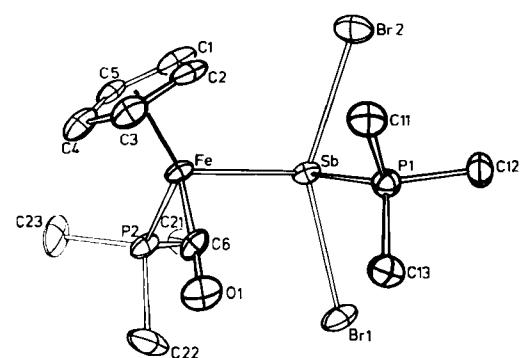


Fig. 1. Struktur von **3a** im Kristall. Wichtigste Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sb—Fe 2.551(2), Sb—P(1) 2.596(4), Sb—Br(1) 2.807(2), Sb—Br(2) 2.903(2), Br—Sb—Br 149.1(1), Fe—Sb—P(1) 104.6(1), Fe—Sb—Br(1) 103.8(1), Fe—Sb—Br(2) 103.9(1), Br(1)—Sb—P(1) 82.8(1), Br(2)—Sb—P(1) 77.3(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50303, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die beträchtliche Verengung des Winkels Br(1)—Sb—Br(2) auf 149.1° wird vor allem durch den großen Raumbedarf des den Bromatomen am nächsten kommenden Cyclopentadienyl- und Trimethylphosphanliganden bewirkt. Trotz dieses starken sterischen Einflusses der Übergangsmetall-Einheit auf den SbBr<sub>2</sub>PMe<sub>3</sub>-Teil des Moleküls wird der Winkel Fe—Sb—P(1) gegenüber dem Idealwert von 120° auf 104° verkleinert, was die äquatoriale Position des freien Elektronenpaares, das bekanntlich den höchsten Raumbedarf hat, anzeigen.

Besonders hervorzuheben sind der Sb—P-Einfachbindungscharakter [Bindungslänge 2.596 Å, Summe der Kova-

lenzradien 2.46 Å] sowie die Sb—Br-Bindungslängen, die mit 2.807 bzw. 2.903 Å selbst bei Berücksichtigung der üblichen Bindungsverlängerung zu axialen Liganden in TBP-Strukturen ungewöhnlich groß sind. Ursache dafür könnte die vorzugsweise Übernahme der von den beiden elektronenreichen Liganden Cp(CO)(Me<sub>3</sub>P)Fe und Me<sub>3</sub>P am Sb-Atom erzeugten hohen Ladungsdichte durch die Halogenatome sein.

Mit den Trimethylphosphan-Addukten **2**, **3a** und **3b** ist erstmals der Beweis erbracht, daß trivale 5B-Elementverbindungen mit σ-gebundenem Übergangsmetall-Liganden nicht nur ausgezeichnete Donoren sind, sondern auch als Aczeptoren fungieren können.

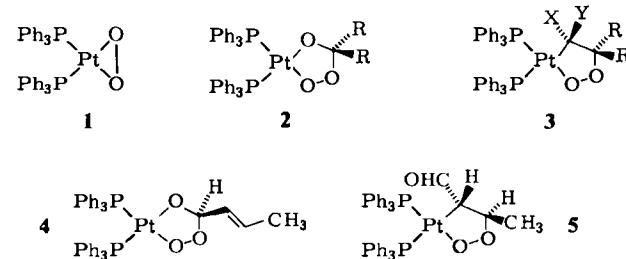
Eingegangen am 16. August 1982 [Z 133]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 47–56

- [1] Vorgetragen auf der Chemiedozententagung 1982 Kaiserslautern. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Hoechst AG, Werk Knapsack, danken wir für eine Chemikalienspende. – Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane, 32. Mitteilung. – 31. Mitteilung: W. Malisch, H. A. Kaul, E. Groß, U. Thewalt, *Angew. Chem.* 94 (1982) 554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 549; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1281.
- [2] H. A. Kaul, D. Greißinger, M. Lukcsa, W. Malisch, *J. Organomet. Chem.* 228 (1982) C 29.
- [3] P. Panster, W. Malisch, *Chem. Ber.* 109 (1976) 692.
- [4] Auch Cp(CO)<sub>3</sub>Mo—SbBr<sub>2</sub>, dessen CO-Liganden leichter austauschbar sind, ergibt mit Me<sub>3</sub>P unter diesen Bedingungen ausschließlich ein Addukt Cp(CO)<sub>3</sub>Mo—SbBr<sub>2</sub>—PM<sub>3</sub>, Fp = 124 °C, δ(<sup>31</sup>P) = 4.33.
- [5] R. R. Holmes, E. F. Bertaut, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 2980, 2983.
- [10] E. Hough, D. G. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 2083.

## Kinetische und thermodynamische Kontrolle der Reaktion von (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtO<sub>2</sub> mit (E)-2-Butenal

Von Michael J. Broadhurst, John M. Brown\* und Robert A. John

(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>PtO<sub>2</sub> **1** reagiert mit Aldehyden und Ketonen zu stabilen Addukten **2**<sup>[2]</sup>. In einigen wenigen Fällen entstehen in formal als Michael-Addition des geöffneten Platinperoxids zu betrachtenden Umsetzungen aus elektrophilen Olefinen und **1** die analogen Cycloaddukte **3**<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier darüber, daß bei der Umsetzung von (E)-2-Butenal mit **1** nacheinander beide Reaktionstypen durchlaufen werden.



**1** reagiert mit (E)-2-Butenal im Überschuß in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur in wenigen Stunden zum Addukt **4**, das sich isolieren und reinigen läßt (Fp = 130 °C, Zers.). Nach erneutem Auflösen von **4** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Gegenwart von (E)-2-Butenal im Überschuß entsteht nach einigen Tagen bei 35 °C in quantitativer Ausbeute das Isomer **5**

[\*] Dr. J. M. Brown, Dr. R. A. John  
Dyson Perrins Laboratory  
South Parks Road, Oxford OX1 3QY (England)  
Dr. M. J. Broadhurst  
Roche Products Plc.  
Welwyn Garden City, Herts AL7 3AY (England)