

73. Versuche zur Berechnung kinetischer Isotopeneffekte II: Ein Vierzentren-Modell des Übergangszustandes für die säurekatalytische Wasser-Addition an Olefine¹⁾ [1]²⁾

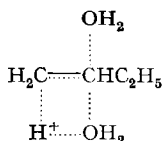
von A. V. Willi³⁾

(4. I. 64)

Für die säurekatalytische Addition von Wasser an ein Olefin $R_2C=CR_2'$ kommt eine geschwindigkeitsbestimmende H^+ -Übertragung von H_3O^+ auf das Substrat im ersten Schritt als Mechanismus in Frage, wobei in einer schnellen Folgereaktion die Carboniumion-Zwischenstufe mit Wasser reagiert. Diese Annahme wird vor allem durch die Feststellungen gestützt, dass während des Reaktionsablaufes im noch nicht umgesetzten Olefin keine Doppelbindungs-Isomerisierung [2] und kein H-Isotopenaustausch [3] mit dem Lösungsmittel eintritt.

Andererseits liegen bei der Wasser-Addition an Olefine die experimentellen Daten für den D_2O -Lösungsmittel-Isotopeneffekt k_H/k_D in der Nähe von 1 [3], also niedriger als normalerweise für eine geschwindigkeitsbestimmende H^+ -Übertragung zu erwarten. Eine theoretische Abschätzung ergibt 1,67 als untere Grenze für den Lösungsmittel-Isotopeneffekt bei der geschwindigkeitsbestimmenden H^+ -Übertragung (auf ein C-Atom) im Falle eines linearen Übergangszustandes [4] [5].

Ein Ausweg aus diesem Widerspruch wäre die Annahme eines gewinkelten oder ringförmigen Übergangszustandes. Von ganz anderen Überlegungen ausgehend, die sich auf experimentelle Daten gründen, haben nun MANASSEN & KLEIN [6] einen Vierzentren-Übergangszustand für die Hydratation von Buten-(1) vorgeschlagen. In diesem wird von H_3O^+ ein Proton auf das C-Atom in 1-Stellung übertragen, wobei gleichzeitig die H_2O -Gruppierung in die Solvathülle des entstehenden Carboniumions (Ladung auf dem 2-ständigen C-Atom) eintritt. Gleichzeitig tritt eine zweite H_2O -Molekel von der anderen Seite her in die Solvathülle ein.



Somit besteht eine gewisse Begründung für den Versuch der Deutung der bei der Olefin-Hydratation gefundenen Lösungsmittel-Isotopeneffekte durch derartige Vierzentren-Modelle. Das in der vorhergehenden Arbeit [7] erläuterte Verfahren dient dabei zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen dieser Übergangszustände.

¹⁾ Diese Arbeit wurde im Jahre 1961 ausgeführt.

²⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 661.

³⁾ Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, Brookhaven National Laboratory, Upton, L.I., N.Y., USA.

Für das Verhältnis der säurekatalytischen Geschwindigkeitskonstanten einer H⁺-Übertragungsreaktion in leichtem und in schwerem Wasser gilt:

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = \frac{Q_{\text{D}_2\text{O}} \cdot Q_{\text{H}\ddagger}}{Q_{\text{H}_2\text{O}} \cdot Q_{\text{D}\ddagger}} \cdot \frac{\lambda_{\text{r,H}}}{\lambda_{\text{r,D}}} \quad (1)$$

Darin bedeuten die Q -Werte die Zustandssummen der durch die Indizes bezeichneten Partikeln. Der Faktor $\lambda_{\text{r,H}}/\lambda_{\text{r,D}}$ enthält den Beitrag des wellenmechanischen Tunnel-effektes, der darauf beruht, dass infolge der Unschärfe des Ortes das Proton oder Deuteron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch den Potentialwall durchdringen kann, ohne die zur Überwindung des Gipfels erforderliche Energie erhalten zu haben. Ein semiempirischer Wert für $Q_{\text{D}_2\text{O}}/Q_{\text{H}_2\text{O}}$ (= 16100) bei 25° in wässriger Lösung ist bekannt [5] [8]. $Q_{\text{H}\ddagger}$ und $Q_{\text{D}\ddagger}$ sind mit Hilfe der folgenden Formel zu berechnen [9]:

$$\begin{aligned} Q_{\ddagger} &= Q_{\ddagger \text{ trans}} \cdot Q_{\ddagger \text{ rot}} \cdot Q_{\ddagger \text{ vibr}} \\ &= (2 \pi m k T / h^2)^{3/2} \\ &\quad \times (8 \pi^2 k T / h^2)^{3/2} \cdot (\pi I_A I_B I_C)^{1/2} \cdot s^{-1} \cdot \prod_{i=1}^{3n-7} [e^{-u_i/2} / (1 - e^{-u_i})], \quad (2) \\ u_i &\equiv h c \nu_i / k T. \quad (2b) \end{aligned}$$

Da es sich um Übergangszustände handelt, kommen in der Schwingungszustandssumme nur Faktoren für 3n-7 Freiheitsgrade vor. Zur Berechnung des Tunnel-effektes lässt sich die von BELL [10] abgeleitete Formel anwenden.

Zur Berechnung der in Gleichung 2 einzusetzenden Wellenzahlen wird dieser Vierzentren-Übergangszustand hier als Vier-Massen-Problem behandelt⁴⁾. Die Massen der mit den beiden olefinischen C-Atomen verbundenen Atome oder Gruppen denkt man sich dabei in den C-Atomen selber konzentriert. Ebenso wird die H₂O-Gruppierung des Vierringes als eine einzige Partikel behandelt. Die zweite Wassermolekel, die von der anderen Seite her in die Solvathülle eintritt, wird nicht weiter berücksichtigt, da man annehmen darf, dass ihr Zustand nicht wesentlich von demjenigen im Lösungsmittel abweicht und dass wegen der sehr lockeren Bindung ihre Bewegungen kaum mit denjenigen des Vierringes gekoppelt sind.

Da dieses Modell keine höhere Symmetrie als C_s besitzt, ist eine Faktorisierung nur möglich in bezug auf Bewegungen in der Ebene einerseits und senkrecht zur Ebene andererseits. Eine solche ergibt sich aber schon ohne weiteres bei Anwendung kartesischer Koordinaten. Man hat somit hier die Wahl zwischen einer Formulierung der ebenen Bewegungen in 8 kartesischen Verschiebungskoordinaten (diese Methode) oder in 5 internen Koordinaten (FG-Matrizenmethode). Bei Benutzung kartesischer Koordinaten sind die Eigenwerte einer symmetrischen Matrix zu berechnen, wodurch der Vorteil der Anwendbarkeit besonders schnell arbeitender Eigenwertprogramme gegeben ist. Die Matrizenprodukte FG sind dagegen unsymmetrisch. Hier liegt also ein Beispiel vor, in welchem die beschriebene Methode [7]

⁴⁾ Berechnungen von Schwingungsfrequenzen von Übergangszuständen wurden zum ersten Male von JOHNSTON [11] unter Anwendung der FG-Matrizenmethode ausgeführt, und zwar für einige H-Abstraktionen durch CH₃- und CF₃-Radikale-

auch dann günstig abschneidet, wenn alle Spezialmethoden der Molekelspektroskopiker zur Verfügung stehen.

Im Modell werden der CCO-Winkel zu 90° und der Abstand l_{CC} zu $1,44 \text{ \AA}$ angenommen. Für l_{CO} wird entweder $2,0$ oder $2,5 \text{ \AA}$ gesetzt. Die Winkel $\alpha \equiv \sphericalangle \text{CCH}$ und $\gamma \equiv \sphericalangle \text{HOC}$ werden in den verschiedenen Proberechnungen variiert. Wenn man nur die Bewegungen in der Ebene berücksichtigt, soll folgender Ausdruck die potentielle Energie wiedergeben:

$$2V = f_{CH} \Delta l_{CH}^2 + f_{OH} \Delta l_{OH}^2 - f_{\mp} [\varphi \Delta l_{CH} + (1 - \varphi) \Delta l_{OH}]^2 + f_{CO} \Delta l_{CO}^2 + f_{CC} \Delta l_{CC}^2 + f_{\delta} \delta^2. \quad (3)$$

Die Massenpunkte werden folgendermassen numeriert, wobei der Ring einmal umlaufen wird: R_2C (Nr. 1), CR_2' (Nr. 2), OH_2 (Nr. 3), H^+ (Nr. 4). Bei Betrachtung der Geometrie des Modells ergeben sich folgende Zusammenhänge zwischen den Änderungen der Bindungslängen und Winkel und den kartesischen Verschiebungskoordinaten:

$$\Delta l_{CC} = x_1 + x_2 \quad (4a)$$

$$\Delta l_{CO} = y_2 - y_3 \quad (4b)$$

$$\Delta l_{CH} = (y_4 - y_1) \sin \alpha + (x_1 - x_4) \cos \alpha \quad (4c)$$

$$\Delta l_{OH} = (x_3 + x_4) \sin \gamma - (y_3 + y_4) \cos \gamma \quad (4d)$$

$$\delta \equiv \Delta \sphericalangle \text{CCO} = (x_3 - x_2)/l_{CO} - (y_1 + y_2)/l_{CC} \quad (4e)$$

Aus diesen Gleichungen geht ohne weiteres die Orientierung der Koordinatenachsen hervor.

Die Bewegung von H^+ bzw. D^+ vom O-Atom auf das C-Atom zu entspricht dem Überschreiten des Potentialmaximums. Die Formulierung erfolgt hier prinzipiell in gleicher Weise wie in der Dreizentren-Rechnung von BIGELEISEN & WOLFSBERG [12]. Der Faktor φ in Gleichung 3 spielt die Rolle eines Mischkoeffizienten, der angibt, in welchem Masse die CH-Wechselwirkung allein am Zustandekommen des Potentialberges beteiligt ist. Der Faktor $1-\varphi$ charakterisiert den Anteil der OH-Wechselwirkung. Je grösser φ , desto stärker ist im Übergangszustand bereits die CH-Bindung gebildet und die OH-Bindung gebrochen.

Für die Kraftkonstante f_{CC} wird das Mittel der Werte der Einfachbindung und der Doppelbindung eingesetzt. Die Ausgangsdaten für f_{CH} , f_{OH} , f_{CO} und $d_2/l_{CC}l_{CO}$ ⁵⁾ sind hier vollkommen offen – sie sind nur durch die Werte für die entsprechenden stabilen kovalenten Bindungen nach oben begrenzt. Daher ist es auch sinnlos, weitere Winkeldeformationskraftkonstanten einzuführen, denn dadurch würde nur die Zahl der frei wählbaren Parameter überflüssigerweise erhöht werden. (In diesem ringförmigen System bewirkt z. B. eine Streckung der OH-Bindung gleichzeitig eine Deformation des CCH-Winkels!) Es wird hier angenommen, dass das wirksame f_{CH} gleich dem φ -fachen des Wertes der stabilen CH-Bindung und dass das wirksame f_{OH} gleich dem $(1-\varphi)$ -fachen des Wertes der stabilen OH-Bindung ist. Die Kraftkonstante f_{\mp} , die die Krümmung des Potentialberges bestimmt, wird als (höchstens) eine Zehnerpotenz grösser als die Werte der Valenzkraftkonstanten geschätzt. Es werden Proberechnungen mit mehreren Werten verschiedener Grössenordnung ausgeführt. Einige typische Resultate der für die ebenen Schwingungen berechneten Wellenzahlen sind in den Tabellen 1 und 2 enthalten.

⁵⁾ $d_2 \equiv f_{\delta}$.

Tabelle 1. *Berechnete Wellenzahlen des Übergangszustandes der säurekatalytischen Wasser-Addition an Buten-(1)*

| | f_{CC} | = 7,00 mdyn/Å | | φ | = 0,70 | | |
|-----|--|----------------|----------------------------------|-----------|----------|-------|------|
| | f_{CO} | = 0,50 mdyn/Å | | l_{CC} | = 1,44 Å | | |
| | $d_2/l_{CC}l_{CO}$ | = 0,20 mdyn/Å | | l_{CO} | = 2,00 Å | | |
| | f_{CH} | = 3,35 mdyn/Å | | α | = 85° | | |
| | f_{CO} | = 2,30 mdyn/Å | | γ | = 75° | | |
| Nr. | Übergangszustand | f_{\ddagger} | Wellenzahlen in cm^{-1} | | | | |
| | | [mdyn/Å] | | | | | |
| 1 | H ₃ O ⁺ + Olefin | 10,00 | 1849 i, | 216, | 281, | 1064, | 2352 |
| 2 | D ₃ O ⁺ + Olefin | 10,00 | 1360 i, | 204, | 273, | 1064, | 1695 |
| 3 | H ₃ O ⁺ + Olefin | 5,00 | 531, | 214, | 280, | 1064, | 2418 |
| 4 | D ₃ O ⁺ + Olefin | 5,00 | 401, | 199, | 270, | 1064, | 1743 |
| 5 | H ₃ O ⁺ + Olefin | 20,00 | 3354 i, | 216, | 281, | 1064, | 2310 |
| 6 | D ₃ O ⁺ + Olefin | 20,00 | 2469 i, | 204, | 273, | 1064, | 1665 |

Tabelle 2. *Berechnete Wellenzahlen des Übergangszustandes der säurekatalytischen Wasser-Addition an 2-Methylbuten-(2)*

| | f_{CC} | = 7,00 mdyn/Å | | l_{CC} | = 1,44 Å | | |
|-----|--|----------------|----------|-----------|----------|----------------------------------|---------------------|
| | f_{CO} | = 0,50 mdyn/Å | | l_{CO} | = 2,00 Å | | |
| | f_{\ddagger} | = 10,00 mdyn/Å | | α | = 85° | | |
| | $d_2/l_{CC}l_{CO}$ | = 0,20 mdyn/Å | | | | | |
| Nr. | Übergangszustand | f_{CH} | f_{OH} | φ | γ | Wellenzahlen in cm^{-1} | |
| | | [mdyn/Å] | [mdyn/Å] | | | | |
| 7 | H ₃ O ⁺ + Olefin | 3,35 | 2,30 | 0,70 | 75° | 1808 i, | 178, 298, 844, 2346 |
| 8 | D ₃ O ⁺ + Olefin | 3,35 | 2,30 | 0,70 | 75° | 1304 i, | 170, 291, 844, 1686 |
| 11 | H ₃ O ⁺ + Olefin | 2,88 | 3,07 | 0,60 | 75° | 1649 i, | 178, 298, 844, 2619 |
| 12 | D ₃ O ⁺ + Olefin | 2,88 | 3,07 | 0,60 | 75° | 1191 i, | 170, 291, 844, 1879 |
| 21 | H ₃ O ⁺ + Olefin | 3,35 | 2,30 | 0,70 | 45° | 1178 i, | 170, 297, 844, 2575 |
| 22 | D ₃ O ⁺ + Olefin | 3,35 | 2,30 | 0,70 | 45° | 877 i, | 156, 290, 844, 1849 |

Wie aus Tabelle 1 zu ersehen, sind die Werte für die normalerweise imaginäre Frequenz der Reaktionsmode ν_L^{\ddagger} von f_{\ddagger} abhängig. Jedoch haben selbst starke Änderungen von f_{\ddagger} nur einen geringfügigen Einfluss sowohl auf das Verhältnis $\nu_{L,H}^{\ddagger}/\nu_{L,D}^{\ddagger}$ als auch auf die anderen Wellenzahlen. Daher werden alle folgenden Proberechnungen mit dem Wert $f_{\ddagger} = 10,00$ mdyn/Å ausgeführt. Die Daten in Tabelle 2 zeigen, dass Änderungen von φ und Änderungen der Geometrie sich in den berechneten Wellenzahlen deutlich auswirken, wobei fast immer nur in der höchsten Frequenz wesentliche Verschiebungen auftreten.

Zur Berechnung des Isotopeneffektes benötigt man ausserdem den Faktor der Translations- und Rotationseinflüsse, die Frequenz der Schwingung senkrecht zur

Ebene sowie noch 6 Frequenzen von Bewegungen der H_2O - bzw. D_2O -Gruppierung des Übergangszustandes. Schliesslich ist auch der Einfluss des Tunneleffektes zu berücksichtigen.

Wie in der früheren Arbeit über Isotopeneffekte bei der geschwindigkeitsbestimmenden H⁺-Übertragung macht man folgende Annahme bezüglich der Translations- und Rotationseinflüsse:

$$Q_{\text{tr}, \text{H}\ddagger} \cdot Q_{\text{rot}, \text{H}\ddagger} / Q_{\text{tr}, \text{D}\ddagger} \cdot Q_{\text{rot}, \text{D}\ddagger} = 0,90. \quad (5)$$

Die Frequenz der Schwingung senkrecht zur Ebene wird im wesentlichen durch die Komponenten senkrecht zur Ebene der Rückstellkräfte zweier HCH-Winkeldeformationen (Buten-(1)) bzw. einer HCH- und einer CCH-Deformation (2-Methylbuten-(2)) bestimmt. Im gleichen Masse wie die CH-Bindung noch nicht vollständig gebildet ist, spielen zusätzlich HOH-Deformationen eine Rolle. Da jedoch die Wellenzahl der Schwingung senkrecht zur Ebene klein ist, dürfte der Einfluss von φ auf diese Schwingung unbedeutend sein. Somit werden hier nur HCH- und CCH-Deformationen in Rechnung gesetzt, da ja φ zwischen 0,6 und 0,9 liegt. (Deformationskraftkonstanten $\bar{d}_{\text{HCH}}/l_{\text{CH}}^2 = 0,46$ und $\bar{d}_{\text{CCH}}/l_{\text{CC}}l_{\text{CH}} = 0,55$ mdyn/Å. Die Komponenten senkrecht zur Ebene werden hier durch Multiplikation mit $\cos 30^\circ$ berechnet.) Man erhält auf diese Weise im Fall von Buten-(1): $\nu_{\text{H}} = 1225$ und $\nu_{\text{D}} = 890$ cm^{-1} und im Fall von 2-Methylbuten-(2): $\nu_{\text{H}} = 1283$ und $\nu_{\text{D}} = 930$ cm^{-1} .

Bei den Bewegungen der im Ring gebundenen H_2O -Gruppierung handelt es sich um die 3 inneren Schwingungen sowie um die 3 gehemmten Rotationen (genauer: «rocking», «wagging»- und «twisting»-Bewegungen) des Wassers. Es wird hier angenommen, dass diese 6 Freiheitsgrade den gleichen Faktor zum Zustandssummen-Verhältnis beitragen wie die entsprechenden Bewegungen des Wassers in der flüssigen Phase. Der bekannte Wert [13] für $Q_{\text{D}_2\text{O}}/Q_{\text{H}_2\text{O}} = 1416$ ist somit nur durch den Faktor der 3 Translationen $(20/18)^{3/2}$ zu dividieren, wodurch man 1210 erhält.

Für den Tunneleffekt gilt nach BELL [10]:

$$\lambda_t = 1 + u_t^2/24 + 7 u_t^4/5760 \quad (\text{sofern } u_t < 2\pi)$$

$$\text{wobei: } u_t \equiv hV_0^{1/2}/kT\pi a (2m)^{1/2}.$$

Darin bedeuten V_0 die Höhe und $2a$ die Dicke des Potentialwalles. In Ermangelung genauerer Information ermittelt man hier V_0 durch Division des Wertes der Aktivierungsenergie (17 kcal [14]) durch N_L . $2a$ (= 1,28–1,68 Å) erhält man aus Modellbetrachtungen unter Berücksichtigung der Geometrie der Systeme.

Die Berechnung des Isotopeneffektes (Gleichung 1) sei hier für den Fall Nr. 13/14 als Beispiel vollständig wiedergegeben:

$$Q_{\text{D}_2\text{O}}/Q_{\text{H}_2\text{O}} = 16100 \text{ (semiempirisch, s. oben).}$$

$$Q_{\text{H}\ddagger}/Q_{\text{D}\ddagger} = 0,90 \cdot 0,0812/1210 = 6,04 \cdot 10^{-5}.$$

(Darin berücksichtigt 0,0812 die 6 Schwingungen des Vier-Massen-Systems.)

$$Q_{\text{D}_2\text{O}} \cdot Q_{\text{H}\ddagger} / Q_{\text{H}_2\text{O}} \cdot Q_{\text{D}\ddagger} = 16100 \cdot 6,04 \cdot 10^{-5} = 0,973,$$

$$\lambda_{\text{t,H}}/\lambda_{\text{t,D}} = 1,32,$$

$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 0,973 \cdot 1,32 = 1,28.$$

In Tabelle 3 sind die für 25° berechneten Isotopeneffekte in Abhängigkeit von den Ausgangsdaten zusammengestellt. Mit einer Ausnahme liegen die berechneten

Tabelle 3. Berechnete Isotopeneffekte (Temperatur 25°)

| | | $f_{CC} = 7,00 \text{ mdyn/Å}$ | | | | $f_{CH} = \varphi \cdot 4,80 \text{ mdyn/Å}$ | | | | |
|-------------------|----------|--------------------------------|--------------------|-----------|----------|--|----------|---------------------------------------|-------------------------------|-----------|
| | | $l_{CC} = 1,44 \text{ Å}$ | | | | $f_{OH} = (1 - \varphi) \cdot 7,66 \text{ mdyn/Å}$ | | | | |
| Nr. | f_{CO} | f_{\neq} | $d_2/l_{CC}l_{CO}$ | φ | l_{CO} | α | γ | $Q_{D_3O}Q_{H\neq}/Q_{H_3O}Q_{D\neq}$ | $\lambda_{t,H}/\lambda_{t,D}$ | k_H/k_D |
| | | [mdyn/Å] | [mdyn/Å] | [mdyn/Å] | [Å] | | | | | |
| Buten-(1) | | | | | | | | | | |
| 1/2 | 0,50 | 10,0 | 0,20 | 0,70 | 2,00 | 85° | 75° | 0,99 | 1,57 | 1,55 |
| 5/6 | 0,50 | 20,0 | 0,20 | 0,70 | 2,00 | 85° | 75° | 1,02 | 1,57 | 1,60 |
| 2-Methylbuten-(2) | | | | | | | | | | |
| 7/8 | 0,50 | 10,0 | 0,20 | 0,70 | 2,00 | 85° | 75° | 0,965 | 1,57 | 1,51 |
| 9/10 | 0,50 | 10,0 | 0,20 | 0,90 | 2,00 | 85° | 75° | 2,03 | 1,57 | 3,19 |
| 11/12 | 0,50 | 10,0 | 0,20 | 0,60 | 2,00 | 85° | 75° | 0,795 | 1,57 | 1,25 |
| 13/14 | 0,20 | 10,0 | 0,040 | 0,70 | 2,50 | 85° | 75° | 0,973 | 1,32 | 1,28 |
| 15/16 | 0,50 | 10,0 | 0,20 | 0,70 | 2,00 | 90° | 75° | 1,00 | 1,57 | 1,57 |
| 17/18 | 0,50 | 10,0 | 0,20 | 0,70 | 2,00 | 60° | 75° | 0,815 | 1,57 | 1,28 |
| 19/20 | 0,50 | 10,0 | 0,20 | 0,70 | 2,00 | 85° | 90° | 1,10 | 1,44 | 1,58 |
| 21/22 | 0,50 | 10,0 | 0,20 | 0,70 | 2,00 | 85° | 45° | 0,79 | 1,46 | 1,15 |

Werte hier alle unterhalb der für lineare Übergangszustände erhaltenen unteren Grenze. (Zur Rechtfertigung der verhältnismässig tiefen eingesetzten φ -Werte 0,60 und 0,70 sei darauf hingewiesen, dass RIESZ, TAFT & BOYD auf Grund kinetischer Messungen zum Schluss kamen, dass der Übergangszustand noch keine starke Ähnlichkeit mit dem Carboniumion besitzt [15].) Vier von den acht Resultaten für die 2-Methylbuten-(2)-Hydratation kommen dem experimentellen Wert [3] von $k_H/k_D = 1,22$ (30°) sehr nahe. Das mag allerdings als Zufall zu betrachten sein. Auf jeden Fall aber zeigen diese Ergebnisse, dass der vorgeschlagene Vierzentren-Übergangszustand durchaus zu Isotopeneffekten in der Nähe von 1 führen kann.

Der Autor dankt Herrn Professor Dr. W. NEF und Herrn Dr. R. HÜSSER, Institut für Angewandte Mathematik der Universität Bern, für die freundliche Erlaubnis zur Benutzung der Rechenanlage. Ebenso möchte er Herrn Professor Dr. E. HEILBRONNER, ETH Zürich, für eine wertvolle Diskussion sowie für die Kontrolle einer Eigenwertberechnung auf einer IBM-Anlage seinen Dank aussprechen.

Anmerkung: Bei Fertigstellung dieses Manuskriptes erfährt der Schreibende, dass WOLFSBERG & STERN (Veröffentlichungen im Druck) eine Methode zur Berechnung von Isotopeneffekten durch Lösung der Säkulargleichung entwickelt haben, die dem hier beschriebenen Verfahren überlegen ist. Die betreffende Methode geht von der *FG*-Matrizenmethode aus, und es kann ebenfalls auf eine Faktorisierung vor der Eigenwertberechnung verzichtet werden. Spezielle experimentell realisierbare Beispiele wurden bisher nur in einem Fall durchgerechnet (Decarboxylierung von Malonsäure).

SUMMARY

The method of the preceding paper is applied to the transition state of the acid catalyzed olefin hydration. From different sets of force constants, vibration frequencies and partition function ratios are computed for a cyclic four center model

composed of olefin + $H^+ \cdot OH_2$ or olefin + $D^+ \cdot OD_2$. Tunneling corrections are calculated with the aid of BELL's formula. A semiempirical value is used for Q_{D_2O}/Q_{H_2O} . It is shown that for the four center transition state the isotope effect k_H/k_D may be in the order of 1.1–1.6.

Neubrückestrasse 92, Bern und Universität Bern

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Vorläufige Mitteilung: A. V. WILLI, Z. Naturforsch. 16a, 838 (1961).
- [2] J. B. LEVY, R. W. TAFT & L. P. HAMMETT, J. Amer. chem. Soc. 75, 1253 (1953).
- [3] E. L. PURLEE & R. W. TAFT, J. Amer. chem. Soc. 78, 5807 (1956).
- [4] A. V. WILLI, Z. Naturforsch. 16a, 162 (1961).
- [5] A. V. WILLI, Säurekatalytische Reaktionen der organischen Chemie – Kinetik und Mechanismen. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig (im Druck).
- [6] J. MANASSEN & F. S. KLEIN, J. chem. Soc. 1960, 4203.
- [7] A. V. WILLI, Helv. 47, 647 (1964).
- [8] A. V. WILLI, Z. Naturforsch. (im Druck).
- [9] S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER & H. EYRING, The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill Book Company, New York 1941.
- [10] R. P. BELL, The Proton in Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1959, S. 205–210. Trans. Faraday Soc. 55, 1 (1959).
- [11] H. S. JOHNSTON, Science 728, 1145 (1958); T. E. SHARP & H. S. JOHNSTON, J. chem. Physics 37, 1541 (1962).
- [12] J. BIGELEISEN & M. WOLFSBERG, J. chem. Physics 21, 1972 (1953).
- [13] C. G. SWAIN & R. F. W. BADER, Tetrahedron 10, 182 (1960). C. G. SWAIN, R.F.W. BADER & E. R. THORNTON, Tetrahedron 10, 200 (1960).
- [14] Siehe hierzu: R. W. TAFT, J. B. LEVY, D. AARON & L. P. HAMMETT, J. Amer. chem. Soc. 74, 4735 (1952).
- [15] P. RIESZ, R. W. TAFT & R. H. BOYD, J. Amer. chem. Soc. 79, 3724 (1957).

74. Sur la saramycétine (= X-5079 C), polypeptide antibiotique de *Streptomyces saraceticus*

I. Premières données concernant sa structure

par P. Baudet et E. Cherbuliez

Dédié au Professeur D. MONNIER pour son 60^e anniversaire

(9 I 64)

BERGER et coll. [1]¹⁾ ont annoncé en 1961 l'isolement d'un nouvel antibiotique X-5079C (ou Ro 2-7758) extrait du mycelium de *Streptomyces saraceticus* nov. sp. (NRRL 2831) [1], dont l'action inhibitrice *in vitro* sur la croissance de *Paecilomyces varioti* et *in vivo* contre le développement de *Histoplasma capsulatum* [2] est remarquable. Nous utiliserons le nom de saramycétine pour cet antibiotique²⁾.

Son hydrolyse chlorhydrique libère des acides aminés connus: ac. aspartique, glycine, proline, thréonine et cystine, et en plus, des constituants inconnus parmi lesquels encore des acides aminés. A priori on serait donc tenté de considérer la

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 683.