

kcal/mol und $\Delta G_{(2b) \rightarrow (2a)}^\ddagger = 18.8 \pm 0.3$ kcal/mol wurden mit Hilfe folgender Parameter berechnet^[8]: Koaleszenztemperatur $T_c = 336 \pm 2$ K, Eigenbreite $b_E = 0.6$ Hz, chemische Verschiebung $\Delta\nu = 2.63$ Hz (auf die Koaleszenztemperatur extrapoliert), Gleichgewichtskonstante $K = 0.55 \pm 0.05$. Dieser Prozeß wird der 1-Naphthyl-Rotation in (2) zugeordnet. Wegen der wesentlich geringeren Intensität seiner C_5H_5 -Signale sind die Werte für (1) nicht genau zu ermitteln.

Im Gegensatz zum 1-Naphthyl-Komplex (1)/(2) ist beim 2-Naphthyl-Komplex keine Rotationsbehinderung nachweisbar. Jedes Diastereomer zeigt nur ein C_5H_5 -Signal, das auch beim Abkühlen in $[D_8]$ -Toluol-Lösung auf -80°C nicht aufspaltet.

Eingegangen am 24. Februar 1976 [Z 436]

- [1] Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe, 38. Mitteilung. Wir danken Herrn T. Burgemeister für die Aufnahme der 90-MHz-Spektren. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Dynamit Nobel danken wir für (S)-(-)- α -Phenylethylamin. – 37. Mitteilung: H. Brunner, W. A. Herrmann u. J. Wachter, J. Organomet. Chem. 107, C 11 (1976).
- [2] H. Brunner, Top. Curr. Chem. 56, 67 (1975).
- [3] H. Brunner u. W. A. Herrmann, Chem. Ber. 105, 3600 (1972).
- [4] H. Brunner u. W. A. Herrmann, Chem. Ber. 106, 632 (1973).
- [5] H. Brunner u. J. Wachter, Chem. Ber., im Druck.
- [6] Die Konfigurationszuordnungen im Schema sind willkürlich.
- [7] Programm KIN 2 (Fortran); U. Kölle, Dissertation, Universität Heidelberg 1969.
- [8] H. Kessler, Angew. Chem. 82, 227 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 219 (1970).

Wechselwirkung der Walsh-Orbitale in Bicyclopropyl^[1]

Von Peter Asmus und Martin Klessinger^[*]

Das Ausmaß der konjugativen Wechselwirkung zwischen den Walsh-Orbitalen von Bicyclopropyl ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen^[2]. Sterisch fixierte Bicyclopropyle, bei denen sich die ersten vier PE-Banden den Kombinationen ω_{as}^- , ω_s^- , ω_s^+ und ω_{as}^+ der Walsh-Orbitale der beiden Cyclopropaneinheiten zuordnen lassen^[1,3], liefern Werte für die Wechselwirkung, aus denen sich nicht abschätzen läßt, wie weit sie durch Substituenteneffekte und sterische Effekte gegenüber den Werten des unsubstituierten Bicyclopropyls verändert sind. Daß diese Effekte beachtlich sein können, zeigen die Ergebnisse für die analogen *exo*-Dimethylenverbindungen, wo $\beta \approx -1.90$ eV gegenüber $\beta = -2.40$ eV beim unsubstituierten Butadien gefunden wird^[4].

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen des unsubstituierten Bicyclopropyls werden dadurch erschwert, daß allein im Bereich von ca. 9–11 eV acht Ionisierungen aus Kombinationen der Walsh-Orbitale der im Gaszustand etwa im Verhältnis 40 : 60 vorliegenden *trans*- ($\phi = 180^\circ$) und *gauche*-Konformation ($\phi = 35-40^\circ$)^[5] zu erwarten sind. Doch ist uns jetzt eine Analyse des PE-Spektrums von unsubstituiertem Bicyclopropyl^[6] durch den Vergleich mit den Spektren sterisch fixierter Bicyclopropyle und den Ergebnissen von MINDO/2-Rechnungen gelungen. Auf diese Weise läßt sich zeigen, daß die stark konformationsabhängige konjugative Wechselwirkung der Walsh-Orbitale gemessen an der Orbitalaufspaltung im Bicyclopropyl ($\Delta I_{as} = 2.3-2.5$ eV) etwa gleich groß ist wie die Wechselwirkung der π -Orbitale der Doppelbindungen im Butadien ($\Delta I = 2.45$ eV), während die Substituenteneffekte in den 1,1'-disubstituierten sterisch fixierten Bicyclopropylderivaten diese Wechselwirkung erheblich verringern.

Aus den nach der MINDO/2-Methode^[7] in Abhängigkeit vom Diederwinkel ϕ berechneten Energien der Walsh-Orbitale des unsubstituierten Bicyclopropyls und des 1,1'-Dimethylbicyclopropyls geht hervor, daß erstens beim unsubstituierten Bicyclopropyl die Aufspaltung $\Delta I_{as} = I(\omega_{as}^+) - I(\omega_{as}^-)$ für die *cis*-Konformation etwas größer sein sollte als für die *trans*-Konformation, daß zweitens für Diederwinkel zwischen 0 und 80° entsprechend der Winkelabhängigkeit des Resonanzintegrals β die Aufspaltung durch die Beziehung

$$\Delta I_{as} = \Delta I_{as}^0 \cos \phi$$

gegeben ist, und daß schließlich in der *cis*-Konformation die Alkylsubstitution – ähnlich wie im Butadiensystem – neben einer Destabilisierung aller Orbitale eine Verringerung von ΔI_{as} um etwa 0.4 eV bewirkt.

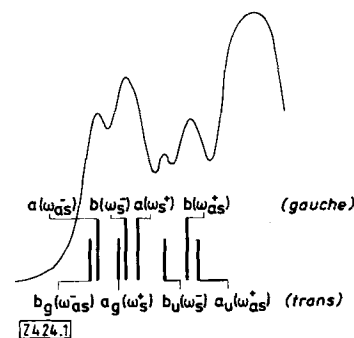
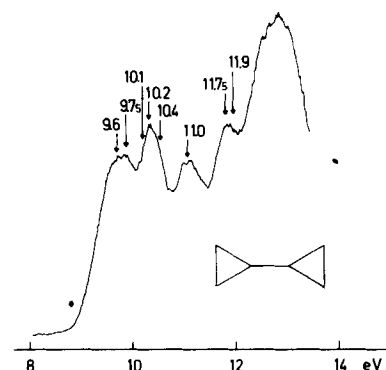


Abb. 1. PE-Spektrum von Bicyclopropyl, mit einem PS-16-Gerät der Perkin-Elmer Ltd. (Xe/Ar-Eichung) gemessen (oben) und für *gauche/trans* $\approx 60:40$ berechnet (unten).

In Abbildung 1 ist das aufgrund der MINDO/2-Ergebnisse unter Annahme von Lorentz-Kurven der Halbwertsbreite 0.5 eV für ein Konformerengemisch der angegebenen Zusammensetzung zu erwartende PE-Spektrum dem gemessenen Spektrum gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist so gut, daß die darauf beruhende Zuordnung plausibel erscheint. Aus diesen Daten folgt für die *trans*-Konformation des unsubstituierten Bicyclopropyls eine Aufspaltung $\Delta I_{as}(trans) = 2.32$ eV, entsprechend einem HMO-Resonanzintegral $\beta = -1.74$ eV, das sich sehr gut in die durch die Werte $\beta = -2.45$ eV für das *trans*-Butadien^[8a] und $\beta = -2.1$ eV für die *trans*-Form von Vinylcyclopropan^[8b] gegebene Reihe einordnet. Mit der \cos -Beziehung errechnet sich aus $\Delta I_{as}(gauche) = 2.00$ eV der Wert $\Delta I_{as}(cis) \approx 2.5$ eV, entsprechend $\beta \approx -1.9$ eV. Der Vergleich mit den sterisch fixierten 1,1'-disubstituierten Bicyclopropylen zeigt, daß ähnlich wie bei den *exo*-Dimethylenverbindungen^[9] der β -Wert dem Betrage nach sowohl durch den

[*] Prof. Dr. M. Klessinger und Dipl.-Chem. P. Asmus
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, 4400 Münster

induktiven Effekt der Substituenten als auch durch eine Verlängerung der zentralen CC-Bindung um insgesamt etwa 0.45 eV verringert wird. Wie bei den substituierten Butadienen^[8a] führt demnach eine störungstheoretische Behandlung des Substituenteneffektes hier zu keinen konsistenten Ergebnissen^[10].

Es fällt auf, daß im Gegensatz zum Butadien beim Bicyclopropyl die für die Orbitalaufspaltung maßgebenden Wechselwirkungsenergien $H_{RS} = c_{\rho}^R c_{\sigma}^S \beta_{\rho\sigma}$ für die *cis*- und die *trans*-Form verschieden sind: $H_{RS}(cis) = -1.25$ eV und $H_{RS}(trans) = -1.16$ eV (zum Vergleich: $H_{RS} = -1.23$ eV für Butadien).

Eingegangen am 9. Januar,
in veränderter Form am 19. Februar 1976 [Z 424]

CAS-Registry-Nummern:
Bicyclopropyl: 5685-46-1.

- [1] Photoelektronenspektren organischer Verbindungen, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: P. Asmus u. M. Klessinger, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 2169.
- [2] A. de Meijere, W. Lüttke u. F. Heinrich, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 306; zit. Lit.
- [3] E. Heilbronner, R. Gleiter, T. Hoshi u. A. de Meijere, Helv. Chim. Acta 56, 1594 (1973).
- [4] P. Asmus u. M. Klessinger, Tetrahedron 30, 2477 (1974).
- [5] O. Bastiansen u. A. de Meijere, Angew. Chem. 78, 142 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 125 (1966); K. Hagen, G. Hagen u. M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. 26, 3649 (1972).
- [6] Für die Substanzprobe und Diskussionsbeiträge über das Bicyclopropyl danken wir Prof. A. de Meijere, Göttingen.
- [7] M. J. S. Dewar u. E. Haselbach, J. Am. Chem. Soc. 92, 590 (1970).
- [8] a) M. Beetz, G. Bieri, H. Bock u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 56, 1028 (1973); b) P. Bruckmann u. M. Klessinger, Chem. Ber. 107, 1108 (1974).
- [9] P. Hemmersbach, Diplomarbeit, Universität Münster 1975.
- [10] Bei 1,1'- und 2,2'-disubstituierten Derivaten ergibt sich $\beta = -1.64$ bzw. -1.73 eV [3] für die *cis*-Form gegenüber dem hier ermittelten Wert von $\beta = -1.9$ eV.

RUNDSCHAU

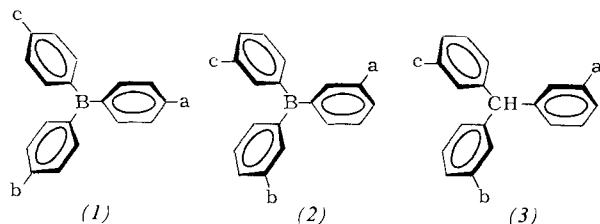
Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und
Übersichtsartikel

Die Leguminosen-Speicherproteine Legumin und Vicilin sind der Gegenstand eines Artikels von E. Derbyshire, D. J. Wright und D. Boulter. Es werden Lokalisation und Verteilung in den Samen beschrieben und die Extraktions-, Reinigungs- und Charakterisierungsmethoden in Beziehung zur modernen biochemischen Praxis gesichtet. Die physikalischen, chemischen und immunologischen Eigenschaften der „klassischen“ Präparate aus *Pisum sativum* werden zusammengefaßt und mit denen ähnlicher Legumin- und Vicilinpräparate aus zahlreichen anderen Leguminosen verglichen. [Legumin and Vicilin, Storage Proteins of Legume Seeds. Phytochemistry 15, 3–24 (1976), 271 Zitate]

[Rd 853 –R]

Mit den stereochemischen Konsequenzen der korrelierten Rotation in Propellermolekülen befaßt sich K. Mislow. Beispiele sind Verbindungen vom Typ (1)–(3) ($a \neq b \neq c$), deren Substituenten a–c ihrerseits keine Stereoisomerielemente enthalten. Jede Rotation eines der Ringe um die B-Aryl- oder CH-Aryl-Bindung teilt sich den anderen Ringen mit; diese gekoppelte



Bewegung wird korrelierte Rotation genannt. Nach der statischen wird die dynamische Stereochemie dieser Moleküle besprochen. Drei Abschnitte über stereochemische Übereinstimmungen sowie residuale Stereoisomerie und residualen Stereo-

topismus schließen sich an. [Stereochemical Consequences of Correlated Rotation in Molecular Propellers. Acc. Chem. Res. 9, 26–33 (1976); 23 Zitate]

[Rd 847 –L]

Eine Übersicht über Wechselwirkungen zwischen Hormon und Rezeptor gibt E. J. M. Helmreich. Man weiß heute noch nicht, wie die Hormon-Rezeptor-Reaktion in biologische Wirkung umgesetzt wird. Ein wichtiger, wenn auch nicht universeller Mechanismus läuft über die Aktivierung von Adenylcyclase, die den „zweiten Messenger“ 3',5'-cyclo-AMP erzeugt. Hormon-Rezeptor-Komplexe sind recht langlebig; für den Komplex des Insulins wurden Halbwertszeiten von 15 bis 40 min gemessen. Damit wird es unwahrscheinlich, daß der Komplex eine Kontrollfunktion für den Gesamtvorgang haben kann. Man muß sich daher fragen, wie die Wechselwirkung zwischen Hormon und Rezeptor moduliert wird. Es wird dafür zum einen eine negative Kooperativität diskutiert, die die Dissoziation des Komplexes erleichtert, zum anderen – in Fällen von positiver oder ohne Kooperativität – müßte die Kontrolle jenseits der Hormon-Rezeptor-Wechselwirkung liegen, etwa bei der Wechselwirkung zwischen Hormon-Rezeptor-Komplex und Adenylcyclase. [Hormone-Receptor Interactions. FEBS Lett. 61, 1–5 (1976); 25 Zitate]

[Rd 850 –R]

Über die Bioenergetik der Mitochondrien des braunen Fettgewebes berichtet D. G. Nichols. In diesen Zellorganellen, die man vor allem bei Winterschläfern findet, wird aufgrund eines Kältereizes Wärme erzeugt, indem Fettsäuren oxidiert werden. Es muß daher ein Mechanismus existieren, um die in normalen Geweben bestehende Kopplung der Oxidationsgeschwindigkeit an die ATP-Erzeugung zu umgehen. Dieser Mechanismus wird in einer nucleotid-abhängigen, erhöhten Protonenleitung der Membran gesehen, deren Charakteristika mit der in-vivo-Thermogenese übereinstimmen. Unklarheit herrscht noch über die Modulation der Protonenleitung in vivo. [The Bioenergetics of Brown Adipose Tissue Mitochondria. FEBS Lett. 61, 103–110 (1976); 43 Zitate]

[Rd 851 –R]