

- [4] M. B. Hesse: Models and Analogies in Science. University of Notre Dame Press, Notre Dame, Ind., 1966.
- [5] Siehe Zusammenfassungen, besonders R. W. F. Hardy, R. C. Burns u. G. W. Parshall in G. Eichhorn: Inorganic Biochemistry. Elsevier, Amsterdam 1973, Band 2, Kap. 23, S. 745ff., sowie J. R. Postgate: The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation. Plenum Press, London 1971, und dort zit. Original-Literatur.
- [6] R. Silverstein u. W. A. Bulen, Biochemistry 9, 3809 (1970).
- [7] R. C. Burns u. R. W. F. Hardy, Methods Enzymol. 24, 482 (1972).
- [8] G. L. Turner u. F. J. Bergersen, Biochem. J. 115, 529 (1969).
- [9] E. K. Jackson, G. W. Parshall u. R. W. F. Hardy, J. Biol. Chem. 243, 4952 (1968).
- [10] G. N. Schrauzer u. G. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc. 92, 1808 (1970).
- [11] G. N. Schrauzer, Advan. Chem. Ser. 100, 1 (1971).
- [12] A. Kay u. P. C. H. Mitchell, Nature 219, 267 (1967).
- [13] J. R. Knox u. C. K. Prout, Chem. Commun. 1968, 1227.
- [14] M. Ichikawa u. S. Meshitsuka, J. Am. Chem. Soc. 95, 3411 (1973).
- [15] B. A. Averill, T. Herskovitz, R. H. Holm u. J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 95, 3523 (1973).
- [16] T. Herskovitz, B. A. Averill, R. H. Holm, J. A. Ibers, W. D. Phillips u. J. F. Weiher, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 69, 2437 (1972).
- [17] G. N. Schrauzer, G. W. Kiefer, K. Tano u. P. A. Doemeny, J. Am. Chem. Soc. 96, 641 (1974).
- [18] K. Tano u. G. N. Schrauzer, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [19] G. N. Schrauzer, G. W. Kiefer, P. A. Doemeny u. H. Kisch, J. Am. Chem. Soc. 95, 5582 (1973).
- [20] G. N. Schrauzer, J. Less Common Metals 36, 475 (1974).
- [21] G. N. Schrauzer u. P. A. Doemeny, J. Am. Chem. Soc. 93, 1608 (1971).
- [22] G. N. Schrauzer, P. A. Doemeny, R. H. Frazier u. G. W. Kiefer, J. Am. Chem. Soc. 94, 7378 (1972).
- [23] W. H. Fuchsman u. R. W. F. Hardy, Bioinorg. Chem. 1, 197 (1971).
- [24] M. Kelly, J. R. Postgate u. R. L. Richards, Biochem. J. 102, 1c (1967).
- [25] G. N. Schrauzer, P. A. Doemeny, G. W. Kiefer u. R. H. Frazier, J. Am. Chem. Soc. 94, 3604 (1972).
- [26] G. N. Schrauzer, P. R. Robinson, E. L. Moorehead u. T. M. Vickrey, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [27] P. R. Robinson, E. O. Schlemper u. R. K. Murmann, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [28] G. N. Schrauzer, G. W. Kiefer, K. Tano u. P. R. Robinson, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [29] H. Weil-Malherbe u. R. H. Green, J. Biol. Chem. 49, 286 (1951).
- [30] A. P. Krushch, A. E. Shilov u. T. A. Vorontsova, J. Am. Chem. Soc. 96, 4987 (1974).
- [31] R. W. F. Hardy u. E. Knight Jr., Bacteriol. Proc. 1967, 112.
- [32] G. W. Parshall, J. Am. Chem. Soc. 89, 1822 (1967).
- [33] M. Y. W. Tso u. R. H. Burris, Biochim. Biophys. Acta 309, 263 (1973).
- [34] G. A. Walker u. L. E. Mortenson, Biochem. Biophys. Res. Commun. 53, 904 (1973).
- [35] S. Hünig, H. R. Müller u. W. Thier, Angew. Chem. 77, 368 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 271 (1965).
- [36] N. Wiberg, H. Bachhuber u. G. Fischer, Angew. Chem. 84, 889 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 829 (1972).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Substituenteneinfluß auf eine [1,5]-sigmatrope Ester-verschiebung^[**]

Von Jutta Backes, Reinhard W. Hoffmann und Friedrich W. Steuber^[*]

Herrn Professor Karl Dimroth zum 65. Geburtstag gewidmet

Im Rahmen einer theoretischen Behandlung pericyclischer Reaktionen diskutiert Epiotis^[1] Substituenteneffekte bei sigmatropen Umlagerungen. Diese sollen von der Lage des HOMO der formalen Betrachtung zugrundeliegenden Radikale bestimmt werden. Wir berichten hier über markante Effekte der Substituenten R auf die sigmatrope [1,5]-Esterverschiebung im Pentamethyl-cyclopentadienpentacarboxylat-System

[*] Dipl.-Chem. J. Backes, Prof. R. W. Hoffmann und Prof. F. W. Steuber
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[**] Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie und von der Max-Buchner-Forschungstiftung unterstützt.

(1) → (2)^[2, 3], die zwischen 45 und 190°C ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt wurde.

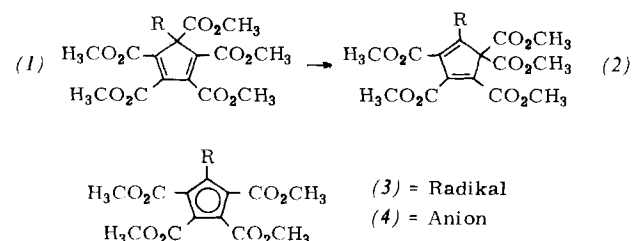


Tabelle 1. Relative Geschwindigkeit k_{rel} der Umlagerung (1) → (2) bei 400 K (gemessen oder extrapoliert) und längstwellige UV-Absorption von (4) in CH₃OH.

R	k_{rel} [s ⁻¹]	λ [nm]
CH ₃ S	0.28	(296.3) [b]
Cl	0.33	—
CH ₃	1.0 [a]	305.9
C ₆ H ₅	1.9	302.2
CH ₃ OCOCH ₂	2.1	302.2
CH ₃ O	12.0	300.0
NC—	15.5	300.2
C ₆ H ₅ NH	125	—
(CH ₃) ₂ N	260	291.2

[a] Bezugswert $k = 2.26 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bei 400 K; $\Delta H^\ddagger = 26.9 \pm 2.1 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = -8.6 \pm 2.8 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

[b] Der Wert konnte nicht genau bestimmt werden.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß elektronenabgebende Substituenten die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen: Bei Versuchen, (1), R = NH₂ oder NHCH₃, zu gewinnen, trat die Umlagerung zu (2) bereits bei etwa 20°C ein. Auffällig ist vor allem die Wirkung von R = CN oder C₆H₅, die die Reaktionsgeschwindigkeit relativ zu (1), R = CH₃, erhöhen, während Substituenten mit Elementen aus der 2. Reihe des Periodensystems (R = Cl, SCH₃) schwach verlangsamen wirken^[4]. Diese ungewöhnliche Reihung des Substituenteneffektes folgt weder den Hammettschen σ -Werten noch den Hineschen D_x-Parametern^[5]. Um einen Zusammenhang mit der Theorie von Epiotis zu überprüfen, haben

wir die Anionen (4) dargestellt^[3], deren HOMO mit dem der Radikale (3) übereinstimmt. In Tabelle 1 sind die UV-Daten für die längstwellige Absorption dieser Anionen aufgeführt. Da nach Hückel-Rechnungen für (4) das HOMO an der Position des Substituenten R einen Bauch hat, während im LUMO R an einem Knoten steht, dürfte die Änderung der UV-Absorption im wesentlichen von der Änderung des HOMO bestimmt sein.

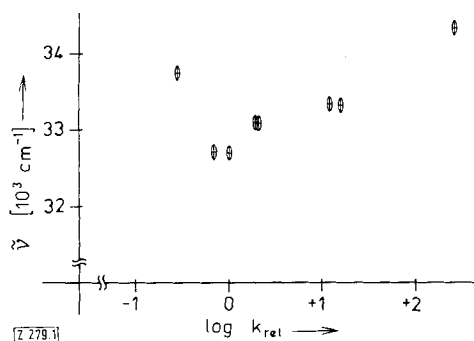


Abb. 1. Beziehung zwischen $\log k_{rel}$ und $\tilde{\nu}$ (siehe Tabelle 1 und Text).

Ein Diagramm von $\log k_{rel}$ gegen $\tilde{\nu}$ zeigt, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung (1) \rightarrow (2) wie gefordert^[1] eine Funktion der relativen Energie des HOMO in (3) sein dürfte. Darüber hinaus entspricht die substituentenbedingte Änderung der Freien Aktivierungsenthalpie der Umlagerung von (1) (4.7 kcal/mol⁻¹) der Änderung der Übergangsenergie (≈ 5 kcal/mol⁻¹) der Anionen (4).

Eingegangen am 30. Juni 1975 [Z 279]

CAS-Registry-Nummern:

- (1), R = CH₃S: 56008-90-3 / (1), R = Cl: 16691-62-6 /
 (1), R = CH₃: 16691-60-4 / (1), R = C₆H₅: 16691-61-5 /
 (1), R = CH₃OCOCH₂: 38135-77-2 / (1), R = CH₃O: 56008-91-4 /
 (1), R = NC—: 56008-92-5 / (1), R = C₆H₅NH: 56008-93-6 /
 (1), R = (CH₃)₂N: 56008-94-7 / (2), R = CH₃S: 56008-95-8 /
 (2), R = Cl: 56008-96-9 / (2), R = CH₃: 56008-97-0 /
 (2), R = C₆H₅: 56008-98-1 / (2), R = CH₃OCOCH₂: 38135-79-4 /
 (2), R = CH₃O: 56008-99-2 / (2), R = NC—: 56009-00-8 /
 (2), C₆H₅NH: 56009-01-9 / (2), R = (CH₃)₂N: 56009-02-0.

- [1] N. D. Epitotis, *Angew. Chem.* 86, 825 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 751 (1974).
 [2] P. Schmidt, R. W. Hoffmann u. J. Backes, *Angew. Chem.* 84, 534 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 513 (1972).
 [3] Zur Synthese der Verbindungen s. J. Backes, Dissertation, Universität Marburg 1975.
 [4] Die Reihenfolge des hier bestimmten Substituenteneffektes stimmt nur

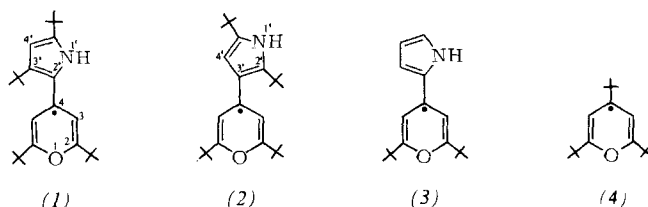
C—N-Hyperkonjugation in einem um 90° verdrehten π -Radikal

Von Elmar Krumbholz und F. W. Steuber^[*]

Herrn Professor Karl Dimroth zum 65. Geburtstag gewidmet

Unseres Wissens gibt es noch keine ausführlicheren experimentellen Untersuchungen der C—N-Hyperkonjugation^[1] in einem um 90° verdrehten π -Radikal.

Um diese Wechselwirkung zu studieren und um eine Beziehung zwischen der Größe der Stickstoffkopplung und dem Verdrehungswinkel aufstellen zu können, synthetisierten wir durch Reduktion des Pyryliumsalzes das Radikal 2,6-Di-tert-butyl-4-(3,5-di-tert-butyl-2-pyrrolyl)-4H-pyran-4-yl (1), bei welchem aufgrund des sterischen Einflusses der 3-tert-Butylgruppe die Ebene des Pyrrolringes praktisch um 90° gegenüber der Ebene des Pyrringringes verdreht ist.



Zum Vergleich untersuchten wir das ebenfalls um 90° verdrehte Radikal (2), das koplanare Radikal (3) und 2,4,6-Tri-tert-butyl-4H-pyran-4-yl (4)^[2].

Bei den verdrehten Radikalen (1) und (2) kann aufgrund der Orthogonalität der p-Orbitale keine $p\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkung zwischen Pyrring- und Pyrrolring auftreten. Wenn es im ESR-Spektrum trotzdem zu einer Hyperfeinaufspaltung durch die Atome des Pyrrolringes kommt, kann sie nur durch π - σ -Delokalisierung erklärt werden. Wir berechneten nach Karplus und Fraenkel^[3] mit ihren Parametern aus den ¹³C-4-Kopplungskonstanten die Spindichten in 4-Position der Pyrringring (p₄, Tabelle 1). Die in diese Beziehung eingehende Spindichte an C-3 berechneten wir nach McConnell^[4] mit $Q_{\text{H}}^{\text{H}} = -27$ Gauß aus der entsprechenden ¹H-Kopplungskonstanten. Dabei nahmen wir in Übereinstimmung mit einer McLachlan-Rechnung für diese Spindichte ein negatives Vorzeichen an.

Die aus den ESR-Spektren erhaltenen Kopplungskonstanten (Tabelle 1) konnten wir durch Untersuchung von tert-butyl-, triphenylmethyl- und deuterium-substituierten Derivaten zuordnen.

Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten, Zuordnung und berechnete Spindichten ρ für C-4 (p₄) von (1), (2), (3) und (4).

		(1)	(2)	(3)	(4)
H-3	(2H)	1.57	1.68	1.53	1.80
C-4	(1C)	19.32 [a]	19.74 [a]	17.89 [a, b]	21.40 [a]
N-1'	(1N)	2.89	0	1.02	
H-1'	(1H)	0.69	0	1.01	
H-3'	(1H)			4.07	
H-4'	(1H)	0.55	0.90	0.47	
H-5'	(1H)			3.19	
H-tBu	(9H)				0.28 [c]
p ₄		0.579 [d]	0.587 [d]	0.533 [d]	0.638 [d, e]

[a] Bestimmt an Proben mit natürlichem Isotopengehalt.

[b] Gemessen an 2,6-Di-tert-butyl-4-(5-tert-butyl-4-deuterio-2-pyrrolyl)-4H-pyran-4-yl.

[c] γ -Kopplung der 4-tert-Butylgruppe.

[d] Berechnet unter Vernachlässigung der geringen Spindichte, die durch Spinpolarisation am zum C-4 benachbarten C-Atom des 4-Substituenten hervorgerufen wird.

[e] Berechnet unter Verwendung von $Q_{\text{C}-\text{C(CH}_3)_3}^{\text{H}} = 16$ Gauß [6].

in groben Zügen mit der überein, die an 7-substituierten Cycloheptatrienen für die [1,5]-H-Verschiebung bestimmt wurde: A. P. ter Borg, E. Razenberg u. H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 84, 1230 (1965). Diesen Werten sind vermutlich Konformationseinflüsse überlagert.

- [5] J. Hine u. N. W. Flachsmayr, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 1179 (1973).

[*] Dipl.-Chem. E. Krumbholz und Prof. Dr. F. W. Steuber
 Fachbereich Chemie der Universität
 355 Marburg, Lahnberge