

Spektrums) bei $\delta = -3,75$ ppm (2 H); Multipl. bei $\delta = -2,50$ ppm (1 H); Singulett bei $\delta = -1,52$ ppm (3 H); Singulett bei $\delta = -1,29$ ppm (3 H); Dublett bei $\delta = -0,90$ ppm

[*] Prof. Dr. K. Dimroth und Dipl.-Chem. W. Mach
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstr. 7

[J = 7 Hz, (3 H)]. UV-Spektrum (in Methanol): $\lambda_{\text{max}} = 390$ nm; $\epsilon = 735$.

Eingegangen am 2. Januar und 4. März 1968 [Z 727b]

[1] H. Meerwein in *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1965, Bd. VI/3 S. 299, 329; K. Dimroth u. P. Heinrich, *Angew. Chem.* 78, 714 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 676 (1966).

[2] S. Oae, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 4030 (1956); H. R. Ward u. P. D. Sherman jr., *ibid.* 89, 4222 (1967).

[3] K. Dimroth u. W. Mach, *Angew. Chem.* 80, 489 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7 (1968), im Druck.

[4] W. Michel, Dissertation, Universität Marburg, 1961.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Valence and Reactivity — ein internationales Symposium der Chemical Society (London) über d-Orbitaleffekte, 9. – 11. Januar 1968 in Oxford

Die Beteiligung „äußerer“ d-Orbitale (nd) in Bindungen der Nichtmetallelemente mit Hauptquantenzahlen $n \geq 3$ ist ein zentrales Problem der anorganischen Chemie^[1]. Seine Lösung würde wie im Fall der weitgehend geklärten Beteiligung „innerer“ d-Orbitale ((n-1)d) in Übergangsmetall-Komplexen zahlreiche neue Aspekte der Chemie, der Spektroskopie und der quantenchemischen Beschreibung von Nichtmetallverbindungen eröffnen.

In einer allgemeinen Einführung formulierte C. A. Coulson (Oxford) zunächst die wesentlichen Fragen: Was ist über die Energie und Größe von d-Orbitalen in isolierten Atomen bekannt? Können die „diffusen“ d-Orbitale in Verbindungen durch elektronegative Liganden kontrahiert werden, und wie wirkt sich eine solche Kontraktion auf eine Überlappung mit σ - und π -Orbitalen aus? Aus welchen Meßdaten lassen sich schlüssige Auskünfte über d-Orbitaleffekte erhalten? Führt die Beteiligung von d-Orbitalen in π -Systemen zu einer Konjugationsbarriere am d-Orbitalzentrum? Werden Übergangszustände durch d-Orbitalanteile stabilisiert? In 30 Einzelvorträgen wurden hierzu die Ergebnisse theoretischer und experimenteller Untersuchungen mitgeteilt^[2].

D. W. J. Cruickshank (Glasgow) gab einen Überblick über die in den letzten Jahren durchgeführten SCF-Rechnungen für die angeregten Konfigurationen freier Atome und Ionen. Die Resultate zeigen, daß bei optimaler Spinausrichtung (z.B. $7F$ für S (sp^3d^2)) die Radialanteile der d-Atomorbitale auf eine Größe zusammenschrumpfen, wie sie für eine Bindungsbeteiligung erforderlich wäre. Die Energien der „äußerer“ d-Orbitale sind für neutrale Atome X klein und weitgehend unabhängig von der Ordnungszahl; sie werden dagegen wesentlich vom Ionisierungszustand beeinflusst (X : ≈ -2 eV, X^+ : ≈ -8 eV, X^{2+} : ≈ -18 eV). Im Gegensatz dazu sinkt die Energie der „inneren“ d-Orbitale in den Übergangsmetallreihen mit steigender Kernladung ($Sc(d^1s^2)$: ≈ -9 eV; $Zn(d^{10}s^2)$: ≈ -21 eV). Rechnungen, welche die „äußerer“ d-Orbitale über analytische Zweiterm-Slater-Funktionen einbeziehen, führen nach T. Thirunamachandran (London) zum Resultat, daß in d^1 -Konfigurationen wie $P(sp^3d)$ die d-Atomorbitale diffuser sind als in d^2 -Konfigurationen wie $S(sp^3d^2)$.

[1] Vgl. z.B. F. G. A. Stone u. D. Seyferth, *J. inorg. nuclear Chem.* 1, 112 (1955); C. Eaborn: *Organosilicon Compounds*. Butterworth, London 1960; H. H. Jaffe u. M. Orchin: *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. Wiley, London 1962; R. F. Hudson, *Pure appl. Chem.* 9, 371 (1964); N. L. Paddock, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* 1964, 168; H. Bürger, *Fortschr. chem. Forsch.* 9, 1 (1967); Abstr. 1th Int. Conference on Silicon Chemistry, *Pure appl. Chem.* 13 (1967).

[2] Vgl. Abstr. Int. Symposium „Valence and Reactivity“, The Chemical Society (London), Oxford 1968; sowie die dort zitierte Literatur.

In einer Zusammenfassung über Bindungen in höheren Valenzzuständen, wie sie bei der Überschreitung der „Oktettregel“ auftreten, ging C. Zauli (Bologna) auf die Störung der Valenzorbitale durch das Ligandenfeld, den Energiegewinn bei Molekülbildung und die Energiedifferenzen in angeregten kovalenten und ionischen Zuständen ein. Wegen der meist vergleichbaren Promotionsenergien sind neben 3d- auch 4s- und 4p-Zustände zu berücksichtigen. Die d-Orbitalkontraktion im Ligandenfeld könnte z.B. in Schwefelverbindungen zu einer Bindungsbeteiligung von 3d-Orbitalen führen; die Promotionsenergien könnten durch elektrostatische Wechselwirkungen kompensiert werden. Berechnungen mit einfachen Radialfunktionen $R(r) = Nr^2e^{-ar}$, deren Abstand maximaler Wahrscheinlichkeit $r_{\text{max}} = 3/\alpha$ A.E. beträgt, ergeben nach K. A. R. Mitchell (Vancouver) z.B. für d-Orbitale in SF_6 Exponenten $\alpha \approx 1,2$ – $1,5$, für d-Orbitale in POF_3 $\alpha = 1,3$. In derartigen Verbindungen sind somit d-Orbitalbeteiligungen zu diskutieren. Für Interhalogenverbindungen, Polyhalogenide und Polyhalogen-Kationen genügt dagegen nach E. H. Wiebenga (Groningen) bereits ein σ -HMO-Verfahren ohne d-Orbitaleinschluß um stabile Konfigurationen, Elektronenübergänge, Bindungsabstände und nichtexistente Verbindungen vorauszusagen. Das Verfahren verwendet ausschließlich np-Funktionen und benötigt, da die Ionisierungsenergien, Elektronenaffinitäten und Bindungsabstände bekannt sind, nur die Resonanz-Integrale $\beta_{\mu\nu}$ in Funktion des Abstandes als spektroskopisch zugängliche Parameter. Das qualitative Modell der Elektronenpaar-Abstoßung erweist sich nach R. J. Gillespie (Hamilton) zur Voraussage der Geometrie einfacher Moleküle wie z.B. der Interhalogen- oder Edelgasverbindungen als nützlich.

Moleküleigenschaften, in denen sich d-Orbitalbeteiligungen ausprägen, wurden ausführlich untersucht. Zunächst berichtete H. H. Jaffe (Cincinnati) über d/π^* -Wechselwirkungen in angeregten Zuständen, die wegen der geringeren Energiedifferenzen $E_d - E_{\pi^*}$ besonders ins Gewicht fallen sollten. Als Beispiel wurden die Elektronenspektren von Sulfonen, Sulfoxiden, Sulfonium-Salzen, Alkyljodiden und in *para*-Stellung mit Acceptorgruppen X (X = Halogen, SiR_3 , GeR_3 , SnR_3) substituierten Anisolen angeführt. D. S. Urch (London) wies auf Eigenschaften anorganischer Verbindungen hin, die sich mit starken d/n-Wechselwirkungen zwischen unbesetzten 3d-Orbitalen und freien p-Elektronenpaaren erklären lassen.

Als einfache Modelle für d/π -, d/n - und d/π^* -Wechselwirkungen eignen sich nach H. Bock (München) vor allem R_3Si -substituierte lineare und cyclische, isokonjugierte und heteroatomare π -Elektronensysteme wie Polyene, Aromaten, Aryl-äther, Ketone oder Alimine. Gegenüber R_3C - und R_3SiCH_2 -substituierten „Standard“-Verbindungen ändern sich die vertikalen Ionisierungsenergien, die CT-Maxima geeigneter Donator-Acceptor-Komplexe, die Halbstufen-Reduktionspotentiale, die ESR-Kopplungskonstanten der Radikalanionen oder die elektronischen Anregungsenergien signifikant; die Energiedifferenzen lassen sich mit unterschiedlicher induk-

tiver Polarisation ($+I_{SiR_3} > +I_{CH_3SiR_3} \gg +I_{CR_3}$) sowie einer zusätzlichen Elektronenrückgabe $Si_d \leftarrow C_\pi$ interpretieren. Eine Zuordnung der Ionisierungsenergien in den Photoelektron-Spektren von SF_6 , SeF_6 und TeF_6 ist, wie *D. R. Lloyd* (Birmingham) anhand der Resultate von CNDO-Rechnungen zeigte, ebenfalls nur unter Einbeziehung von d-Termen möglich.

Spektroskopische Meßmethoden für Grundzustandseigenschaften (NMR-, ESR-, NQR- und Mößbauer-Spektroskopie) referierte *E. A. C. Lucken* (Genf) und ging auf die Unterschiede in den Bestimmungen von Energien (Eigenwerten) und Elektronenverteilungen (Eigenfunktionen) ein; der hier mögliche, eindeutige Nachweis von d-Orbitalanteilen wird allerdings durch die bei der Auswertung der Meßergebnisse nötigen Annahmen und die in die Modellrechnungen eingehenden Parameter eingeschränkt. Unter anderen Beispielen wurden die ($d \leftarrow n$)-Elektronenrückgabe in R_3SiCl (NQR), die (d/p)-Konjugation in R_3Si -substituierten π -Elektronensystemen sowie die (d/p)-Bindung in Phosphorverbindungen $R_3P=X$ (ESR, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{31}P -NMR) diskutiert.

H. Zeil (Karlsruhe) trug über die durch Mikrowellenspektroskopie und Elektronenbeugung bestimmten Bindungsabstände in Acetylenen $(CH_3)_3X-C \equiv C-Cl$ ($X = C, Si, Ge, Sn$) sowie über die NQR-, IR- und Raman-Spektren solcher Moleküle vor: z.B. ist in der Si-Verbindung der Abstand d_{C-Cl} kürzer, die Kraftkonstante $f_{C \equiv C}$ kleiner und f_{C-Cl} größer als im tert.-Butyl-Derivat. Dies spricht wie die vom C- zum Sn-Acetylen sinkenden ^{35}Cl -NQR-Kopplungskonstanten für ($p \rightarrow d$)-Bindungen. Weitere Evidenz für d-Orbitaleffekte in Verbindungen von Elementen der 4. Hauptgruppe ergibt sich nach *J. J. Zuckerman* (Ithaca) und *J. D. Donaldson* (London) aus den Quadrupol-Aufspaltungen in ^{119}Sn -Mößbauer-Spektren. Auch die bei Röntgenanregung resultierenden Spektren innerer Elektronen, die sich mit der effektiven Kernladungszahl und der Elektronenanordnung in der Valenzschale korrelieren lassen, weisen nach *B. Lindberg* (Uppsala) z.B. im Falle von S=O-Bindungen auf (d/p)-Anteile hin. Im Gegensatz zur Interpretation der vorstehenden Meßergebnisse können die NQR-Spektren von Polyhalogenid-anionen wie J_3^- oder JB_2^- nach *M. P. Bogaard* (Bristol) ohne Annahme von d-Orbitalanteilen mit einer Dreizentren/Vier-elektronen-MO-Theorie gedeutet werden.

Über d-Orbitalzentren als Konjugationsbarrieren in π -Elektronensystemen wurden am Beispiel von PN-Ringen einander widersprechende Befunde vorgetragen: *N. L. Paddock* (Vancouver) ging in seinem Übersichtsreferat über thermochemische und strukturelle Studien an PX-Bindungen von Verbindungen des Typs $R_3P=X$ ($X = O, NR$) aus, in denen Effekte der Substituenten R auf Bindungsenthalpien oder P=O-Valenzschwingungsfrequenzen (d/p)-Bindungen belegen. Hier sind zwei senkrecht aufeinanderstehende π -Komponenten denkbar, deren Entartung in PN-Ringen aufgehoben wird. Berechnete HMO-Eigenwertschemata für Ringe mit drei bis sechs P=N-Einheiten zeigen die gleiche Alternanz wie z.B. gemessene Photoionisations-Energien. Strukturvoraussagen stimmen mit Röntgenstrukturanalysen, über die *A. J. Wagner* (Groningen) berichtete, überein. Im Widerspruch zu einer π -Delokalisation in PN-Ringen stehen dagegen die Meßergebnisse von *H. R. Allcock* (University Park/USA): vor allem die von der Zahl der P=N-Einheiten ($n \rightarrow \infty$) unabhängigen Elektronenübergänge ($\nu_m > 50000 \text{ cm}^{-1}$) sowie die an Derivaten bestimmten Halbstufen-Reduktionspotentiale sind nur mit dem PNP-Insel-Modell von *Dewar* im Einklang.

Übergangszustände in Reaktionen von Si- und P-Verbindungen könnten im Gegensatz zu denen von C-Verbindungen unter Erhöhung der Koordinationszahl durch d-Orbitale stabilisiert werden. Das bislang bekannte experimentelle Material wurde von *R. F. Hudson* (Canterbury) zusammenfassend dargestellt: Für Si- wie P-Verbindungen sind in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen sowie der austretenden Gruppe sowohl Inversion als auch Retention der Konfiguration bekannt, letztere insbesondere bei cyclischen Übergangszuständen wie sie z.B. in der Wittig-Reaktion auf-

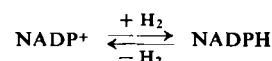
treten. $X_3P=^{18}O$ -Verbindungen hydrolysieren im Gegensatz zu Carbonsäureestern ohne ^{18}O -Austausch; dagegen racemisieren Trialkylfluorsilane in Methanol ohne nachweisbare Hydrolyse. Zahlreiche weitere Beispiele führen zu dem Schluß, daß der Übergangszustand durch unbesetzte höhere Orbitale, die jedoch nicht notwendig vom 3d-Typ sein müssen, stabilisiert werden kann. *G. Schiemenz* (Kiel) zeigte, daß sich Hammett-Konstanten von Phosphor-Substituenten auch aus 1H -NMR-Daten bestimmen lassen, und daß die erhaltenen σ -Werte einen -M-Effekt des Phosphors anzeigen. Über Gasphasenreaktionen von Silanen berichtete *B. G. Gowenlock* (Edinburgh). Weitere Vorträge über Eigenschaften und Reaktionen von Metallkomplexen hielten *C. W. Fryer* (Coventry), *J. A. McGinney* (Evanston) und *P. Uguagliati* (Padua), über spezielle Rechenverfahren *R. Wratten* (Sheffield) und *W. T. Dixon* (London).

Abschließend faßte *C. A. Coulson* (Oxford) die während des Symposiums gegebenen Antworten auf die eingangs gestellten Fragen zusammen: Offensichtlich spielen d-Orbitaleffekte in π -Bindungen eine größere Rolle als in σ -Verbindungen (wie den Interhalogenen), wobei Grund- und Anregungszustände getrennt zu betrachten sind. Außer im Falle von Verbindungen wie $R_3P=X$ ist die chemische Evidenz für d-Orbitalanteile nicht immer zwingend, da meist nur Akzeptorfunktionen von Substituenten nachgewiesen werden, die auch durch andere Orbitale mit π -Symmetrie bedingt sein könnten. Die intensiven Bemühungen um eine Klärung der „d-Orbitaleffekte“, die in quantenmechanischen Rechnungen einschließlich der d-Orbitalkontraktion reproduzierbar sind, sollten jedoch in absehbarer Zeit zu eindeutigen Aussagen führen. [VB 145]

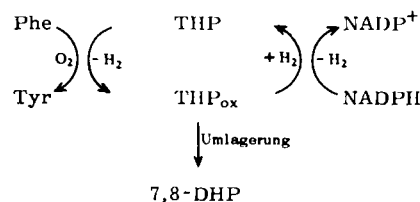
Tetrahydropterine als Coenzyme der enzymatischen Hydroxylierung

Von *M. Viscontini* [*]

S. Kaufman [1] hat gezeigt, daß das Coenzym eines enzymatischen Hydroxylierungssystems ein Tetrahydropterin ist. Dieses System funktioniert ziemlich kompliziert unter Bildung eines oxidierten Tetrahydropterins (THPox) sowie eines 7,8-Dihydropterins (7,8-DHP) in Gegenwart des Redox-Coenzym



Der Mechanismus der enzymatischen Phenylalanin-Hydroxylierung zu Tyrosin läßt sich nach Schema 1 skizzieren.



Schema 1.

Zur Untersuchung des Ablaufs der Hydroxylierung wurden von uns zunächst reine Tetrahydropterine hergestellt und das chemische Verhalten dieser besonders unbeständigen Substanzen studiert. Wir konnten zeigen, daß die Tetrahydropterine unter physiologischen Bedingungen (pH = 6,8, Luft-sauerstoff) zu 7,8-Dihydropterinen oxidiert werden. Als Zwischenprodukt wird ein sehr unbeständiges chinoides Dihydropterin (11) gebildet, dessen UV-Spektrum dem des „oxidierten Tetrahydropterins“ von *Kaufman* gleicht.

[*] Prof. Dr. M. Viscontini
Organisch-Chemisches Institut der Universität
CH-8006 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

[1] *S. Kaufman*, J. biol. Chemistry 239, 332 (1964).