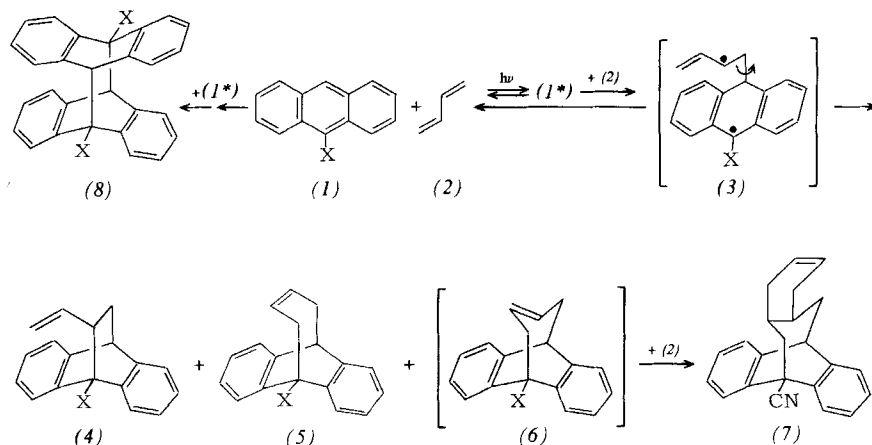


Zur Ammonolyse und Salzbildung gibt man zu einer Lösung von 30 mmol frisch synthetisiertem (2b) in 100 ml CH_2Cl_2 bei -78°C im Vakuumsystem die stöchiometrische Menge an vorkondensiertem NH_3 , BF_3 oder PF_5 . Man läßt unter Magnetührung über Nacht auf Raumtemperatur kommen und zieht die leichtflüchtigen Anteile im Vakuum ab. Der Rückstand besteht aus geringfügig mit Sulfon (3b) verunreinigtem (4b), (6b) bzw. (7b). (4b), ein leicht bräunliches Öl, wird in Ether aufgenommen; in diese Lösung wird bis zum Ende der Niederschlagsbildung HCl eingeleitet. Abfiltrieren ergibt farbloses Hydrochlorid (5b) (73%,

Polare [4+2]- und [4+4]-Photocycloadditionen: Diradikalhybridisierungseffekte^[**]

Von Gerd Kaupp und Heinz-Willi Gräter^[*]

Zahlreiche Orbitalsymmetriepostulate (EHT-Verfahren) bezüglich „konzertierter“ Reaktionen konnten mit aufwendigeren PMO- oder CI-Methoden für polare Reaktionen modifiziert werden. So wurde „vorhergesagt“, daß aufgrund von Orbitalniveau-Umkehr photochemische Diels-Alder-Reaktionen zwischen Anthracen (oder acceptorsubstituiertem Anthracen) und Acceptor- (bzw. Donor-) Dienophilen



$\text{Fp} = 179^\circ\text{C}$, Zers.), aus dem (4b) mit Et_3N wieder freigesetzt werden kann. – Hydrolyse, Alkoholyse^[9] und Entfluorierung^[10] von (2b) wurden ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Eingegangen am 30. März 1979,
ergänzt am 18. Juni 1979 [Z 330]

- [1] Die Bildung von $\text{R}_2\text{S(O)F}_2$ wurde allerdings aufgrund der Hydrolyse zum Sulfon indirekt wahrscheinlich gemacht: M. Zupan, B. Zajc, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1978, 965.
- [2] Die von den Fragmenten der korrespondierenden Sulfone überlagerten Massenspektren von (2a, b) bestätigen durch ein intensives ($M^+ - 19(\text{F})$)-Ion die erwarteten Molmassen.
- [3] ^{19}F -NMR: $\delta = +6.3$, gesichert durch Zugabe der authentischen Verbindung, hergestellt nach F. Seel, R. Budenz, R. D. Flaccus, R. Staab, J. Fluorine Chem. 12, 437 (1978).
- [4] ^{19}F -NMR: $\delta = +65.5$ (pseudo-t, $^2J(\text{F}_{\text{ax}}\text{F}_{\text{eq}}) = 162.4$ Hz, F_{eq}), $+100.8$ (d, $^2J(\text{F}_{\text{eq}}\text{F}_{\text{ax}}) = 162.4$ Hz, F_{ax}); Indizierung unter Annahme einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Schwefelkoordination.
- [5] Frisch bereitete CHCl_3 -Lösungen von (2a, b) zeigen im SF-Erwartungsbereich ein durch Spuren HF hervorgerufenen Austauschsignal als Fluorresonanz, das sich bei Handhabung der Lösungen in Glas unter zunehmender Anätzung allmählich der Grundlinie des Spektrums angleicht. Durch Zugabe von wenig Et_3N kann das SF-Signal jedoch auf einen Wert mit üblicher Halbwertsbreite fixiert und die HF-katalysierte Sulfonbildung eingeschränkt werden. Komplementär lassen sich im ^{13}C -NMR-Experiment die Triplett-Aufspaltungen der Arenkohlenstoffatome (Tabelle 1) erkennen; I. Ruppert, V. Bastian, Angew. Chem. 90, 226 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 214 (1978).
- [6] Die Abstufung der Fluoraren-Kopplung hilft zusätzlich bei der Zuordnung der ^{13}C -Signale in C-2 und C-3.
- [7] $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{19}F -NMR-spektroskopischer Vergleich mit konventionell aus (1b) und 30proz. wäßrigem H_2O_2 in Eisessig hergestelltem (3b).
- [8] a) W. C. Smith, J. Am. Chem. Soc. 82, 6176 (1960); b) I. Ruppert, Chem. Ber. 112, 3023 (1979).
- [9] ^{19}F -NMR (CHCl_3) der Alkylfluoride: MeF: $\delta = -267.9$ (q, $J(\text{HF}) = 46.5$ Hz); EtF: -211.9 (tq, $J(\text{HF}) = 46.5$ Hz, $^3J(\text{H}-\text{CC}-\text{F}) = 26.5$ Hz); *t*BuF: -130.9 (dez, $^3J(\text{H}-\text{CC}-\text{F}) = 21.6$ Hz).
- [10] ^{19}F -NMR (CHCl_3) von Ph_3PF_2 : $\delta = -40.7$ (d, $J(\text{PF}) = 663$ Hz).

„erlaubt“, die konkurrierenden [4+4]-Reaktionen dementsprechend „verboten“ sind^[1]. Der experimentell belegte Diradikalmechanismus für derartige Singulett-Reaktionen^[2] führt zu anderen Erwartungen. Wir berichten über die Zurückdrängung photochemischer [4+2]- und die Begünstigung photochemischer [4+4]-Reaktionen durch polare Substituenten, so wie das der Diradikalmechanismus in den speziellen Fällen erfordert. Diese bisher unbeachteten Effekte polarer Substituenten auf die Reaktionsweise von 1,4-Diradikalen versprechen weitere Anwendungen in der präparativen Photochemie.

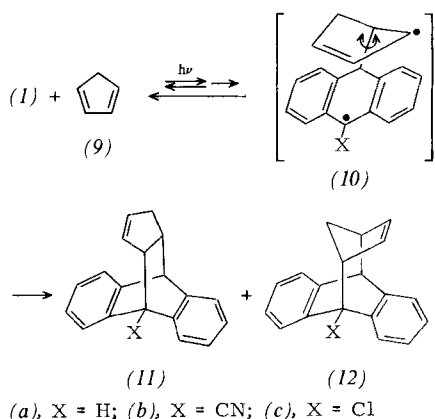
Elektronisch angeregtes Anthracen ($1a^*$) wird von 1,3-Butadien (2) (6M) abgefangen; es entstehen (4a) und (5a) im Verhältnis 20:1^[3]. Das Verhältnis von [4+2]- zu [4+4]-Reaktion kehrt sich um, wenn elektronisch angeregtes 9-Anthracencarbonitril ($1b^*$) ($\lambda = 310\text{--}410$ nm) mit (2) (3.2M in Benzol) reagiert. Man erhält (4b), (5b) und (6b) \rightarrow (7) im Verhältnis 1:3.2:13.3 [zusammen 19% neben 80% (8b)]^[4]. Dieser auffällige Unterschied wird bei einer Molekülmodellbetrachtung des (zunächst postulierten) Diradikals (3) verständlich, auch wenn das Ausmaß an unproduktiver Rückreaktion [(3) \rightarrow (1) + (2)] noch nicht vorhergesagt werden kann: Zur Sechsringbildung [zu (4)] muß eine beträchtliche Umhybridisierung am benzydrylischen Radikalzentrum von (3) aus der planaren zur pyramidalen Geometrie stattfinden, um den C-C-Abstand zu verringern und die Elektronenüberlappung zu verbessern, bevor sich die Bindungen bilden können. Für die Achtringbildungen [zu (5) und (6)] ist dagegen (laut Modell) die Elektronenüberlappung schon beim planaren Diradikal (3) günstig. Allerdings erfordert die Entste-

[*] Univ.-Doz. Dr. G. Kaupp, H.-W. Gräter
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

hung von (5) zuvor eine interne Rotation im Allylsystem [oder Reaktion von *s-cis*-(2) mit (1*)]; (6) wird aus Spannungsgründen nicht gebildet, außer wenn man die planare Geometrie des benzhydrylischen Radikalzentrums wie in (3b) durch zusätzliche Delokalisierung in die polare Cyanogruppe soweit stabilisiert, daß die konkurrierende Bildung von (4b) weitgehend unterbleibt. Beim unpolaren (3a) mit geringerer Stabilisierung der sp²-Geometrie (leichtere Umhybridisierung) muß daher – wie beobachtet – ein höherer Anteil an Diels-Alder-Addition zu (4) erwartet werden als beim polaren (3b).

Entsprechende Effekte lassen sich zur Steuerung cyclovinolyger Photoadditionen *s-cis*-fixierter 1,3-Diene nutzen. So ergibt die Photoreaktion von Anthracen (1a) in Cyclopentadien (9) bei 0 °C die [4+2]- und [4+4]-Addukte (11a) bzw. (12a) im Verhältnis 1:1.4^[5]. Auch 9-Anthracencarbonitril (1b) und 9-Chloranthracen (1c) reagieren nach der Lichtabsorption mit (9) (5.0 M in Benzol) unter Fluoreszenzlöschung



(91.5% bzw. 17.5% Löschung) ohne erkennbare Exciplexfluoreszenz^[6]. Man erhält die [4+4]-Addukte (12b) (79%)^[4] und (12c) (40%)^[4], aber keine [4+2]-Addukte (11). Wieder erfordert die Einleitung der Achtringbildung (laut Modell) eine geringere geometrische Änderung am benzhydrylischen Radikalzentrum in (10) als die der zunächst auch denkbaren Sechsringsbildung. Wegen zusätzlicher Delokalisierung in die Substituenten sind Umhybridisierungen aber erschwert, und dies behindert auch die Bildung der für Sechsringsbildungen erforderlichen Rotamere (Methylen-H/*peri*-H-Wechselwirkung)^[6].

Die Diradikalzwischenprodukte (3b) sowie (10b) und (10c) sind sterisch und elektrostatisch begünstigt. Isomere [4+2]-Addukte, wie sie nach primärem Angriff von (2) oder (9) am substituierten C-Atom von (1) denkbar wären, wurden nicht gefunden. Bei der Photoreaktion von 9-Chloranthracen (1c) (0 °C) mit (9) entstehen (vermutlich durch Angriff eines äußeren Rings) thermolabile Produkte, die bei der Aufarbeitung 4% (1c) zurückbilden. Noch stärker fallen derartige Nebenreaktionen bei der Photolyse von 9,10-Dichloranthracen in (9) ins Gewicht (0 °C; ca. 80% Rückbildung bei der Aufarbeitung). Man erhält 14% des (12)-analogen [4+4]-Addukts^[4], aber erwartungsgemäß kein Diels-Alder-Addukt vom Typ (11).

Eingegangen am 28. Juni 1979 [Z 331]

- [1] N. D. Epiotis, R. L. Yates, J. Org. Chem. 39, 3150 (1974); zit. Lit.
 [2] G. Kaupp, Chimia 25, 230 (1971); Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 844; zum Begriff Diradikal vgl. G. Kaupp, E. Teufel, H. Hopf, Angew. Chem. 91, 232 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 215 (1979).
 [3] G. Kaupp, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, 260; 18% Ausbeute neben 69% (8a).
 [4] Die neuen Verbindungen (4b), (5b), (7), (12b) und (12c) sowie das [4+4]-Addukt aus 9,10-Dichloranthracen mit (9) wurden als Kristalle isoliert und spektroskopisch (¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV, IR) sowie elementaranalytisch charakterisiert.

- [5] G. Kaupp, Angew. Chem. 84, 718 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 718 (1972); 75% Ausbeute neben (8a); auch 1,3-Cyclohexadien ergibt die entsprechenden [4+2]- (19%) und [4+4]-Addukte (54%) (in Benzol im Verhältnis 3:7); G. Kaupp: The Woodward-Hoffmann-Rules and Thereafter. Universität Freiburg 1974/75; vgl. [3]; die davon abweichenden Angaben der [4+2]/[4+4]-Verhältnisse von «4/96 [N. C. Yang, J. Libman, J. Am. Chem. Soc. 94, 1405 (1972)] oder später 15/85 [N. C. Yang, R. L. Yates, J. Masnovi, D. M. Shold, W. Chiang, Pure Appl. Chem. 51, 173 (1979)] ließen sich nicht bestätigen.
 [6] G. Kaupp, M. Stark, E. Teufel, H.-W. Gräter, vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung in Darmstadt, 29. März 1979.

Quantitative Spurenanalyse von Thallium in biologischem Material^[**]

Von Christoph Achenbach, Rolf Ziskoven, Ferdinand Koehler, Ute Bahr und Hans-Rolf Schulten^[*]

Zur Pharmakokinetik von Thallium liegen erste Ergebnisse^[1] vor, die mit der Technik der Felddesorptions-Massenspektrometrie^[2] (FD-MS) erhalten wurden.

Die Frage nach der Teratogenität (Fruchtschädigung) ist aufgrund der neuerdings bekannt gewordenen hohen Umweltbelastung durch Thallium sehr aktuell. Hier ist eine Methode notwendig, um Thallium in kleinsten Gewebeproben (Embryonen, Placentagewebe etc.) quantitativ nachzuweisen, damit die Meßwerte mit teratologischen Befunden korreliert werden können.

FD-MS ermöglicht den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Metallkationen aus biologischen Proben und Umweltproben im Pikogramm-Bereich ohne separate Veraschung. Die Nachweisgrenzen dieses neuen Verfahrens zur Spuren- und Ultraspurenbestimmung^[3] liegen für Caesium bei 10⁻¹⁵ g, für Lithium bei 10⁻¹² g und für Thallium bei 10⁻¹¹ g. Für die massenspektrometrischen quantitativen Bestimmungen wurde die Isotopen-Verdünnungs-Analyse unter Verwendung stabiler Isotope gewählt. Die große Spezifität der FD-MS-Methode macht eine aufwendige Probenaufbereitung unnötig, lediglich Gewebe- und Zellbestandteile der Proben werden homogenisiert und zentrifugiert. Somit sind nur ca. 20 min pro Analyse erforderlich; als Probenmenge genügt ca. 1 mg.

Für die Messungen wurde ein doppelfokussierendes Massenspektrometer (Varian MAT 731) mit FD-Ionenquelle und indirekter Emitter-Heizung mit durchstimmbarem Argon-Laser (Spectra Physics, Modell 166) benutzt. Die elektrischen Signale der Ionen wurden zum Ausgleich der statistischen Schwankungen der Ionenströme über einen Vielkanalanalysator (Tracer Northern NS-570A) akkumuliert. Bei Akkumulation über ca. 100 Scans liegt die Genauigkeit der Ergebnisse für reine Salzlösungen unter 1%, für Metalle aus komplexer Matrix zwischen 5 und 10%.

Zur Bestimmung der zeitlichen Verteilung von Thallium im Organismus wurden Mäuse per Schlundsonde mit 160 mg Thallium pro kg Körpergewicht gefüttert. Nach festgesetzten Zeiten wurden die so akut vergifteten Mäuse getötet und die Thalliumkonzentrationen in Herz, Leber, Niere und Hirn

[*] Dr. H.-R. Schulten [†], Dipl.-Chem. U. Bahr
 Institut für Physikalische Chemie der Universität
 Wegelerstraße 12, D-5300 Bonn
 Dr. C. Achenbach, Dr. R. Ziskoven
 Physiologisches Institut II der Universität Bonn
 Dr. F. Koehler
 Institut für Humangenetik der Universität Bonn

[**] Quantitative Felddesorptions-Massenspektrometrie, 18. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. – 17. Mitteilung: U. Bahr, H.-R. Schulten, J. Labelled Compd. Radiopharm., im Druck.

[†] Korrespondenzautor.