

KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht

Über eine neuartige Lösung der Spektrendokumentation¹

Die Stellung, die die physikalisch-chemischen Meßmethoden heute in der Arbeit jedes Chemikers einnehmen, wird immer bedeutender und wichtiger. Die Auswertung der Meßresultate, die zum großen Teil nur statistisch oder empirisch erfolgen kann, führt daher in sich stets vermehrendem Maße zum Bedürfnis einer Katalogisierung und zur Notwendigkeit einer Dokumentation.

Diesem Wunsche wurde in den letzten Jahren verschiedentlich zu entsprechen versucht, so daß heute für das eine oder andere Spektralgebiet entweder in Form von Randlochkarten² oder von Maschinenlochkarten³ Spektrensammlungen zum Kaufe angeboten werden.

Der Ausbau der Spektrendokumentation, wie er seit 1956 in unserer physikalisch-chemischen Abteilung durchgeführt worden ist, umfaßt den ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich, Infrarot-

absorptionsspektren, Fluoreszenzspektren und Rotationsdispersionskurven. Jede dieser vier Kartotheken⁴ setzt sich aus einer Spektrenkartei⁴, welche auf Randlochkarten alle physikalisch-chemischen Daten enthält, einer nach dem BEILSTEIN-System geordneten Bruttoformelkartei und einer alphabetisch geordneten Namenkartei zusammen.

¹ Vorläufige Mitteilung. Eine ausführliche Beschreibung wird voraussichtlich in der *Revue de la Documentation* (Bruxelles) erscheinen.

² *Dokumentation der Molekülspektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim.

³ z.B.: *Sadtler Standard Collection*, S.P. Sadtler & Son, Inc., Philadelphia 2 (Pa.). *Wyandotte-ASTM Punched Cards for Indexing Spectral Absorption Data*, American Society for Testing Materials, 1916 Race Street, Philadelphia 3 (Pa.).

⁴ Unter «Kartothek» verstehen wir das gesamte Kartenmaterial eines Spektralbereiches, also UV-Kartothek bzw. IR-Kartothek usw. Die einzelnen Spektrenkartotheken setzen sich zusammen aus den verschiedenen «Karteien», z.B. BEILSTEIN-Kartei, Namenkartei, Spektrenkartei.

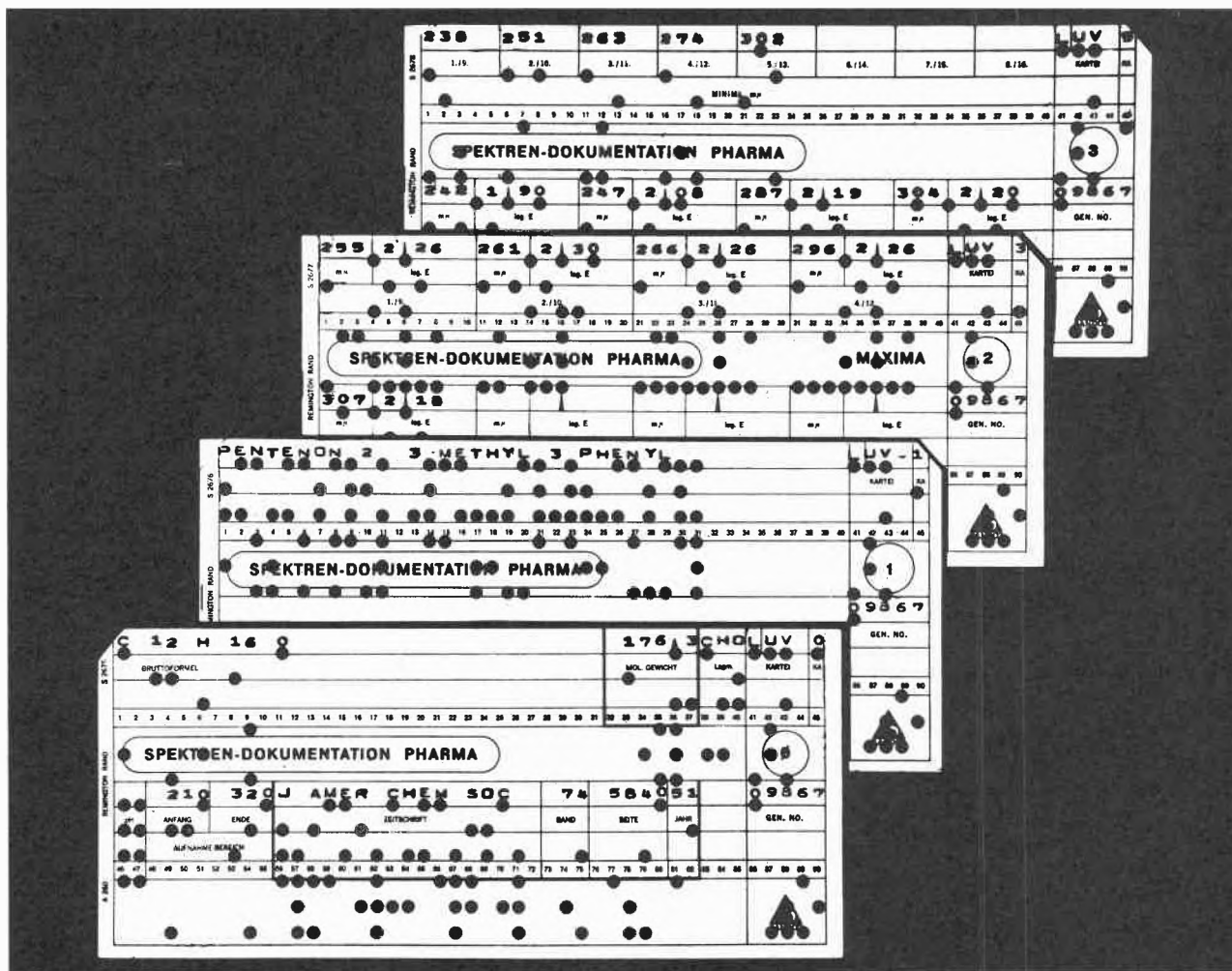


Abb. 1

Enthält jedoch eine Kartei auf Randlochkarten, wie in unserem Falle, gegen 20000 Spektren, so macht sich eine untragbare Schwerfälligkeit in der Sortierung bemerkbar, welche mit einem enormen Zeitaufwand verbunden ist.

Bei den uns bekannten Dokumentationen auf Maschinenlochkarten fällt dieser unangenehme Zeitaufwand der Sortierung weg. Es erweist sich hier jedoch als schwerwiegender Nachteil, daß die anfallenden Karten nach einer Recherche noch keinen direkten Aussagewert besitzen, d. h. daß sie maschinell nicht interpretierbar sind und zuerst von Hand in eine für den Chemiker verständliche Sprache übertragen werden müssen.

Die Rand- und Maschinenlochkarten sind beide in der Anzahl der verschlüsselbaren Begriffe beschränkt. Wohl kann deren Zahl durch Kombinationsschlüssel gesteigert werden, doch verlieren dabei diese Aussagen vielfach ihre Eindeutigkeit. Bei beiden Systemen ist nach dem Sortiervorgang die Reihenfolge gestört. Legt man jedoch aus irgendeinem Grunde Wert auf eine bestimmte Reihenfolge der Karten, so müssen nach jeder Recherche die als Antwort anfallenden Karten neu einsortiert werden. Als weiterer nicht zu unterschätzender Nachteil kommt hinzu, daß in den meisten Fällen die Karteikarten dem Fragesteller nicht ausgehändigt werden können, so daß die als Antwort auf die gestellte Frage erhaltenen Randlochkarten, die bereits sämtliche Angaben enthalten, oder aber die von Hand interpretierten Maschinenlochkarten nach irgendeinem der üblichen Verfahren reproduziert werden müssen.

Die nach BEILSTEIN geordnete Bruttoformelkartei wie auch die alphabetisch geordnete Namenkartei haben uns immer dann gute Dienste geleistet, wenn nach den spektralen Eigenschaften einzelner chemischer Verbindungen Auskunft verlangt wurde. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die Beantwortung solcher Fragen in den beiden genannten Karteien durch Sortieren von Hand immer rascher ist als eine maschinelle Suche in dem relativ großen, ungeordneten Kartenmaterial.

Alle diese und weitere Gründe haben uns daher bewogen, nach einer neuen Lösung der Spektrendokumentation zu suchen. Nach eingehenden Studien und zahlreichen Versuchen übertragen wir das von uns für die Pharma-Dokumentation ausgearbeitete «Codeless Scanning»-Verfahren, über das wir separat berichten werden⁵, auf diese speziellen Probleme, da es alle oben genannten Nachteile der uns bekannten Verfahren nicht besitzt.

Wir möchten am Beispiel der UV-Kartothek, welche wir als erste ausgearbeitet hatten⁶, über diese neuartige Lösung kurz berichten.

⁵ *Experientia* (1960), Nr. 8, im Druck.

⁶ Die Vorbereitungen für die Kartotheken der übrigen Spektralbereiche (Infrarot, Fluoreszenz, Kernresonanz, Rotationsdispersion, Raman) sind bereits weitgehend abgeschlossen.

Von jeder Verbindung werden folgende, in Abb. 1 wiedergegebene, alphanumerische Karten hergestellt:

- Karte 0:** Allgemeine Karte mit Bruttoformel, Molekulargewicht, Bibliographie, Aufnahmebereich, Lösungsmittel, pH.
Karte 1, 2: Namenkarte mit vollständig ausgeschriebenem Namen der Verbindung.
Karte 3, 4: Maximakarte mit jedem Maximum in $m\mu$ und der dazu gehörenden, molaren Extinktion $\log E$.
Karte 5, 6: Minima- und Inflexionskarte mit allen Minima in $m\mu$ und allen Inflexionen in $m\mu$ und $\log E$.

Kolonnen 41 bis 45 enthalten interne Kartothekbezeichnungen sowie die Kartennummer und Kolonnen 86 bis 90 eine fortlaufende Generalnummer, die jeder neu in die Kartothek aufgenommenen Substanz fortlaufend zugeteilt wird. Später soll für jede Verbindung noch eine *Chemiekarte* erstellt werden, welche die Struktur der chemischen Verbindung nach einem von uns speziell für Spektren entwickelten Direktschlüssel enthält⁷.

Nach Korrektur und Duplizieren werden die Karten zusammensortiert. Das «Group-Sorting Device» der Remington-Rand-Sorter gestattet uns, ein Exemplar der Kartothek nach einem von uns ausgearbeiteten Verfahren nach den Bruttoformeln zu sortieren und sortiert zu halten. Ein zweites Exemplar liefert nach alphabetischer Sortierung auf Karte 1 die Namenkartei, währenddem ein drittes Exemplar nach der Generalnummer sortiert wird und für Recherchen auf unserem Univac-UCT Verwendung findet.

Die BEILSTEIN- sowie die Namenkartei werden zweibis dreimal jährlich in beliebig vielen Exemplaren mit dem «High Speed Printer» ausgedruckt und liefern zwei Bücher, in welchen alle Spektren einerseits alphabetisch nach dem Namen, andererseits nach Brutto-

⁷ Da dieser Direktschlüssel gegenwärtig seiner letzten eingehenden Prüfung unterzogen wird, möchten wir darüber erst später berichten.

C 12 H 16 O	ACETOPHENON, TRIMETHYL-O-METHYL-	GEN. NO.: UV 03770	MG. 176,3	BULL.	19	222
		AUFNAHME: LSGM.: EOH	PH: --	BEREICH: 235 - 325		
		MAXIMA: 273/2,70	310/1,90			
		MINIMA: 268	300			
		INFLEX.: 240/3,30				
C 12 H 16 O	BUTANON, 1-PHENYL-2,2-DIMETHYL-	GEN. NO.: UV 09865	MG. 176,3	J. AMER. CHEM. SOC.	74	5840 52
		AUFNAHME: LSGM.: CHA	PH: --	BEREICH: 215 - 330		
		MAXIMA: 237/4,80	272/2,75	322/2,00		
		MINIMA: 216	263	300		
		INFLEX.: 252/3,38				
C 12 H 16 O	CYCLOHEXANOL-(1), 1-PHENYL-	GEN. NO.: UV 01728	MG. 176,3	J. AMER. CHEM. SOC.	75	3973 53
		AUFNAHME: LSGM.: --	PH: --	BEREICH: 210 - 280		
		MAXIMA: 214/3,5	252/2,25	257/2,29	263/2,20	
		MINIMA: 230	255	260		
		INFLEX.: 245/2,20				
C 12 H 16 O	NAPHTHALIN, 4,4-DIMETHYL-1-KETO-1,2,3,4-TETRAHYDRO-	GEN. NO.: UV 04838	MG. 176,3	J. AMER. CHEM. SOC.	79	3458 57
		AUFNAHME: LSGM.: TMP	PH: --	BEREICH: 210 - 340		
		MAXIMA: 243/4,06	206/3,14	295/3,04		
		MINIMA: TABELLE				
		INFLEX.: KEINE				
C 12 H 16 O	PENTENON-2, 3-METHYL-3-PHENYL-	GEN. NO.: UV 09867	MG. 176,3	J. AMER. CHEM. SOC.	74	5840 52
		AUFNAHME: LSGM.: CHO	PH: --	BEREICH: 210 - 330		
		MAXIMA: 255/2,26	261/2,30	266/2,26	296/2,26	307/2,18
		MINIMA: TABELLE				
		INFLEX.: 242/1,90	247/2,008	287/2,19	304/2,20	
C 12 H 16 O	PHENOL, P-CYCLOHEXYL-	GEN. NO.: UV 13521	MG. 176,3	FRIEDEL - ORCHIN	NO.	48
		AUFNAHME: LSGM.: CHA	PH: --	BEREICH: 225 - 300		
		MAXIMA: 278/3,33	284/3,30			
		MINIMA: 246	281			
		INFLEX.: 260/2,92	270/3,14	272/3,20	276/3,27	

formeln geordnet sind und damit ein sehr einfaches und rasches Nachschlagen nach einzelnen Verbindungen gestatten. In Abb. 2 ist ein Teil einer Seite des Bruttoformelbandes abgebildet. Die unterschiedlichen Eckabschnitte erlauben ein rasches und einfaches Einordnen der Nachträge von Hand in die BEILSTEIN- und Namenkartei.

Für die weiteren Recherchen wurde von uns in enger Zusammenarbeit mit Remington⁸ ein Programm entwickelt, welches eine gleichzeitige Suche nach Namen, Bruttoformel, zwei Maxima, einem Minimum und einer Inflexion gestattet. Alle diese Elemente können wahlweise kombiniert werden. Gleichzeitig mit dem Durchlaufen der Karten und der Abfrage werden die positiven Antworten mit allen nötigen Angaben auf dem Schnelldrucker mit einer Geschwindigkeit von zehn Zeilen pro Sekunde ausgedruckt (Abb. 3). Durch geschickte Fragestellung können weitere Feinheiten herausgeholt werden. So erhält man bei der Anfrage nach «Naphth» sämtliche Verbindungen, welche diesen Ausdruck in

⁸ Herrn Dr. MEIER und Herrn STALDER von Remington, Basel, möchten wir an dieser Stelle für ihre tatkräftige Mithilfe an der Entwicklung dieses Programmes unseren besten Dank aussprechen.

irgendeiner Form enthalten (Naphthalin, Naphthylamin, Acenaphthen usw.) (vgl. Abb. 3, Recherche Nr. 600018). Lautet die Frage dagegen «Naphthalin», so würde nur das Spektrum 13915 anfallen. Ebenso läßt sich eine spezielle Befragung der Bruttoformel erreichen, so daß alle Verbindungen beispielsweise nur mit C₁₀ oder/und O₈ oder/und N₂ erhalten werden können.

Das Problem der Meßgenauigkeit der einzelnen Apparate spielt bei unserem Verfahren eine untergeordnete Rolle, da neben einer sehr exakten Anfrage nach einem Maximum bei 248 m μ und log E 4,30, auch nach einem solchen bei 240 bis 249 m μ und beispielsweise 4,30 bis 4,39 oder 4,0 bis 4,9 usw. gefragt werden kann. Damit haben wir die Möglichkeit geschaffen, unser Kartenmaterial in der vom Fragesteller gewünschten Breite beliebig eng und präzise oder beliebig umfassend abzufragen.

Summary

A new system for the documentation of spectral absorption data is described. It is based on our principle of 'Codeless Scanning' which obviates the need for coding, is extremely flexible as regards the form in which questions may be put through the card index, and delivers a printed, uncoded list of answers. Without additional work the contents of the various files can be printed periodically in book form, either in alphabetical order, or as an index of molecular formulae arranged in the same way as in *Chemical Abstracts*.

H. G. LEEMANN und H. R. SCHENK

Physikalisch-chemisches Laboratorium
und Dokumentations- und Literaturstelle
Pharmazeutische Abteilung,
Sandoz AG, Basel

RECHERCHE NO.		600017		22.3.60.	
FRAGESTELLER:		DR. LEEMANN		FRAGE: 1. BRUTTOFORMEL: -	
				2. NAME: -	
				3. MAXIMUM 1: 248	2:
				4. MINIMUM: -	
				5. INFLEXION: -	
UV 13016	C 16 H 10 O 2 N 2 INDIGO	MG. 262,3	ANNALEN	590	206
	MAXIMA: 248/3,94	AUFNAHME: LSGM.: CHL PH: --	BEREICH: 220 - 680		
	MINIMA: 242 263	283/4,65 340/3,90 447/3,05 618/4,25	INFLEX.: KEINE		
UV 13017	C 18 H 14 O 2 N 2 INDIGO, N,N'-DIMETHYL-	MG. 290,3	ANNALEN	590	206
	MAXIMA: 248/4,30	AUFNAHME: LSGM.: CHL PH: --	BEREICH: 230 - 700		
	MINIMA: 270 400 503	300/4,25 442/3,65 650/4,25	INFLEX.: 354/3,85		
UV 13047	C 9 H 14 O CYCLOHEXEN, 1-ACETYL-2-METHYL-	MG. 138,2	J. AMER. CHEM. SOC.	73	1404 51
	MAXIMA: 248/3,83	AUFNAHME: LSGM.: EOH PH: --	BEREICH: 215 - 285		
	MINIMA: KEINE		INFLEX.: KEINE		
UV 13530	C 10 H 8 O ACETYLEN, 1-ACETYL-2-PHENYL-	MG. 144,1	FRIEDEL - ORCHIN	NO.	70
	MAXIMA: 237/3,80	AUFNAHME: LSGM.: NHA PH: --	BEREICH: 205 - 290		
	MINIMA: 238 250 263 275	248/3,87 259/4,03 269/4,10 282/4,00	INFLEX.: 288/3,76		
RECHERCHE NO.		600018		22.3.60.	
FRAGESTELLER:		DR. LEEMANN		FRAGE: 1. BRUTTOFORMEL: -	
				2. NAME: NAPHTH	
				3. MAXIMUM 1: -	2:
				4. MINIMUM: -	
				5. INFLEXION: -	
UV 13850	C 17 H 13 O 2 N 3 2-AZONAPHTHYLAMIN,	MG. 291,1	J. AMER. CHEM. SOC.	75	4202 53
	MAXIMA: 235/3,55	AUFNAHME: LSGM.: EOH PH: --	BEREICH: 225 - 550		
	MINIMA: 257 307	270/3,29 320/2,89 350/2,98 463/3,11	INFLEX.: KEINE		
UV 13894	C 12 H 6 O 2 ACENAPHTHENCHINON,	MG. 182,1	FRIEDEL - ORCHIN	NO.	263
	MAXIMA: 225/4,47	AUFNAHME: LSGM.: EOH PH: --	BEREICH: 210 - 370		
	MINIMA: 267 333	329/3,87 339/3,87	INFLEX.: KEINE		
UV 13915	C 17 H 16 NAPHTHALIN, 1-(O-TOLYL)-3,4-DIHYDRO-	MG. 220,2	FRIEDEL - ORCHIN	NO.	120
	MAXIMA: 262/3,94	AUFNAHME: LSGM.: EOH PH: --	BEREICH: 225 - 310		
	MINIMA: 245 265	267/3,93	INFLEX.: 300/2,52 303/2,30		
UV 14154	C 11 H 10 O 2-NAPHTHYL-CARBINOL,	MG. 158,1	FRIEDEL - ORCHIN	NO.	220
	MAXIMA: 226/5,08	AUFNAHME: LSGM.: CHA PH: --	BEREICH: 215 - 330		
	MINIMA: 240 267	265/3,65 274/3,70 305/2,50 314/2,25 318/2,20	INFLEX.: 220/4,90 284/3,55 310/2,30		
UV 14157	C 12 H 9 N ACETONITRIL, 2-NAPHTHYLO,	MG. 167,1	FRIEDEL - ORCHIN	NO.	227
	MAXIMA: 205/5,12	AUFNAHME: LSGM.: CHA PH: --	BEREICH: 200 - 320		
	MINIMA: 240 302 312	276/3,72 304/2,48 313/2,30	INFLEX.: 219/4,34 268/3,70 287/3,53 310/2,25		

Abb. 3

Neue Ergebnisse über transannulare Wechselwirkungen und Reaktionen*

Das Charakteristische carbozyklischer und heterozyklischer Ringe mittlerer Größe (8 bis 11 Glieder) ist nicht nur die bekannte Schwierigkeit ihrer Bildung, welche zum Teil auf die sterische Wechselwirkung innerhalb der Ringe zurückzuführen ist, sondern, wenn sie einmal entstanden sind, ihre Tendenz, in bityklische Systeme überzugehen, um diese sterische Spannung herabzusetzen. Meistens ist damit auch eine Entropiezunahme verbunden. In Übereinstimmung damit wurde festgestellt, daß transannulare Wechselwirkungen und Reaktionen zwischen gegenüberliegenden funktionellen Gruppen in mittleren Ringen stattfinden, was zu teilweiser oder vollständiger transannularer Bindung führt.

Wegen der sterischen Wechselwirkung nichtbenachbarter Wasserstoffatome nehmen die physikalischen und chemischen Eigenschaften mittlerer Ringe keine Mittelstellung zwischen denen von Ringen normaler Größe (5 bis 7 Glieder) und großen Ringen (12 oder mehr Glieder) ein. Der energetisch ungünstige Zustand mittlerer Ringe findet seinen Ausdruck in der Verbrennungswärme der Cycloalkane, die einen zusätzlichen Enthalpiebetrag über diejenige von Cyclohexan aufweist. Dieser steigt an von Cycloheptan ($n \cdot \Delta_n = 6,0 \pm 0,2$ kcal/mol) zu einem Maximum beim Cyclononan ($12,3 \pm 0,5$ kcal/mol) oder Cyclodekan ($12,2 \pm 0,6$ kcal/mol) (KAARSEMAKER und COOPS, 1952; VAN KAMP, 1957). Überführung eines tetraedrischen (sp^3) Kohlenstoffatoms in ein trigonales (sp^2) Zentrum hebt die innere Spannung auf, wobei einer der C-C-Winkel gespreizt wird. Das Nachlassen der Ringspannung ist am stärksten bei 10gliedrigen Ringen, wie in zumindest zwei Serien bestimmt wurde: Messung der Dissoziationskonstanten von Cycloalkanoncyanhydrinen (PRELOG, 1949) und Bestimmung der Solvolysengeschwindigkeit von Cycloalkylosylaten (BROWN, 1955). Der umgekehrte Übergang ($sp^2 \rightarrow sp^3$, Kohlenstoffatom) spiegelt sich wider in bestimmten Eigenschaften, die bei 10gliedrigen Ringen ein Minimum besitzen: die Reaktionsgeschwindigkeiten der Natriumborhydridreduktion von Cycloalkanonen (BROWN, 1955, 1957) und der alkalischen Hydrolyse von Lactonen in Dioxan (HUISGEN, 1959). Im Vergleich mit größeren Ringen zeigt sowohl die Streckfrequenz von Cycloalkanonen im Infrarotspektrum (PRELOG, 1950; GÜNT-HARD, 1956) als auch der Konjugationsgrad von C=C und C=O in Cycloalk-2-en-1-onen (LEONARD und OWENS, 1958) ein Minimum bei 10gliedrigen Ringen.

Im Bereich der mittleren Ringe wird darüber hinaus die Energiebarriere für den Übergang von der *cis*- in die *trans*-Form überschritten, wie bei Cycloalkenen (oberhalb C_{10} - TURNER, ALLINGER, COPE, 1957; SVO-

BODA, 1959) und Cycloalk-1-en-1-yl-acetaten (oberhalb C_{11} - LEONARD und OWENS, 1958). Das gleiche gilt für den Übergang von der *syn*- in die *anti*-Form, wie bei 1,2-Cycloalkandionen (etwa C_{11} oder bereits oberhalb C_8 , wenn tetramethylsubstituiert - LEONARD und MADER, 1950; und LITTLE, 1957), Lactonen (zwischen C_8 und C_9 - HUISGEN, 1957, 1959), Lactamen (C_{10} - HUISGEN, 1957), N-Nitrosolactamen (C_{10} - HUISGEN, 1952, 1957) und α -Bromcycloalkanonen («syn-skew» nach «quasi-axial») (C_{11} - LEONARD und OWENS, 1958).

Gruppen, die in einem 8-, 9- oder 10gliedrigen Ring einander gegenüberliegen, können eine größere Reaktionstendenz zeigen als diejenige gleicher Gruppen in einem aliphatischen System oder in zwei verschiedenen Molekülen. Das ist auf die Überwindung einer ungünstigen Entropie und auf die Herabsetzung der nichtklassischen Ringspannung bei der Brückenbildung im mittleren Ring zurückzuführen. Das Eintreten einer transannularen Reaktion kann lediglich eine Frage des Ausmaßes sein (Leichtigkeit, mit der ein bekannter Ringschluß stattfindet); in manchen Fällen hingegen kann die erzwungene Nachbarschaft zweier Gruppen zu einer bislang unerkannten Reaktion führen. Hierin liegt der Reiz der Forschung in diesem Gebiet, einem Feld, das von PRELOG und COPE mit ihren Mitarbeitern gut untersucht wurde. Im folgenden ist eine allerdings unvollständige Aufstellung derjenigen funktionellen Gruppen gegeben, zwischen denen eine Bindung quer durch einen mittleren Ring erwiesenermaßen hergestellt wird.

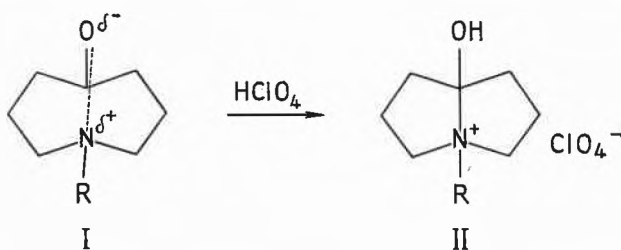
Keton α -CH ₂ und Keton C=O (Aldol)	HÜCKEL, 1933
Keton C=O und Keton C=O (Pinakol)	PLATTNER, 1944
Oxim C=N und Oxim C=N (pinakolartig)	PLATTNER, 1944
Lactam N-H und Ester C=O	STOLL, 1951, 1952
Keton α -CH ₂ und Lactam C=O	WITKOP, 1953
Lactam N-H und Keton C=O	WITKOP, 1953
tert. Amino-N und Olefin C=C (+ H ⁺)	GADAMER, 1910
Acetylen C≡C und zersetzendes Dihydraron (C ₁₂)	CRAM, 1956
tert. Amino-N und >C=N<	KARRER und SCHMID, 1955, 1958
Keton α -CH ₂ und >CHOTs	} COPE und PRELOG, 1950-1959
Keton α -CBr ₂ und >CH ₂	
Olefin C=C und >CHOTs	
α, β -ungesättigter Ester und >CH ₂	
Epoxid und >CH ₂	
Hydridwanderungen	
Epoxyd-H ⁺ und >CH ₂	
tert. Alkohol-H ⁺ und >CHOH	} YANG, 1958
>CH-N ₂ ⁺ und >CH ₂	
Keton und >CH ₂ (hv)	
tert. Amino-N und Keton C=O (+ H ⁺)	GADAMER, 1920
Sulfid und Keton C=O (+ H ⁺)	LEONARD, MILLIGAN und BROWN, 1959

Der Mittelpunkt unserer eigenen Arbeiten waren transannulare Wechselwirkungen (*transannular interactions*). Diese sind zurückführbar auf ein teilweises Überlappen von Orbitalen oder auf den Feldeffekt zwischen Grup-

* Gekürzte Fassung eines Vortrages, in englischer Sprache vorgetragen an einer Sitzung der Berner Chemischen Gesellschaft am 12. Februar 1960 und der Chemischen Gesellschaft Zürich am 24. Februar 1960.

pen im Grundzustand, die, obwohl in einem Ring mittlerer Größe an gegenüberliegenden Stellen befindlich, sich im Grunde benachbart sind. Die Untersuchungen erforderten neue Synthesen, machten die Entwicklung von Methoden zur Bestimmung der transannularen Wechselwirkung nötig und führten zu einigen interessanten Vorstellungen sowie zu überraschenden neuen Verbindungen. Die wesentlichsten Fortschritte auf synthetischem Gebiet waren die Auffindung geeigneter Bedingungen, um die Dieckmann-Zyklisierung auf mittlere und große Ringe zu übertragen, die Anwendung der Acyloinreaktion auf heterozyklische Systeme und die elektrolytische Spaltung von bicyklischen Systemen zu monozyklischen.

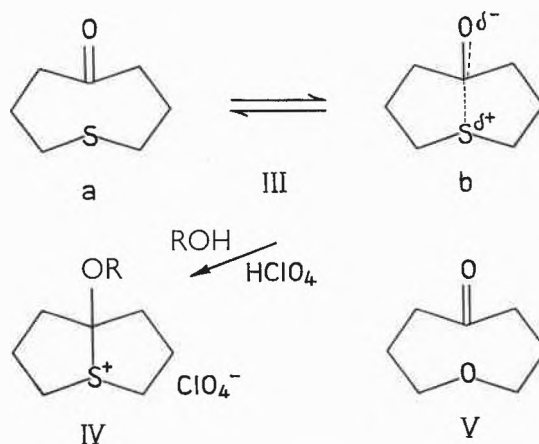
In der Reihe der Aminoketone wurde gezeigt, daß N-C_{co}-Wechselwirkung existiert, wie z. B. im 1-Methyl-1-azacyclooctan-5-on (I, R = CH₃), in Aminoketonen und Aminoacyloinen der Ringgröße 8, 9, 10 (Untersuchungen von LEONARD mit FOX, ŌKI, CHIAVARELLI, BRADER, BOAZ, MORROW, ROGERS, ADAMCIK, DJERASSI und HALPERN, 1952-1959). Wir haben gefunden, daß das Ausmaß der Wechselwirkung nicht nur eine Funktion der Ringgröße ist. Mit zunehmender Größe von R wird die transannulare Wechselwirkung herabgesetzt;



ebenso ist sie mit zunehmender elektronensaugender Fähigkeit von R geringer. Die Methoden, die, in wechselndem Ausmaß, zur Bestimmung solcher Wechselwirkungen verwendet werden können, sind detaillierte Infrarotspektren, differentielle Reaktivitäten, Dipolmoment, optische Rotationsdispersion und (für elektronisch angeregte Zustände) Ultravioletspektren. Eine transannulare Reaktion kann eine Protonierung begleiten (II). Die Ortsbestimmung des Wasserstoffs in den konjugaten Säuren ist möglich mit Hilfe von Infrarotuntersuchungen und pK_a '-Bestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Sulfid-Carbonyl-Wechselwirkung wurde bestimmt im 1-Thiacyclooctan-5-on (III) (OVERBERGER und LUSI, 1959; LEONARD, MILLIGAN und BROWN, 1959). In unserem Laboratorium wurde die Existenz sowohl der Form

IIIa als auch IIIb des 8gliedrigen Ringes in Lösung durch Studium des Infrarotspektrums von III im 6μ -Bereich nachgewiesen. Dabei fanden wir, daß das Gleichgewicht beider Konformationen eine Funktion der Polarität des Lösungsmittels ist. Die Ladungstrennung,



die bei dieser Wechselwirkung auftritt, wird durch Anregung der Moleküle mit UV-Licht verstärkt. Dabei ist die Überföhrungsenergie (bei 226 bis 242 $m\mu$, ϵ 2400 bis 2800) ebenfalls eine (lineare) Funktion der Lösungsmittelpolarität, was mit Hilfe des Z-Parameters (von KOŠOWER) gemessen wurde. Ein weiterer Beweis für die transannulare S-C_{co}-Wechselwirkung wird durch Dipolmomentmessung geliefert. Ein chemischer Beweis für die abnormale Elektronenverteilung wird erbracht durch Isolierung einiger bicyklischer Sulfoniumsalze (IV), die in transannularer Reaktion entstehen. Das Studium dieser Salze führte zu einer neuen Chemie der Schwefelverbindungen. In der Sauerstoffverbindung 1-Oxacyclooctan-5-on (V) ist im Gegensatz zur Schwefelverbindung keine O-C_{co}-Wechselwirkung nachweisbar. Unsere Untersuchungen an Kombinationen schwacher Lewis-Säuren und -Basen wird fortgesetzt.

Schließlich wurde in der Terpenreihe auf Grund struktureller und stereochemischer Ähnlichkeiten und in Verfolgung der biogenetischen Theorie der Schule RUZICKAS der Schluß gezogen, daß α -Gurjunen, γ -Gurjunen, Aromadendrin und Maaliol aus einer gemeinsamen biogenetischen Vorstufe durch säurekatalysierte transannulare Reaktion zwischen zwei in einem 10gliedrigen Ring gegenüberliegenden Doppelbindungen entstehen (OURISSON, BATES, 1959). Für solche Ringschlüsse in Terpenoiden sind gegenwärtig Modells-substanzen erhältlich, die 9- und 10gliedrige Ringe enthalten.

N. J. LEONARD
University of Illinois