

Δ -Wert. In (3) und (4) dominiert die direkte Wechselwirkung zwischen n_1 und n_2 (Mechanismus a).

Abschließend seien zum Vergleich die Δ -Werte für *trans*-Azomethan ($\Delta = -3.3$ eV)^[8] und für 3,3-Dimethyl-diazirin ($\Delta = 3.5$ eV)^[9] angegeben.

Eingegangen am 27. Juli 1970 [Z 281]

[*] Dr. R. Gleiter, Prof. Dr. E. Heilbronner und
Dipl.-Chem. V. Hornung
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

[1] 15. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.120.69 des Schweizerischen Nationalfonds. – 14. Mitteilung: *P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung u. G. Schröder*, Helv. Chim. Acta, im Druck.

[2] *D. W. Turner*, Proc. Roy. Soc. (London) A 307, 15 (1968).

[3] Die Photoelektron-Spektren wurden auf einem modifizierten PS-15-Spektrometer der Fa. Perkin Elmer Ltd. (Beaconsfield, England) aufgenommen.

[4] (2): *D. W. Turner*, Tetrahedron Lett. 1967, 3419; (2) und (5): *A. D. Baker, D. Betteridge, N. R. Kemp u. R. E. Kirby*, Chem. Commun. 1970, 286; (5): *L. Åsbrink, E. Lindholm u. O. Edqvist*, Chem. Phys. Lett. 5, 609 (1970); (2), (3), (4) und (5): *D. W. Turner*, Advan. Phys. Org. Chem. 4, 31 (1966); *M. J. S. Dewar u. S. D. Worley*, J. Chem. Phys. 51, 263 (1969). Die in diesen Arbeiten angegebenen adiabatischen Ionisationspotentiale stimmen mit den von uns erhaltenen $I_a(J)$ -Werten innerhalb der Fehlergrenzen überein; hingegen unterscheidet sich die Zuordnung der Banden grundlegend, da *Turner* die Wechselwirkung zwischen n_1 und n_2 vernachlässigt, während sie *Dewar u. Worley* nur im Falle von (3) berücksichtigen.

Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen sind die PE-Spektren der Diazine erneut diskutiert worden: *D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle*: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Interscience, New York 1970, S. 327.

[5] *E. Heilbronner u. K. A. Muszkat*, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3818 (1970).

[6] *R. Hoffmann, A. Imamura u. J. W. Hehre*, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1499 (1968); *R. Hoffmann, E. Heilbronner u. R. Gleiter*, ibid. 92, 706 (1970).

[7] *R. Hoffmann*, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963); 40, 2474, 2480, 2745 (1964); Tetrahedron 22, 521, 539 (1966).

[8] *E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung*, Angew. Chem. 81, 897 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 878 (1969); *E. Haselbach u. E. Heilbronner*, Helv. Chim. Acta 53, 684 (1970).

[9] *E. Haselbach, E. Heilbronner, A. Mannschreck u. W. Seitz*, Angew. Chem. 82, 879 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Nr. 11 (1970).

Wechselwirkung der einsamen Elektronenpaare in 3,3-Dimethyl-diazirin^[1]

Von *Edwin Haselbach, Edgar Heilbronner, Albrecht Mannschreck und Werner Seitz*^[*]

Über die photoelektron(PE)-spektroskopische Bestimmung der Wechselwirkung

$$\Delta = \epsilon(\psi(n_-)) - \epsilon(\psi(n_+))$$

zwischen den einsamen Elektronenpaaren n_1 und n_2 der *trans*-konfigurierten Azogruppe in Azomethan wurde bereits berichtet^[2] ($\Delta = -3.3$ eV; vgl. dazu^[3]). Die Funktionen $\psi(n_-)$ und $\psi(n_+)$ sind jene Molekülorbitale, zu welchen die Linearkombinationen

Symmetrieverhalten unter
 C_{2h} C_{2v}

$$n_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (n_1 - n_2) \quad B_u \quad B_2$$

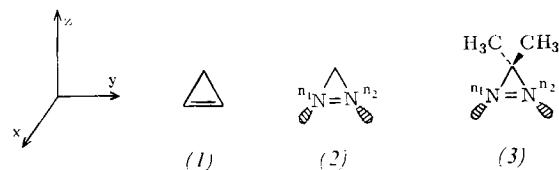
$$n_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (n_1 + n_2) \quad A_g \quad A_1$$

den größten Beitrag liefern. Wir haben nun auch die Wechselwirkung von n_1 und n_2 in einem Diazirin-Derivat, in welchem die *cis*-Azogruppe vorliegt, untersucht.

In Tabelle 1 sind theoretisch ermittelte Orbitalenergien ϵ für die fünf obersten besetzten MOs des Cyclopropens (1), Diazirins (2) und 3,3-Dimethyl-diazirins (3) zusammengestellt.

Tabelle 1. Berechnete Orbitalenenergien ($-\epsilon$) für Cyclopropen (1), Diazirin (2) und 3,3-Dimethyl-diazirin (3) [in eV].

ab initio	(1)		(2)		(3)	
	MINDO/2	ab initio	MINDO/2	ab initio	MINDO/2	MINDO/2
8.97 $b_1(\pi)$	9.54 $b_1(\pi)$	10.46 $b_2(n_-)$	10.47 $b_2(n_-)$	9.72 $b_2(n_-)$		
10.58 $b_2(\sigma)$	9.95 $b_2(\sigma)$	12.31 $b_1(\pi)$	11.17 $b_1(\pi)$	10.51 $b_1(\pi)$		
12.39 $a_1(\sigma)$	10.86 $a_1(\sigma)$	14.46 $a_1(n_+)$	11.76 $a_1(\sigma)$	11.46 $a_1(\sigma)$		
15.11 $b_1(\pi)$	14.55 $a_1(\sigma)$	16.73 $a_1(\sigma)$	13.45 $a_1(n_+)$	11.95 $a_1(n_+)$		
17.12 $a_1(\sigma)$	14.72 $b_1(\pi)$	17.44 $b_1(\pi)$	15.65 $b_1(\pi)$	12.25 $b_1(\pi)$		

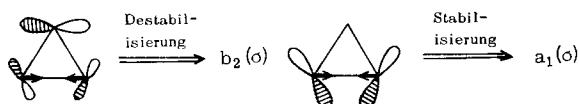


Die nach dem MINDO/2-Verfahren^[4] für (2) berechnete Orbitalsequenz unterscheidet sich von derjenigen, die *Wiberg et al.*^[5] anhand eines ab-initio-Modells erhielten, in der Reihenfolge der beiden Orbitale $a_1(n_+)$ und $a_1(\sigma)$. Erfahrungsgemäß ergibt MINDO/2 für ungesättigte Systeme zu hoch liegende σ -Orbitale, so daß auch im Fall von (2) und (3) das Auftreten von $a_1(\sigma)$ zwischen $b_1(\pi)$ und $a_1(n_+)$ als Artefakt der Methode zu betrachten ist^[9].

Tabelle 2. Vertikale Ionisationspotentiale $I_V(J)$ der ersten drei Banden im Photoelektron-Spektrum des Cyclopropens (1) und 3,3-Dimethyl-diazirins (3) [in eV]. $\Delta\tilde{\nu}$ = Staffelung der Feinstruktur.

	$I_V(1)$	$I_V(2)$	$I_V(3)$
(1)	9.86 ($\Delta\tilde{\nu} \approx 1250 \text{ cm}^{-1}$)	11.02	12.7 ($\Delta\tilde{\nu} \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$)
(3)	9.76	12.11	13.31

Tabelle 2 enthält die PE-spektroskopisch gemessenen^[6] vertikalen Ionisationspotentiale $I_V(J)$, d. h. die Maxima der ersten drei Banden im Spektrum von (1) und (3). Die Zuordnung stützt sich neben den in Tabelle 1 zusammengestellten theoretischen Daten auf folgende Überlegung: Die Bande 1 bei 9.9 eV im PE-Spektrum von (1) ist in ihrem Habitus eine typische π -Bande (Schwingungsfeinstruktur; mittlere Aufspaltung 0.15 eV, entsprechend $\Delta\tilde{\nu} \approx 1200 \text{ cm}^{-1}$). Die beiden nächsten σ -Banden (bei 11.0 und 12.7 eV) entsprechen den Orbitalen $b_2(\sigma)$ und $a_1(\sigma)$, welche aus den Walsh-e'-Orbitalen^[7] des Cyclopropans (D_{3h}) durch Aufhebung der Entartung hervorgehen, wenn infolge der Einführung einer Doppelbindung der Abstand zwischen den Zentren 1 und 2 verkürzt wird:



(Diese qualitative Betrachtungsweise erklärt auch das Auftreten einer Schwingungsfeinstruktur mit $\Delta\tilde{\nu} \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ der Bande 3 (bei 12.7 eV) im Spektrum von (1). Der Ersatz der beiden Kohlenstoffzentren in (1) durch Stickstoffzentren läßt ein Absinken des π -Orbitals von der gleichen Größenordnung erwarten wie im Falle des Übergangs *trans*-2-Buten ($\epsilon(\pi) = -9.11 \text{ eV}$) → *trans*-Azomethan ($\epsilon(\pi) = -11.84 \text{ eV}$)^[2,3]. Für (2) ergibt dies die Voraussage $\epsilon(b_1(\pi)) = -9.86 - 2.73 = -12.59 \text{ eV}$. Dieser Wert ist für (3) eine obere Grenze, da die beiden Methylgruppen das π -Orbital relativ zu (2) anheben. Somit ist die Bande bei

12.1 eV im PE-Spektrum von (3) mit hoher Wahrscheinlichkeit und in Übereinstimmung mit der theoretischen Voraussage dem Orbital $b_1(\pi)$ zuzuordnen. Es sei allerdings bemerkt, daß die zweite Bande im Spektrum von (3) nicht wie im Falle des Azomethans die für die $N=N$ -Bindung typische Feinstruktur aufweist^[2, 3]. Ein möglicher Grund dafür mag darin liegen, daß das $b_1(\pi)$ -Orbital sich auch weitgehend über die $C-CH_3-\sigma$ -Bindungen erstreckt, so daß bei der Relaxation des Radikal-Kations (3)⁺ — nachdem das Photoelektron $b_1(\pi)$ verlassen hat — auch die niedrigfrequenten totalsymmetrischen Normalschwingungen der CH_3-C-CH_3 -Einheit angeregt werden.

Die beiden Orbitale $b_2(\sigma)$ und $a_1(\sigma)$ in (1), die aus den Walsh- e' -Orbitalen hervorgegangen sind, entsprechen den Orbitalen $b_2(n_-)$ und $a_1(n_+)$ von (2) und von (3). In den beiden letztgenannten Verbindungen sind die ursprünglichen $C-C-\sigma$ -Orbitale sehr stark mit den Linearkombinationen n_- und n_+ gemischt. Dies und die gegenüber (1) zusätzliche Verkürzung des Abstands zwischen den Zentren 1 und 2 vergrößert die für (1) gefundene Aufspaltung $\epsilon(b_2(\sigma)) - \epsilon(a_1(\sigma))$.

Während diese Differenz für (1) den Wert 1.7 eV annimmt, findet man für 3,3-Dimethyl-diazirin

$$\Delta = \epsilon(b_2(n_-)) - \epsilon(a_1(n_+)) = 3.55 \text{ eV}$$

Gestützt auf die theoretischen Ergebnisse wurde schon früher darauf hingewiesen^[3], daß die Orbitale der „einsamen“ Elektronenpaare ($a_1(n_+)$ und $b_2(n_-)$ im Falle des Azomethans) weitgehend über das gesamte Molekül delokalisiert sind. Die für (2) und (3) aus dem MINDO/2-Modell hergeleiteten Resultate erlauben den Schluß, daß hier in dieser Hinsicht noch wesentlich extremere Verhältnisse vorliegen. Tatsächlich ergeben die Berechnungen, daß die beiden Elektronen im Orbital $b_2(n_-)$ von (3) nur zu 56% an den beiden Stickstoffatomen lokalisiert sind. Im Falle des tieferliegenden Orbitals $a_1(n_+)$ erniedrigt sich dieser Wert sogar auf 43%. In Anbetracht dieser Zahlen verliert der Begriff des „einsamen“ Elektronenpaares weitgehend seinen Sinn. Auch für die Deutung anderer Eigenschaften solcher Systeme ist es demnach wichtig, sich darüber Rechenschaft zu geben, daß auch Elektronenpaare, in Anlehnung an moderne Formen des Zusammenlebens, die Kommune der Zweisamkeit vorziehen^[8].

Eingegangen am 3. August 1970 [Z 282]

[*] Dr. E. Haselbach und Prof. Dr. E. Heilbronner
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)
Priv.-Doz. Dr. A. Mannschreck und Dipl.-Chem. W. Seitz
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

[1] 16. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektron-Spektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.120.69 des Schweizerischen Nationalfonds. — 15. Mitteilung: R. Gleiter, E. Heilbronner u. V. Hornung, Angew. Chem. 82, 878 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Nr. 11 (1970).

[2] E. Haselbach, J. A. Hashmall, E. Heilbronner u. V. Hornung, Angew. Chem. 81, 897 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 878 (1969).

[3] E. Haselbach u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 53, 684 (1970).

[4] M. J. S. Dewar u. E. Haselbach, J. Amer. Chem. Soc. 92, 590 (1970); N. Bodor, M. J. S. Dewar, A. Harget u. E. Haselbach ibid., im Druck.

[5] M. B. Robin, H. Basch, N. A. Kuebler, K. B. Wiberg u. G. B. Ellison, J. Chem. Phys. 51, 45 (1969).

[6] D. W. Turner, Proc. Roy. Soc. (London) A 307, 15 (1968).

[7] A. D. Walsh, Nature 159, 167, 712 (1947); Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949).

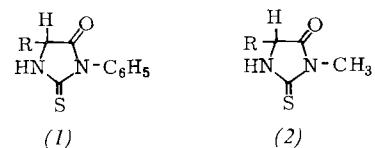
[8] E. Haselbach, E. Heilbronner, A. Mannschreck u. W. Seitz, noch unveröffentlicht.

[9] Zu weiteren Berechnungen der Elektronenstruktur des Diazirins sei auf R. Hoffmann, Tetrahedron 22, 539 (1965), sowie E. Kochanski u. J. M. Lehn, Theoret. Chim. Acta 14, 281 (1969), verwiesen.

Gaschromatographische Identifizierung von Thiohydantoinen aus dem Abbau von Peptiden und Proteinen^[**]

Von Harald Tschesche, Rainer Obermeier und Sigrid Kupfer^[*]

Nachdem der Edman-Abbau zur stufenweisen Sequenzermittlung von Peptiden und Proteinen weitgehend schematisiert und sogar automatisiert werden konnte^[1], fehlte bislang noch ein einfaches Verfahren (vgl.^[2]) zur Identifizierung der meist in Form von Phenylthiohydantoinen (1) abgespaltenen Aminosäuren. Der gaschromatographischen Identifizierung stand die Zersetzung und geringe Flüchtigkeit der Verbindungen (1) entgegen^[3], die nur zum Teil durch Silylierung überwunden werden konnte^[4].



Wir haben gefunden, daß sich die Methylthiohydantoine (2) für die gaschromatographische Identifizierung eignen. Mit Ausnahme von Arginin und Histidin sind alle natürlich vorkommenden Aminosäuren in Form ihrer Methylthiohydantoinen gaschromatographierbar, einschließlich Phe, Asn, Gln, Tyr und Trp; His ist nach Methylierung oder Silylierung zu erfassen. Trennung und Identifizierung von Leucin und Isoleucin bereiten keine Schwierigkeiten. Von Ser und Thr wurden die dehydratisierten Derivate dargestellt und identifiziert (s. Tabelle). Vorversuche legen die Möglichkeit der Kopplung mit automatisch arbeitenden Sequenatoren nahe^[6].

Zur Charakterisierung der Methylthiohydantoine (2) dienen ihre Massenspektren (s. Tabelle).

Tabelle. Nachweis natürlich vorkommender Aminosäuren in Form ihrer Methylthiohydantoinen (2). Varian Gaschromatograph 1520 mit linearer Temperaturprogrammierung von 4 °C/min, Starttemperatur 130 °C, 2m-Säule 1/4 Zoll, 5% OV-1 auf Chromosorb W-AW-DMCS, 50 ml He/min.

Amino-säure	Austritts-temperatur (°C)	Rel. Reten-tionszeit (min)	m/e [5]
Ala	152	6.3	144
Gly	157	7.6	130
Ser [a]	157	7.65	142
Val	164	10.0	172
Thr [a]	178	12.7	156
Ile	190	15.4	186
Leu	190	16.0	186
Pro	206	19.6	170
Met	208	19.9	204
Phe	208	20.1	220
Asn	231	24.5	187
Gln	241	26.8	201
Tyr	252	28.5	236
Trp	277	34.8	259

[a] Dehydratisierte Verbindung.

Arbeitsvorschrift:

1–5 µmol Peptid, gelöst in 0.5 ml Pyridin (spektralrein) oder Pyridin/Wasser (1:1), wurden unter Stickstoff bei 0 bzw. 40 °C für 60–90 min mit 10 mg Methylisothiocyanat in einem Mikrokölbchen am Rotationsverdampfer gekuppelt. Lösungsmittel und nicht umgesetztes Reagens wurde im Vakuum entfernt. Nach wiederholter Extraktion mit Toluol wurde der Rückstand zur Abtrennung des Dimethylthioharnstoffes mit Essigester verrieben und das Carbamylpeptid abzentrifugiert. Diese Prozedur wurde einmal wiederholt. Zur Abspaltung und Cyclisierung dienten Trifluoressigsäure oder Heptafluorbuttersäure bei