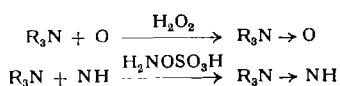


Die Verbindungen I scheinen – im Gegensatz zu den Aminen – nicht mit Wasserdampf flüchtig zu sein und liegen in wässriger Lösung als starke Basen $[R_3N-NH_2]^+OH^-$ vor, deren Salze neu-



tral reagieren. Die neue Reaktion zwischen tert. Amin und $H_2N \cdot O \cdot SO_3H$ eröffnet einen bequemen Weg zu ihnen; sie ist der Gewinnung von Aminoxyden an die Seite zu stellen.

Eingegangen am 11. November 1957 [Z 542]

- 1) C. Harries u. T. Haga, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 56 [1898]. –
2) E. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 199, 316 [1879]. – 3) P. Baumgarten, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 1166 [1926].

Versammlungsberichte

IUPAC-Symposium über Wasserstoff-Brücken*

vom 29. Juli bis 3. August 1957 in Laibach

Aus den Vorträgen:

L. PAULING, Pasadena: *Die Struktur des Wassers.*

Im flüssigen Wasser sind die H_2O -Moleküle über Wasserstoff-Brücken assoziiert. Dennoch läßt sich die Annahme, daß die quasikristalline Struktur des Wassers der Kristallstruktur des Eises ähnlich sei, nicht mit allen experimentellen Befunden in Einklang bringen. Hingegen lassen sich alle Eigenschaften des Wassers, vor allem auch die Dispersion der Dielektrizitätskonstanten, befriedigend deuten, wenn man die Existenz kleiner Assoziate (H_2O)_n annimmt, die sich mit großen Hydraten umgeben. Diese Deutung kann gestützt werden durch Vergleich mit den Ergebnissen von Untersuchungen über die Hydratation der Ionen F^- , OH^- , CH_3^- und NH_4^+ . Einleitend wurde über neuere Untersuchungen über die Struktur von Polypeptiden¹⁾ berichtet, insbesondere über den Zusammenhang zwischen der Elektronenkonfiguration des Carbonylsauerstoff-Atoms und dem Winkel CHO in der Wasserstoff-Brücke $C=O \dots H-N$ zwischen zwei Amid-Gruppen.

Kristallstruktur-Bestimmungen

J. D. BERNAL, London: *Die Funktion der Wasserstoff-Brücke in festen Körpern und Flüssigkeiten.*

Die Molekulkristalle werden nach den Assoziationsformen unterteilt, zu denen die H-Brücken führen: a) Abgeschlossene Gruppen, z. B. die Dimeren der Monocarbonsäuren. b) Ketten unbestimmter Länge, z. B. der Dicarbonsäuren und Alkohole. c) Schichtstrukturen, z. B. beim Succinimid. d) Räumliche Vernetzungsstrukturen, z. B. des Eises. Die Länge der Brücke $X-nH \dots Y$ ist bestimmt durch die Natur des Brückenatoms (H oder D), des Donatoratoms X, des Acceptoratoms Y, der Liganden an diesen Atomen X und Y, sowie auch durch andere Faktoren, deren Ursache nicht in der Brücke selbst liegt (sondern z. B. in der Form und Größe der Liganden). Als Anwendungsbeispiele werden die Strukturen von Cellulose, Proteinen und Nucleinsäuren behandelt.

G. E. BACON, Harwell: *Die Untersuchung von H-Brücken mit Neutronenbeugung.*

Einkristalle von Kaliumdihydrophosphat, Eis, Harnstoff, α -Resorcinol, Oxalsäure-dihydrat und anderen kristallinen Hydraten werden bei verschiedenen Temperaturen (ferroelektrischer Zustand) und bei Anlegen von größeren elektrischen Feldern parallel zur Richtung der H-Brücken untersucht. Es zeigt sich u. a., daß die Ellipsen, die die Lagen der Brückenprotonen in den Strukturdiagrammen bei Normalbedingungen darstellen, in allen betrachteten Fällen auf die statistische Verteilung der Protonen auf zwei verschiedene Lagen und nicht auf eine Verschmierung der Lage des Protons längs der Brücke zurückzuführen sind. Der Zusammenhang zwischen den Abständen r_{XH} und r_{XY} wurde diskutiert.

S. F. DARLOW, Cambridge: *Untersuchungen mit Röntgenstrahlen an Ammoniumbifluorid und Monokalium-maleat.*

Mit Hilfe von Kristallstrukturbestimmungen mit Röntgenstrahlen werden im $[NH_4]^+ [HF_2]^-$ -Kristall je zwei Brücken FHF und NHF verschiedener Länge festgestellt. Die Länge der starken inneren H-Brücke im Monokalium-maleat-Kristall beträgt nur 2,42 Å.

K. J. GALLAGHER, Melbourne: *Eine neue Deutung des Isotopeneffektes in Kristallen mit H-Brücken.*

Die experimentellen Befunde über die Aufweitung der H-Brücken bei Deuterierung lassen sich durch die Annahme zweier Effekte deuten, die einander entgegen wirken, nämlich durch eine Kontraktion infolge erhöhten Dipolmomentes und durch eine Expansion infolge geringerer Schwingungsamplitude der XH-Valenz.

* Die gesammelten Vorträge sollen als Buch erscheinen.
1) Vgl. diese Ztschr. 67, 241 [1955].

Protonenresonanzabsorption

W. G. SCHNEIDER, Ottawa: *Magnetische Protonenresonanzmessungen an H-Brücken.*

Die H-Brückenbildung bewirkt eine Änderung der negativen Ladungsdichte in der Umgebung des Brückenprotons und damit eine Frequenz- bzw. Feldverschiebung der Resonanzstelle, und zwar zu größeren oder kleineren Feldstärken hin. Die Verschiebungen sind von der gleichen Größenordnung wie die „chemical shifts“, die bei der Resonanzabsorption verschiedener XH-Moleküle beobachtet werden. Bei Äthanol z. B. liegt die Resonanzstelle der Monomeren (gasförmig, 195 °C) bei größerer, die der Multimeren (reine Flüssigkeit, -114 °C) bei kleinerer Feldstärke als die beiden Resonanzstellen der CH_2 - und der CH_3 -Gruppe.

An Lösungen von Essigsäure wird eine starke Abhängigkeit der Verschiebung von der Konzentration, also vom Assoziationszustand beobachtet. In Mischungen von Chloroform mit verschiedenen Protonen-Acceptoren hängt die Größe der Verschiebung von der Acceptorstärke ab. Die Protonenresonanzmethode gibt viele Möglichkeiten für die Untersuchung von H-Brücken.

J. A. POPPLE, Cambridge/England: *Die Deutung der Verschiebungen der kernmagnetischen Resonanz in H-Brücken.*

Durch die Ausbildung einer H-Brücke ändert sich die Elektronenstruktur der XH-Bindung und damit die abschirmende Ladung in der Umgebung des Protons. Ferner tritt eine direkte Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Protons und demjenigen der Elektronen des Atoms Y ein.

C. REID, Vancouver: *Eine Kernresonanz-Untersuchung über die H-Brückenbindung.*

Der Einfluß der Temperatur und des Molekelpumpes (sterische Hinderung) auf den Assoziationsgrad von Alkoholen und Phenolen in verdünnten Lösungen wird untersucht. Mit dieser Methode ist es möglich, die Signale der Dimeren von denen der Multimeren zu trennen und zuzuordnen.

Elektronenspektren

F. LIPPERT, Stuttgart: *Der Einfluß von H-Brücken auf Elektronenspektren.*

H-Brücken können die Lage, die Form und die Intensität von Absorptions- und Fluoreszenzbanden beeinflussen. Eine Bande wird blauverschoben, wenn die Energie des Grundzustandes durch die H-Brückenbildung stärker erniedrigt wird als die Energie des Anregungszustandes. Das ist bei den $n \rightarrow \pi^*$ Absorptionsbanden der Fall. Andernfalls tritt Rotverschiebung auf, wie z. B. bei der $\pi \rightarrow \pi^*$ Absorptionsbande 1L_b von 2-Naphthol bei der Assoziation mit Triäthylamin. Die stärkere Erniedrigung des Anregungszustandes beruht hier auf der Zunahme des Anteils der dipolaren Resonanzstruktur $R-O-H-\overset{\oplus}{N}R'$, an der Elektronenstruktur des Assoziates $R-O-H \dots NR'$. Daher ist 2-Naphthol im Anregungszustand auch ein stärkerer Protonendonator als im Grundzustand und assoziert im Anregungszustand stärker. Solche Verschiebungen des Assoziationsgleichgewichtes beim Übergang zwischen verschiedenen Elektronenzuständen lassen sich aus absorptions- und fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen bestimmen. In welchem Maße das Gleichgewicht des Anregungszustandes in assoziierenden Flüssigkeiten während der kurzen Lebensdauer dieses Zustandes tatsächlich erreicht wird, hängt u. a. von den Relaxationszeiten und damit stark von der Temperatur ab.

A. BURAWOY, Manchester: *Der Einfluß der H-Brückenbildung auf die Elektronenspektren von phenolischen Substanzen.*

Beim Übergang von n-Hexan zu Äthanol als Lösungsmittel werden die $n \rightarrow \pi^*$ -Banden von Phenol-Derivaten ohne innere Wasserstoffbrücke blauverschoben, während die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden