

Sternkatastrophen die auf die Erde gelangten Meteorite herführen. Es war lange Zeit umstritten, ob die Tektite Gläser vulkanischen oder meteoritischen Ursprungs sind. Die Bestimmung des Strahlungsalters ergab für Tektite aus dem Nördlinger Ries ein Alter von $(14,9 \pm 1) \cdot 10^6$, für die in der ČSR gefundenen Moldavite ein Alter von $(14,8 \pm 0,6) \cdot 10^6$

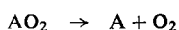
Jahren, was neben anderen Befunden für eine genetische Verknüpfung beider spricht. Die isotopische Zusammensetzung des in den vielen Gasblasen der Tektite enthaltenen Argons beweist, daß das Material der Tektite irdische Materie ist, die wahrscheinlich beim Aufprall eines Meteors aufgeschmolzen wurde. [VB 859]

Organische Photochemie

Die Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie veranstaltete vom 20.–24. Juli 1964 in Straßburg ein Internationales Symposium über Organische Photochemie. Der von der Nato geförderten, von G. S. Hammond und J. Levisalles vorbildlich organisierten Tagung ging ein dreitägiges einführendes Seminar voraus.

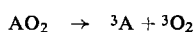
Probleme der strahlungslosen Desaktivierung angeregter Molekülzustände ohne Änderung der Multiplizität („internal conversion“) oder mit Änderung der Multiplizität („intersystem crossover“) besprach W. A. Noyes. Im Falle des Diacetyls und Benzols sollten – in der Gasphase – alle (oder praktisch alle) zum ersten Singulettzustand angeregten Moleküle in den Triplettzustand übergehen, es sei denn, sie stabilisierten sich durch Fluoreszenzstrahlung. Es gibt allerdings Hinweise dafür, daß der Singulett-Triplett-Übergang eine nur geringe Aktivierungsenergie braucht; jedenfalls erhöht Deuterierung des Benzols die Fluoreszenzausbeute ganz beträchtlich. Diese ist nicht unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts; um 2350 Å wird sie zu Null. Vermutlich existiert ein konkurrierender Desaktivierungsprozeß, möglicherweise eine Isomerisierung, die schneller verläuft als die Abgabe überschüssiger Schwingungsenergie – sofern diese im angeregten Zustand sehr groß ist. – Wenig ist bislang der strahlungslose Übergang (Triplett- → Grundzustand) untersucht worden; von dieser Möglichkeit ist nicht viel mehr bekannt, als daß sie prinzipiell besteht. Auch hier dürften Isomerisierungen bei der Desaktivierung eine Rolle spielen.

Einen Überblick über die Chemilumineszenz in Lösung gab E. J. Bowen. Chemilumineszenz-Reaktionen sind Vorgänge, bei denen ein fluoreszenzfähiges Molekül mit chemischer Energie in einen angeregten Elektronenzustand gebracht wird. Da 40–70 kcal/Mol für eine Lichtemission im sichtbaren Bereich notwendig sind, handelt es sich in der Regel um typische Radikalreaktionen. Zwei der brilliantesten Emissionen werden bei der Oxydation des cyclischen 3-Aminophthalsäurehydrazids und des N,N'-Dimethyldiacridylium-nitrats beobachtet. In beiden Fällen sind die Endprodukte, Aminophthalsäure bzw. Methylnacridon, die emittierenden Bestandteile. In konzentrierten Lösungen des Acridons scheint auch eine Energieübertragung auf die Reaktionspartner möglich. Organische Hydroperoxyde können sich thermisch zu Ketonen zersetzen; ist ein fluoreszierendes organisches Molekül mit einem ausgedehnten konjugierten Bindungssystem anwesend, so wird dieses zuerst in einem Ein-Elektron-Prozeß oxydiert und in zweiter Stufe unter Übergang in das angeregte, für die Lumineszenz verantwortliche Singulett-Niveau wieder reduziert. Zumindest zwei weitere, wenngleich weniger wirksame Mechanismen sind daneben möglich. Ungeklärt ist bislang noch der Mechanismus der Lichtemission, die bei der thermischen Dissoziation cyclischer Peroxyde von Molekülen mit konjugierten Bindungssystemen wie z.B. dem Peroxyd des Diphenylanthracens auftritt. Der einfache Dissoziationsvorgang



liefert nicht genügend Energie für ein Quantum im sichtbaren Spektralbereich.

Möglich wäre



gefolgt von

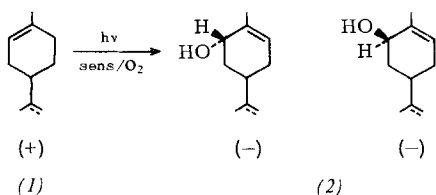


Die Reaktionsfähigkeit von $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ - und Ladungsübertragungs-Zuständen von Benzophenon-Derivaten war Gegenstand des Vortrages von G. Porter. Es ist bekannt, daß die Photopinakolisierung von Triplett-Benzophenon durch Substituenten stark beeinflußt wird: bestimmte ortho-Substituenten verhindern die Reaktion infolge intermediärer Tautomerisierung; daß auch meta- und para-Substituenten die Reaktionsfähigkeit tiefgreifend verändern, muß auf deren Rückwirkung auf die elektronischen Energieniveaus zurückgeführt werden. Es blieb bislang unklar, wie diese Effekte wirksam werden. Insbesondere fehlte eine Erklärung dafür, daß z.B. NH_2 -Substituenten sehr wirksam sind, Halogene indessen praktisch keinen Einfluß haben, daß das p-Methoxy-Derivat sehr reaktionsfreudig, das p-Hydroxy-Derivat hingegen inert ist. Neue Messungen von Absorptions- und Phosphoreszenzspektren, von Quantenausbeuten und Lebensdauern sowie neue Studien von Intermediärstufen mit Hilfe der Blitzlichtphotolyse ermöglichen eine eindeutige Interpretation dieser Phänomene: zusätzlich zu $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zuständen spielen Ladungsübertragungszustände in den mit Elektronendonatoren (OH, OCH_3 , NH_2) substituierten Derivaten eine Rolle; die Reaktionsfähigkeit ist immer dann gering, wenn die Ladungsübertragungs-Niveaus die niedrigsten sind, da der Carbonyl-Sauerstoff in diesen Fällen eine hohe Elektronendichte aufweist. Die verschiedenartige Wirkung von Hydroxy- und Methoxy-Substituenten wird durch eine rasche Entprotonierung der Hydroxygruppe im angeregten Zustand verursacht. pK-Messungen im Grund-, Triplett- und angeregten Singulett-Zustand sichern diese Deutung.

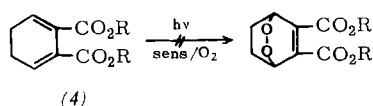
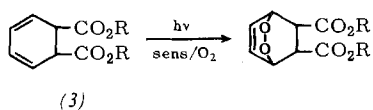
Eine Bestätigung findet diese Interpretation der unterschiedlichen Pinakolisierungstendenz substituierter Benzophenone im Einfluß der Lösungsmittel auf die relative Lage der $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ - und Ladungsübertragungs-Übergänge und auf die damit verknüpfte Reaktionsfähigkeit. Beispielsweise entziehen bestimmte Benzophenon-Derivate nach der Photoanregung zwar Paraffinen, nicht jedoch Alkoholen den Wasserstoff.

Über neuere Untersuchungen aus dem Arbeitskreis von G. O. Schenck berichtete K. Gollnick: Zum Wirkungsgrad von Fluorescein und dessen Tetrabrom-, Tetraiod- und Tetraiodtetrachlor-Derivaten als Sensibilisatoren in der O_2 -Übertragung auf Dimethylfuran: spektroskopische Daten ermöglichen die Berechnung der absoluten Geschwindigkeitskonstanten und damit der Halbwertszeiten der Sensibilisatoren in den angeregten Singulett- und Triplett-Zuständen sowie die Berechnung der Quantenausbeuten der Fluoreszenzstrahlung, des ${}^1\text{S}(\text{O})$ -Übergangs und der Sauerstoffübertragungsreaktion. Die Halogensubstitution im Sensibilisator bleibt praktisch ohne Einfluß auf die Lebensdauer des angeregten Singulett-Zustandes, erhöht andererseits beträchtlich sowohl die ${}^1\text{S}(\text{O}) \rightarrow \text{S}_0$ - als auch die ${}^1\text{S}(\text{O}) \rightarrow {}^3\text{S}(\text{O})$ -Übergänge. Folglich wird die Quantenausbeute der Triplettbildung durch schwere Halogene im Fluorescein stark erhöht. Dieser Effekt ist im Hinblick auf die Spin-Bahn-Kopplung verständlich. Als Konsequenz der sehr kurzen Lebensdauer von ${}^1\text{S}(\text{O})$ wird die O_2 -übertragende Species praktisch ausschließlich aus der Umsetzung von ${}^3\text{S}(\text{O})$ mit Sauerstoff gebildet.

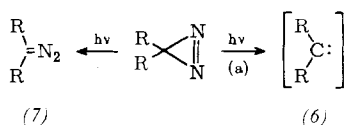
Zum Mechanismus und zur Stereoselektivität der durch Methylenblau oder Rose Bengale sensibilisierten O_2 -Übertragung auf Olefine mit isolierten Doppelbindungen und allyl-ständigem Wasserstoff: Die O_2 -Übertragung auf (+)-Limonen und (+)-Carvomenthen (1) führt — nach Reduktion der Hydroperoxyde — zu jeweils sechs optisch aktiven Alkoholen. Die Tatsache daß dabei unter Konfigurationsumkehrung die links-drehenden cis/trans-Carveole und cis/trans-Carvotanacetole (2) gebildet werden, schließt einen direkten O_2 -Einschub in die Allyl-C-H-Bindung aus und unterstreicht den Unterschied gegenüber der thermischen Autoxydation. Die von der statistischen Verteilung abweichende Produktzusammensetzung wird mit einer bevorzugten Ablösung der quasi-axialen Wasserstoffe gedeutet. Eine gleiche Ursache hat die bei der Photooxydation von 1.1-Dimethyl-2-alkyläthylenen beobachtete Stereoselektivität.



Den dirigierenden Einfluß sehr voluminöser Substituenten zeigt das Beispiel des (+)- Δ^3 -Carens (nur trans-Angriff), den Einfluß rein elektronischer Faktoren zeigen die Cyclohexadien-Derivate (3) und (4) sowie verschiedene alkyl-substituierte Äthylen- und Cyclohexen-Derivate.

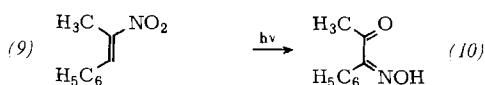
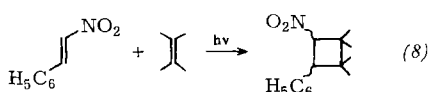


An der Photolyse von Diazirinen sind nach H. M. Frey zwei Primärreaktionen beteiligt: Hauptreaktion ist die direkte Eliminierung von Stickstoff unter Bildung eines Carbens (6); daneben isomerisiert das Diazirin zur offenkettigen Diazo-Verbindung (7).

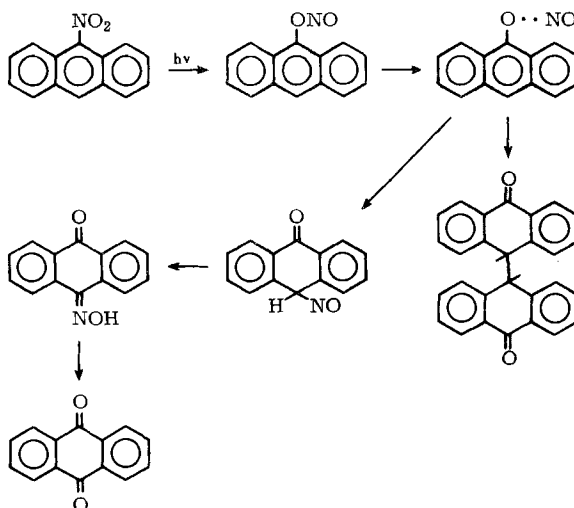


Zugunsten einer Carbenzwischenstufe spricht die Zusammensetzung des aus Reaktion (a) hervorgehenden Kohlenwasserstoff-Gemisches, die recht gut dem Ergebnis der basenkatalysierten oder thermischen Zersetzung der Toluolsulfonylhydrazone entspricht. Versuche, die Carbene bei der Photolyse der Diazirine abzufangen, blieben allerdings erfolglos.

Neues aus der Photochemie ungesättigter Nitro-Verbindungen brachte der Vortrag von O. L. Chapman. Die Bestrahlung von β -Nitrostyrol in Olefinen führt zu 1:1-Addukten in guten

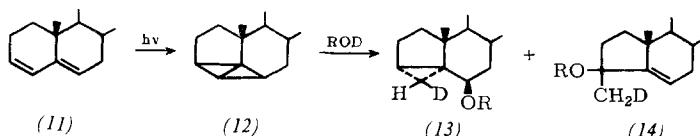


Ausbeuten; mit Tetramethyläthylen z.B. entsteht (8). Überraschenderweise addiert sich β -Methyl- β -nitrostyrol (9) nicht an Olefine; in 79 % Ausbeute fällt das mit (9) isomere (10) an. Der Mechanismus dieser Umlagerung hängt offenbar eng mit den Photoumwandlungen aromatischer Nitroverbindungen zusammen. 10.10'-Bisanthron, Anthrachinon und dessen Monoxim sind die Photoprodukte z.B. des 9-Nitroanthracens. Das Anthrachinon wird auch in Abwesenheit von Sauerstoff gebildet, ist also nicht das Produkt einer Photooxydation



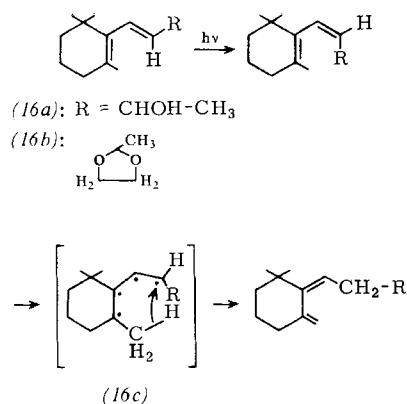
(Dufrasse). In bis zu 77 % Ausbeute fällt Anthrachinon bei der Bestrahlung in Gegenwart von überschüssigem Stickstoffoxyd an. Diese Befunde werden mit der skizzierten Reaktionsfolge erklärt. Ein gleichartiger Reaktionsverlauf läßt die Isomerisierung von (9) zu (10) verstehen.

Nach neueren Untersuchungen von W. G. Dauben isomerisiert das starre trans-Dien (11) bei der Belichtung in einem Kohlenwasserstoff zum [1.1.0]-Bicyclus (12), der sich mit protonenhaltigen Lösungsmitteln stereospezifisch zu (13), OR axial, und (14) umsetzt.



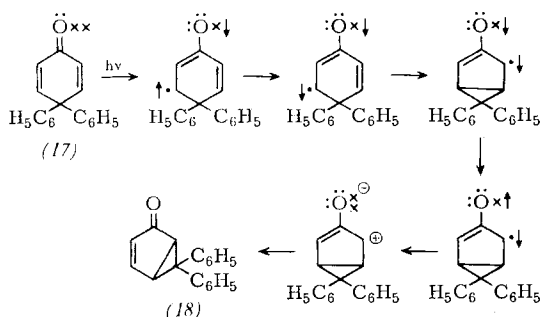
In wäßrigem Dioxan sind demnach die entsprechenden Alkohole die Photoprodukte. Fluorescein-Sensibilisierung verursacht die Dimerisierung von (11). Die Empfindlichkeit der Bildung des [1.1.0]-Bicyclus gegenüber geometrischen Faktoren wird an den Beispielen (15) und (16) offensichtlich: Wasserstoffverschiebung bzw. Dimerisierung (selbst in 10^{-4} M Lösung) sind die bevorzugten Reaktionen.

Mit einer trans-cis-Isomerisierung der Doppelbindung in 7-Stellung werden die von Mme Mousseron diskutierten photochemischen Isomerisierungen in der α - und β -Ionon-Reihe eingeleitet. Damit sind in der α -Ionon-Reihe die sterischen Voraussetzungen für eine intramolekulare Enolisierung erfüllt. In der β -Ionon-Reihe wird ein Übergangszustand des Typs (16c) dadurch wahrscheinlich, daß auch das Enol (16a) und das Ketal (16b) isomerisiert werden. Zusätzliche Doppelbindungen im Ring oder in der Seitenkette haben keinen Einfluß auf den Reaktionsablauf.



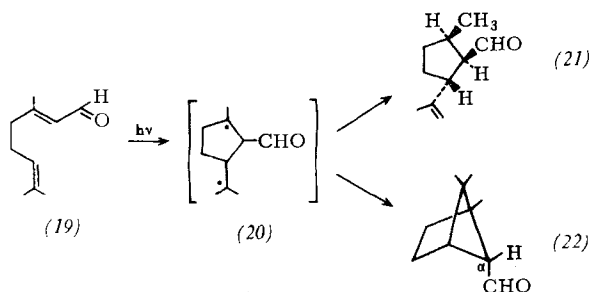
Die bisherigen Arbeiten am Vitamin A und dessen Acetat erlauben noch keine sichere Aussage, welche der cis-Doppelbindungen der Seitenkette bevorzugt isomerisiert.

Mechanistische Probleme photochemischer Reaktionen, besonders von Carbonyl-Verbindungen, standen im Vordergrund des Vortrages von H. E. Zimmermann. Neue Sensibilisierungsstudien machen für die Umlagerung des Dienons (17) zu (18) einen Triplett-Mechanismus sehr wahrscheinlich.



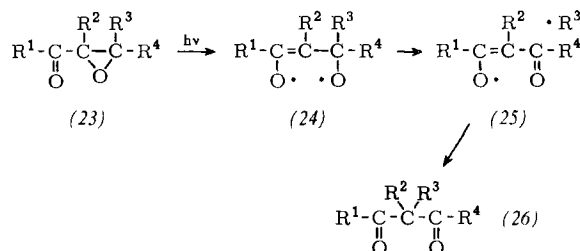
Daß die Reaktion über ein $n \rightarrow \pi^*$ - und nicht über ein $\pi \rightarrow \pi^*$ -Triplett abläuft, zeigen spektroskopische Daten: Das Phosphoreszenzspektrum von (17), gemessen in Äther/Pentan/Alkohol bei 77 °K, gleicht in der Strukturierung und Bandenlage weitgehend dem Spektrum des Benzophenons, für welches der $n \rightarrow \pi^*$ -Charakter gesichert ist. In Übereinstimmung mit der $n \rightarrow \pi^*$ -Zuordnung ist auch die bei 77 °K gemessene Lebensdauer von 0,5 msec.

Die mechanistische Diskussion photochemischer Umsetzungen basiert häufig – zumindest in Teilaspekten – auf dem stereochemischen Ergebnis. R. C. Cookson erörterte am Beispiel einiger Ketonreaktionen – Eliminierung von Kohlenmonoxyd, intramolekulare En-Synthese, Spaltung zu Ketenen –

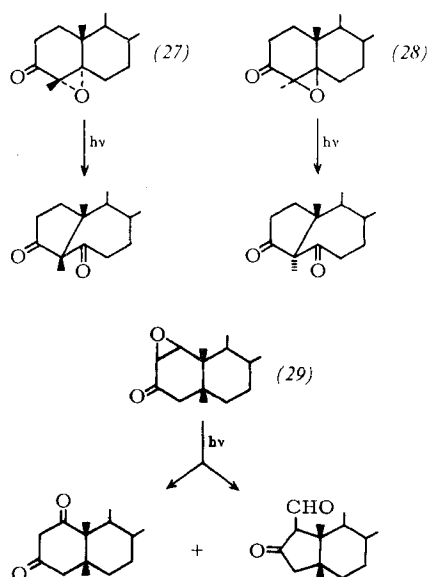


Zuverlässigkeit und Grenzen einer solchen Beziehung. Er betonte, daß Stereospezifität nicht unbedingt einen Synchronprozeß beweist. Die Konfigurationen der bei der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung des Citrals (19) isolierten Aldehyde zeigen die Formeln (21) und (22). Die trans-Stellung der Alkylreste in (21) und die α -Stellung der Aldehydfunktion in (22) lassen auf eine gemeinsame Zwischenstufe (20), als Singulett oder Triplett, schließen.

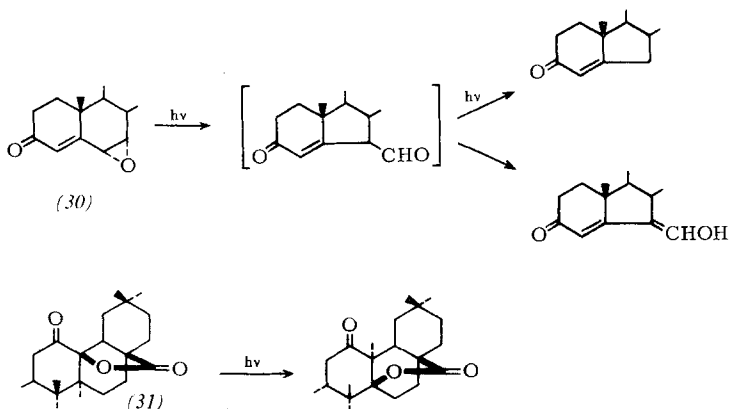
An einem eindrucksvollen experimentellen Material demonstrierte O. Jeger die Bedeutung der lichtinduzierten Umwandlungen von α,β -Epoxyketonen und verwandter Carbonylsysteme für die organische Synthese. Die Isomerisierung der α,β -Epoxyketone zu den β -Dicarbonylverbindungen läßt sich schematisch durch die Formeln (23)–(26) darstellen:



Die UV-Bestrahlung zahlreicher α,β -Epoxyketone der Steroidreihe zeigte, daß diese Photoisomerisierung eine allgemeine Reaktion ist. Je nach Struktur treten 1.2-Umlagerungen des Kohlenstoffgerüsts oder 1.2-Wasserstoffverschiebungen ein.

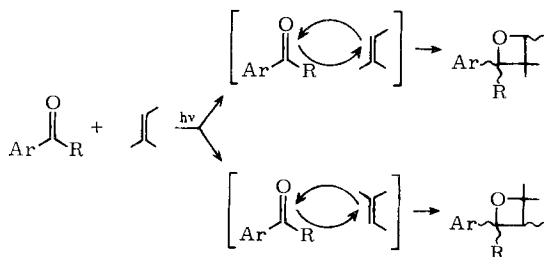


Die Umsetzungen von (27)–(29) verlaufen stereospezifisch. Die Epoxyketon-Umlagerung tritt auch bei α,β -ungesättigten γ,δ -Epoxyketonen (30) ein. Die Rolle des Epoxy-Sauerstoffs kann auch von anderen Sauerstoff-Funktionen in α -Stellung zur Ketogruppe (31) übernommen werden.



Neben der C(α)-O-Bindung kann bei der UV-Bestrahlung von α,β -Epoxyketonen auch die C(α)-C(β)-Bindung gespalten werden. Ein derartiger Vorgang wird für die Photofragmentierung von O-Acetylgerin verantwortlich gemacht.

Mit neuen Aspekten der Paterno-Büchi-Reaktion machte der Vortrag von N. C. Yang bekannt. Das bei der Photoaddition von Benzaldehyd an 2-Methyl-2-buten in 64 % Ausbeute isolierte Oxetan-Gemisch enthält erwartungsgemäß alle vier Isomere. Der Angriff des im angeregten Zustand elektronen-armen Carbonyl-Sauerstoffs an der C=C-Bindung unter Bildung des stabilsten Carbonium-Ions ist um den Faktor 1,6

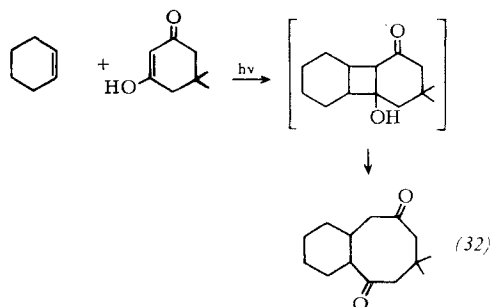


wahrscheinlicher. Die Oxetanbildung, deren Quantenausbeute zu $0,45 \pm 0,05$ bestimmt wurde, wird durch paramagnetische Salze unterdrückt.

Weit selektiver verläuft die Umsetzung mit Benzophenon oder Acetophenon: die beiden Isomeren der begünstigten Additionsrichtung entstehen in über 90 % Ausbeute. Mit ähnlich gutem Erfolg lassen sich 1- und 2-Naphthaldehyd, 2-Benzoylnaphthalin und 9-Anthraldehyd zur Oxetanbildung einsetzen, die Quantenausbeute ist indes weit kleiner als im Falle des Benzaldehyds; 1- und 2-Acetylnaphthalin und 9-Acetylanthracen sind inert. Mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen wie Zimtaldehyd oder Crotonaldehyd finden 1.2-Additionen an die C=C- und C=O-Bindung, nicht jedoch 1.4-Additionen zu Dihydropyran-Abkömmlingen statt.

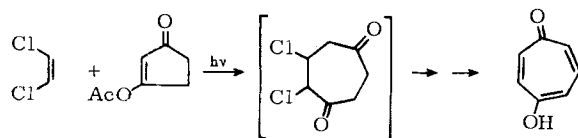
P. De Mayo befaßte sich im wesentlichen mit Untersuchungen zur photochemischen Cycloaddition von Dicarbonylverbindungen; deren Brauchbarkeit zum Aufbau mono- und bicyclischer Systeme erhellt aus folgenden Beispielen: Maleinsäuredimethylester gibt mit Cyclohexen neben Cyclohexenylbernsteinsäure und Biscyclohexenyl zumindest vier Isomere des Bicyclo[4.2.0]octandicarbonsäureesters. Zwei dieser bicyclischen Produkte weisen eine trans-Verknüpfung auf, was für die Entstehung zumindest dieser Verbindungen einen zweistufigen Weg erfordert. Das Verhältnis von cis- zu trans-Verknüpfung ist temperaturabhängig, d.h. ein Zwischenprodukt steht im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung. Da Sensibilisatoren (Acetophenon, Benzol) das Reaktionsergebnis nur unwesentlich ändern, ist ein Ablauf über Triplettzustände (möglicherweise vom $n \rightarrow \pi^*$ -Typ) denkbar.

Die Cycloaddition von Cyclohexen mit Dimedon oder Acryl-ester mit Cyclohexan-1.3-dion führt zu Derivaten des Cyclo-octan-1.5-dions (32). Das Perhydroazulen-System wird aus Cyclopenten und Cyclopentan-1.3-dion zusammengesetzt.

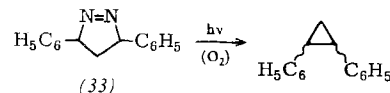


Eines der drei stereoisomeren Additionsprodukte des Dichloräthylens an das Enolacetat des Cyclopentan-1.3-dions gibt nach Methanolyse und Basenbehandlung γ -Tropolone.

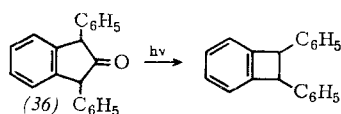
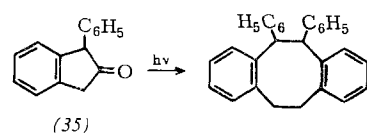
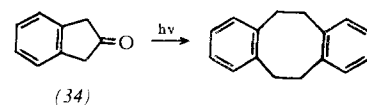
Epimerisierung, zumindest zwei Wege der Isomerisierung, Eliminierung von Kohlenmonoxyd, oxydative Fragmentie-



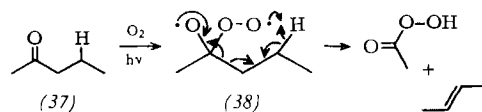
rung, die wichtigsten Typen photochemischer Reaktionen gesättigter Ketone (in Lösung), verlaufen nach G. Quinkert mit großer Wahrscheinlichkeit über intermediäre Acyl/Alkyl-Biradikale, die als Dissoziationsprodukte im photochemischen Primärschritt entstehen. Verglichen mit Monoradikalen weisen diese Biradikale – vor allem gegenüber Sauerstoff – eine stark verminderte intermolekulare Reaktivität auf. Das Ergebnis der Photolyse cyclischer Azoverbindungen, z. B. (33),



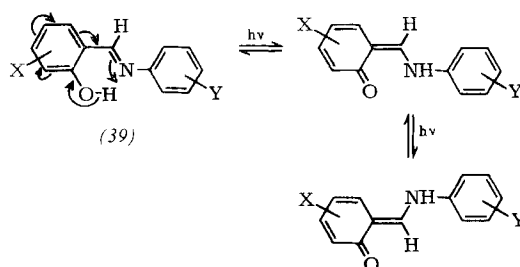
wird in diesem Sinne auch durch Sauerstoff nicht beeinflusst. Intramolekulare Rekombination dieser Biradikale verursacht die reversible Epimerisierung der Ketone. In geeigneter Umgebung wird diese Rekombination durch intramolekulare Wasserstoffverschiebung verhindert, offenkettige Ketene (Säuren) und ungesättigte Aldehyde sind die Produkte dieser Photoisomerisierung. Die Leichtigkeit der Photodecarbonylierung – in der Gasphase eine präparativ sehr wertvolle Methode zur Synthese bestimmter Kohlenwasserstoffe – hängt in der flüssigen Phase entscheidend von der π -Elektronenstabilisierung der entstehenden Radikale ab. Beispielsweise



verliert (34) bei der Bestrahlung weniger als 10 % CO, während (35) und (36) unter gleichen Bedingungen praktisch völlig decarbonyliert werden.



Wie die Formeln (37) und (38) zeigen, sollten alle Ketone mit einem Wasserstoffatom in β -Stellung und in cis-Anordnung dieses H-Atoms relativ zur Carbonylgruppe dieser oxydativen Fragmentierung zugänglich sein.



Zahlreiche Photoreaktionen verlaufen im Festzustand anders als in Lösung, was in der hohen Viscosität oder der speziellen Geometrie des Kristalls begründet sein kann. Im letzteren Falle handelt es sich um eine „topochemisch kontrollierte“ Reaktion. Zwei derartige Beispiele besprach *M. D. Cohen*. Die Photochromie (die reversible, lichtinduzierte Verfärbung) bestimmter Anile des Salicylaldehyds (39) läßt sich auf einen Zweistufenprozeß zurückführen: der Wasserstoffverschiebung folgt die Isomerisierung.

Kristallographische Daten liefern die Erklärung dafür, daß sich im Fall dieser Anile Photochromie und Thermochromie gegenseitig ausschließen. Wenn die Kristallstruktur die Wasserstoffverschiebung erleichtert, wird die Isomerisierung in den thermochromen Kristallen verhindert. Das Kristallgitter bestimmt auch den Verlauf der Photoreaktion der Zimtsäuren. So dimerisiert die trans-Säure nur dann, wenn der Abstand der aktiven Zentren kleiner ist als ca. 4 Å.

[VB 865]

Organische Schwefelverbindungen

Vom 15. bis 17. Juni 1964 fand auf Einladung der Tschechischen Chemischen Gesellschaft sowie der Karls-Universität, Prag, ein „Symposium on the Chemistry of Organic Sulphur Compounds“ auf dem nahe Prag gelegenen Schloß Liblice statt.

Aus den Vorträgen:

O. Exner, Prag, gab einen Überblick über Versuche, aus den ursprünglich qualitativ aufgefaßten Begriffen des induktiven, mesomeren und sterischen Einflusses zu halbquantitativen Beziehungen zu gelangen. Die Effekte wurden an Hand von Modellverbindungen studiert und relative Meßzahlen aus kinetischen Daten oder aus Gleichgewichtskonstanten erhalten. Während der (–I)-Effekt der Alkylthio-Gruppen bedeutend schwächer als der von Alkoxy-Gruppen ist, gehören Gruppen mit mehrwertigem Schwefel zu den starken Elektronenacceptoren. Ihr (–I)-Effekt sinkt in der Reihenfolge: $\text{SO}_2\text{Cl} > \text{SO}_2\text{F} > \text{SO}_2\text{CF}_3 > \text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \approx \text{SO}_2\text{NH}_2 \gg \text{SO}_2\text{O}^-$. Der (+M)-Effekt der SR-Gruppe beträgt etwa die Hälfte desjenigen der OR-Gruppe.

Die Anwendungsbreite IR-spektroskopischer Methoden bei der Untersuchung organischer Schwefelverbindungen behandelte *M. Horac*, Prag, wobei er besonders auf den durch die relativ große Masse des Schwefels bedingten „Isolierungseffekt“ einging. Empirische Beziehungen zwischen der Schwingungsfrequenz der SO- und SO_2 -Gruppe und polaren Substituenteneffekten wurden gefunden und die Kraftkonstanten dieser Gruppen geschätzt. Eingehend wurde die intermolekulare Wechselwirkung verschiedener S-haltiger Verbindungen in Donator-Acceptor-Systemen studiert. Die Fähigkeit Protonen aufzunehmen ist bei Sulfiden und Äthern etwa gleich, während die SH-Gruppe wesentlich schwächere Wasserstoffbrücken als die OH-Gruppe bildet.

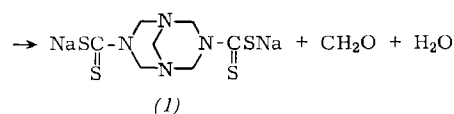
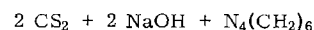
Nach *E. A. C. Lucken*, Genf, sind den Untersuchungen der Kernquadrupol- und Kern-Resonanz organischer Schwefelverbindungen durch die relativ geringe Menge des natürlichen Isotops ^{33}S (0,75 %) Grenzen gesetzt, doch lassen sich die Halogen-Kopplungskonstanten S-haltiger Halogenverbindungen zu Strukturuntersuchungen verwenden.

Über die Bildung der im Erdöl enthaltenen Schwefelverbindungen sprach *H. W. Prinzler*, Leuna-Merseburg. Zunächst entstanden offenbar parallel zur Erdölbildung Schwefelverbindungen durch anaerobe mikrobielle Reduktion von Sulfaten. Nach allmählicher Erschöpfung des S-Gehaltes der Lagerstätte dominierte dann eine unter Wasserstoffübertragung ablaufende Disproportionierungsreaktion, bei der z. T. H_2S entweicht und der S-Gehalt des Erdöls wieder sinkt. Der an Wasserstoff verarmte Teil bildete die bekannten S-haltigen kondensierten Verbindungen des Erdöls.

Die Anwendung polarographischer Methoden zur Untersuchung organischer Schwefelverbindungen wurde von *P. Zuman*, Prag, an Hand zahlreicher Beispiele erläutert. Die C–S–R-Bindung wird reduktiv gespalten, wenn aktivierende

Gruppen, wie etwa der Phenacylrest, anwesend sind oder der Schwefel als Sulfonium-Salz vorliegt. Arylsulfone werden zu Arylsulfinsäuren reduziert, Arylsulfoxyde bilden Arylthioäther. Dagegen wird bei α,β -ungesättigten Sulfonen die C=C-Bindung reduziert. Die S–S-Bindung wird reduziert bei Disulfiden, 1,2-Disulfonen und bei Thiosulfaten. In Abhängigkeit von den Potentialen und von der Struktur der Verbindungen treten radikalische oder heterolytische Prozesse auf.

Die Reaktion von Schwefelkohlenstoff mit Hexamethylen-tetramin im alkalischen Medium führt nach *J. Cech*, Ustí,

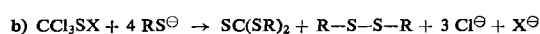
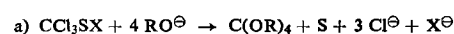


zu Salzen der Pentamethylen-tetramin-bis-dithiocarbonsäure (1), deren NH_4 -Salz sich auch aus einem Gemisch von wäßrigem Ammoniak, CS_2 und Formaldehyd darstellen läßt. Die Schwermetallsalze der Säure haben charakteristische Farben.

Nach *W. Fürst*, *W. Kretschmann* und *W. Göbel*, Dresden, läßt sich Pyridin-3-sulfochlorid nunmehr in 70-proz. Ausbeute erhalten, da die Pyridin-3-sulfonsäure bei 180 °C in mehr als 90-proz. Ausbeute aus Pyridin und SO_3 dargestellt werden kann.

Aus Differenzen der C=O-Valenzschwingungen [$\Delta\nu_{\text{CO}}(\text{A}-\text{B})$] sowie der pK -Werte isolomer Carbonsäuren und -ester der allgemeinen Form $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{CH}_2-\text{COOR}'$ (A) und $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{X}-\text{CH}_2-\text{COOR}'$ (B) [R = H, NO_2 ; R' = H, OC_2H_5 ; X = O, S, Se] lassen sich, wie *J. Gosselck*, Gießen, fand, die induktiven und mesomeren Effekte der Heteroatome O, S und Se abschätzen. In Richtung $\text{O} > \text{S} > \text{Se}$ nimmt die Resonanz innerhalb der Grenzstrukturen $\text{Ar}-\text{X}^- \leftrightarrow \text{Ar}=\text{X}^+$ im Verhältnis 8:3:1 ab. Zwischen der chemischen Verschiebung des Signals der α -Methylen-Protonen im NMR-Spektrum und den C=O-Frequenzen der gleichen Verbindungen besteht Proportionalität.

Den Verlauf der Reaktion von Trichlormethansulfensäure und ihren Derivaten mit Alkoholaten und aliphatischen oder aromatischen Thiolaten, die entsprechend (a) zu Orthocarbonaten bzw. entsprechend (b) zu Trithiocarbonaten führt, untersuchte *J. Horac*, Prag.



Erste Reaktionsstufe ist die bimolekulare nucleophile Substitution der Chloratome der CCl_3 -Gruppe, bei den Phenylestern dagegen die Substitution am S-Atom:

