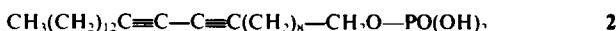
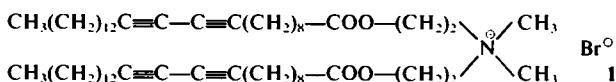


Frequenzbereich für die maximale Rotation zeigen, da Dipole nur über Ladungstrennung aufgebaut werden können.



Monomere Diin-Lipidvesikel^[4], die in destilliertem Wasser bei 70 °C präpariert und anschließend polymerisiert wurden, setzten wir zwischen zwei parallel angeordneten zylindrischen Elektroden, die auf einen Objektträger aufgeklebt waren, einem Wechselfeld von 100 kHz aus. Aufgrund der Inhomogenität des Feldes wandern die Vesikel in Richtung der höheren Feldstärke (in Richtung der Elektroden), wobei sie sich aufgrund der Anziehungskräfte der durch das Feld induzierten Dipole in „Perlenketten“ anordnen^[11]. Durch Bildung vieler paralleler Liposomenketten erreicht man, daß sich viele der Vesikel in einer 45°-Position zueinander befinden. Rotation der Vesikel wird im Frequenzbereich 1–4 MHz beobachtet; oberhalb bis 170 MHz und unterhalb bis 10 kHz wurde in Einklang mit der Theorie keine Rotation beobachtet (minimale Ausgangsspannung des Hochfrequenzgenerators 3–5 V, Elektrodenabstand 100 µm). Im Frequenzbereich 40–70 MHz konnten aufgrund von Resonanzen im experimentellen Aufbau keine Experimente durchgeführt werden.

Die Theorie^[31] fordert, daß die Frequenz für die Rotation aller Vesikel sich zu höheren Werten verschiebt, wenn die intra- und/oder extravesikuläre Leitfähigkeit der Vesikel erhöht wird. Polymerisierte Vesikel, die in 10⁻³ M KCl-Lösung präpariert und inkubiert wurden, zeigten die erwartete Verschiebung zu höheren Frequenzen (7–15 MHz). Im gesamten übrigen, experimentell zugänglichen Frequenzbereich wurde keine Rotation beobachtet. Bei weiterer Erhöhung der intravesikulären KCl-Konzentration auf 10⁻² M KCl wurde überhaupt keine Rotation mehr gefunden. Ursache dafür ist, daß die Membranen permeabel werden, so daß keine Ladungstrennung möglich ist.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Rotation, die für verschiedene Zellspezies im Bereich von 20 kHz bis 3 MHz gefunden wird, mit größter Wahrscheinlichkeit auf einer Ladungstrennung beruht. Die Rotation von Zellen im 100 MHz-Bereich muß deshalb auf die Orientierung von Dipolen in der Membran oder auf das Entstehen von Drehfeldern zurückgehen. Wenn es über die Verwendung von künstlichen Lipidvesikeln verschiedener Zusammensetzung und Fluidität gelingen sollte, die jeweils spezifischen Frequenzen für die Orientierung dieser Komponenten im Hochfrequenzbereich zu ermitteln und zuzuordnen, könnte die *Bestimmung des Rotationsspektrums eine wichtige Nachweismethode in der Zell- und Membranforschung* werden. Der experimentelle Befund, daß bei erhöhter Membranpermeabilität keine Rotation auftritt, kann erklären, daß bisher eine elektrisch induzierte Fusion bei monomeren Vesikeln nur vereinzelt und nicht reproduzierbar beobachtet wurde. Bei permeablen Membranen kann die Durchbruchsspannung der Membran nicht mehr erreicht werden, so daß die Fusion nicht ausgelöst wird. Für die elektrische Fusion ist deshalb das Auftreten der Rotation im Wechselfeld ein experimentell leicht prüfbares Kriterium für die Intaktheit von biologischen und künstlichen Membranen.

- [1] a) U. Zimmermann, J. Vienken, G. Pilwat, *Z. Naturforsch. C* 36 (1980) 173; b) C. Holzapfel, J. Vienken, U. Zimmermann, *J. Membr. Biol.* im Druck.
 [2] H. A. Pohl, J. S. Crane, *Biophys. J.* 11 (1971) 711.
 [3] E. Jeltzsch, U. Zimmermann, *Bioelectrochem. Bioenerg.* 6 (1979) 349.
 [4] D. Day, H. H. Hub, H. Ringsdorf, *Isr. J. Chem.* 18 (1979) 325; H. H. Hub, B. Hupfer, H. Koch, H. Ringsdorf, *J. Macromol. Sci. Chem. A* 15 (1981) 701.

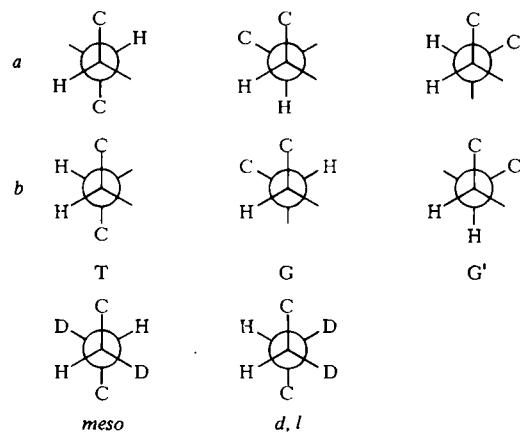
Das Konformeren-Gleichgewicht der niederen Alkane**

Von Gerd Schrumpf*

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

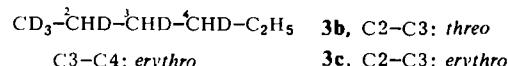
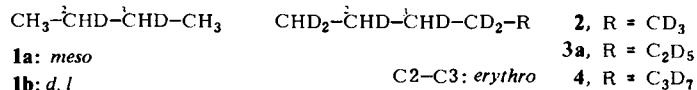
Bisher ist nur in der Gasphase durch Elektronenbeugungsmessungen nachgewiesen worden, daß das *trans*-Konformer des Butans stabiler als die beiden *gauche*-Konforme ist^[11]. Wir haben nun durch NMR-Spektroskopie gezeigt, daß dies auch in Lösung der Fall ist.

Die ¹H-NMR-Spektren von 1,2-disubstituierten Ethanen ergeben bei Raumtemperatur für die vicinalen Protonen an der zentralen CC-Bindung zwei Kopplungskonstanten (Spinsystem des Typs AA'BB'^[2a]), die aber (trotz der Regel $J_1 > J_2$ ^[2b]) nicht ohne zusätzliche Annahmen zugeordnet werden können.



Schema 1

In *meso*-[2,3-D₂]Butan **1a**^[3a] ist die vicinale Kopplungskonstante eindeutig dem Protonenpaar *a* zugeordnet (Schema 1).



Das Spinsystem von **1a** ist vom Typ [A₃B]^[4] mit einer Vielzahl von Übergängen. Eine präzise Analyse ist nur unter Verwendung der Signale im Methylen-Bereich möglich, da nur hier die Liniendichte genügend klein ist, um ein-

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Schrumpf
 Organisch-chemisches Institut der Universität
 Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde mit Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen gefördert.

zelne Übergänge zu identifizieren. Die numerische Analyse des Spektrums wurde sowohl mit Linien sämtlicher Subspektren als auch mit denen des leicht identifizierbaren Subspektrums $[D_A D_B]_2$ allein durchgeführt. Die Ergebnisse stimmen in beiden Fällen sehr gut überein. Für die vicinale Kopplungskonstante $J(2H,3H)$ erhält man in Tetramethylsilan (TMS) 8.76 Hz, d. h. den größeren der beiden früher gemessenen Werte^[5]. Dies bedeutet einen größeren Anteil des Konformers mit antiperiplanarer Stellung von 2-H und 3-H, wie sie in **1a** in der *trans*-Konformation vorkommt.

Zusätzlich wurde das NMR-Spektrum von *d*,*l*-[2,3- D_2]Butan **1b**^[3a] in TMS analysiert. Die vicinale Kopplungskonstante wird hier zu 6.11 Hz gefunden. Auch dies entspricht einem Vorherrschen des *trans*-Konformers in Lösung.

Außerdem haben wir folgende stereospezifisch deuterierte Verbindungen synthetisiert: das Pentan **2**, die Hexane **3a**, **3b** und **3c** sowie das Heptan **4**. Wir erhielten für **2**, **3a** und **4** Kopplungskonstanten $J(2H,3H)$ von 9.13, 9.15 bzw. 9.13 Hz. Ähnlich wie bei **1a** ist daraus zu schließen, daß das *trans*-Konformer (Bindung C2—C3) vorherrscht.

Im Gemisch **3b**/**3c** ist die *erythro*-Beziehung von 3-H und 4-H durch die Synthese festgelegt; 2-H und 3-H befinden sich in *threo*- bzw. *erythro*-Anordnung. Aus den sich überlagernden Spektren ermittelten wir $J(3H,4H) = 9.08$ Hz und $J(2H,3H) = 5.97$ bzw. 9.11 Hz. Der letzte Befund zeigt, daß die vicinale Kopplungskonstante für die *threo*-Form auch hier wieder kleiner ist als für die *erythro*-Form. Aus $J(3H,4H) = 9.08$ Hz kann geschlossen werden, daß das Konformer-Gleichgewicht auch bei Hexan in TMS auf der Seite des *trans*-Konformers liegt (Bindung C3—C4)^[3b].

Eingegangen am 12. Februar 1981 [Z 4]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

- [1] R. A. Bonham, L. S. Bartell, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 3491.
 [2] a) D. M. Grant, R. C. Hirst, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 470; b) M. Karplus, *ibid.* **30** (1959) 11.
 [3] a) R. Machinek, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1975; Proben von **1a** und **1b** wurden freundlicherweise von Herrn Machinek zur Verfügung gestellt; - b) vgl. U. Hartge, G. Schrumpf, *J. Chem. Res. (S)* 1981, 189.
 [4] C. W. Haigh, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1682.
 [5] P. B. Woller, E. W. Garbisch, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 5310; D. W. Aksnes, P. Albrichtsen, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 3754.

Selektive Hydroxylierungen von chiralen und substituierten Paraffinen**

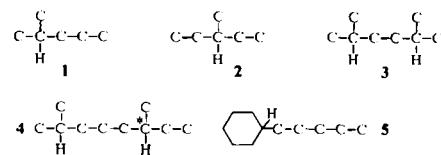
Von Hans-Jörg Schneider* und Walter Müller

Die selektive Oxidation von Alkanen gehört zu den Leistungen der Natur, die bisher im Laboratorium nur in Einzelfällen nachgeahmt werden konnten. Wir fanden, daß sich mit aktivierten Peroxycarbonsäuren in hydrophoben Solventien nicht nur cyclische^[1], sondern auch offenkettige Kohlenwasserstoffe wie **1–5** regioselektiv zu tertiären Alkoholen oxidieren lassen. Bei Tetrahydrocitronellen **4** bleibt die Konfiguration auch beim Angriff am Chiralitätszentrum erhalten (Tabelle 1). – Offenkettige Kohlenwasserstoffe werden von den Peroxycarbonsäuren im allgemeinen etwas langsamer als Alicyclen oxidiert, so daß radikalische Nebenreaktionen unter Umständen verstärkt zum Zuge kommen können.

[*] Prof. Dr. H.-J. Schneider, W. Müller
Fachrichtung Organische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken 11

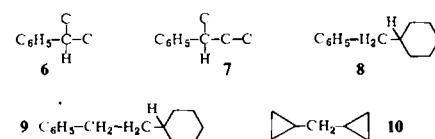
[**] Selektive Kohlenwasserstoff-Funktionalisierungen, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 2. Mitteilung: [Ib].

Tabelle 1. Hydroxylierung von Alkanen RH und Aryl- oder Cyclopropylsubstituierten Alkanen [a].



RH	Umsatz [%]	tert-ROH [%]	k/k , [b]
1	43	77	13
2	49	84	20
3	57	93 [c]	23
4	33.5	85 [d]	23
5	15.5	77	53

Nach 24–48 h <4% Umsatz:



[a] In CHCl_3 (Rückfluß) oder bei $60 \pm 5^\circ\text{C}$ (**1**, **2**), RH: *p*-Nitroperbenzoësäure 1:1 oder 1:2 (**3**), 30–36 h (oder 18 h) (**5**), $[\text{RH}] = 0.7\text{–}1.4 \text{ mol/L}$. [b] Verhältnis der Hydroxylierungsgeschwindigkeit von *tert*- und *sec*-C—H-Bindungen (Voraussetzung: Angriff an $\text{CH}_3 < 1\%$). [c] 91% Mono-, 9% Dihydroxyprodukt. [d] 38% 2-, 62% 6-Hydroxyverbindung ($[\alpha]_D^{20} = -0.909$, Lit. [4]: $[\alpha]_D^{20} = -0.78$ (Reinsubstanz)).

Bemerkenswerterweise werden substituierte Arene (vgl. **6–9**) von *p*-Nitroperbenzoësäure nicht angegriffen (wohl aber von Trifluorperessigsäure^[2]). Ausnahmen sind besonders reaktive Arene wie Mesitylen. Wir führen dies auf die Desaktivierung der Persäure durch eine H-Brücke zum Aren zurück, deren reaktivitätsvermindernde Wirkung bei der Prileschajev-Reaktion bekannt ist^[3].

Sauerstoffsubstituenten wirken ebenfalls als H-Brücken-acceptoren und verzögern die Hydroxylierung. Dies wird deutlich bei der geringen Bildungstendenz von Diolen aus Alkanen, die mehrere (selbst weit voneinander entfernte) *tert*-C—H-Bindungen enthalten (**3**, **4**), sowie bei der relativen Hydroxylierungsgeschwindigkeit eines Acetoxyalkans (Tabelle 2). Primäre Hydroxy- und Methoxyverbindungen bilden nur noch Oxidationsprodukte von C—H-Bindungen in α -Stellung zum Sauerstoff.

Polare Substituenten wie Chlor in **11** und **12**, welche die Persäure nicht desaktivieren können, ergeben normale Hydroxylierungsprodukte. Die starke Verlangsamung der

Tabelle 2. Hydroxylierung heterosubstituierter Alkane [a].

	11	12	
11, X = k/k_{H}	H 1.00	Cl 0.06 ± 0.01	OOCCH_3 0.06 ± 0.02
12, X = k/k_{H}	H 1.00	Cl 0.77 ± 0.05	OCH_3 [c] < 0.05

[a] Geschwindigkeitskonstanten relativ zu **11** bzw. **12**, $\text{X} = \text{H}$, ermittelt aus Konkurrenzreaktionen durch NMR-spektroskopische Analyse der Produkte. [b] Hauptprodukte: 3-Methylbuttersäure sowie deren Ester (50% + 5%); *tert*-Hydroxylierungsprodukt <5%. [c] Hauptprodukte: 4-Methylvaleriansäure (43%), 4-Methyl-1-pentanol (14%).