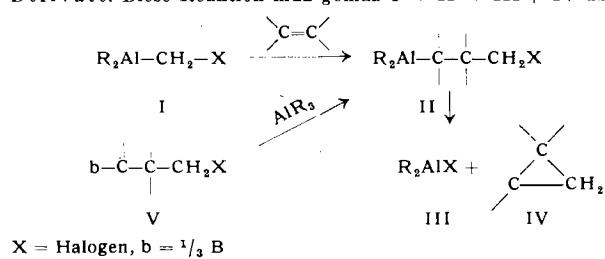


ersetzen sich die Stoffe unter Entwicklung von Äthylen und etwas Cyclopropan. Die Alkoholyse unterhalb -10°C liefert neben Äthan die entsprechenden Methylhalogenide.

Die Verbindungen I geben mit Olefinen unter gleichzeitiger Rückbildung von Dialkyl-aluminiumhalogeniden Cyclopropan-Derivate. Diese Reaktion muß gemäß $I \rightarrow II \rightarrow III + IV$ über



X = Halogen, b = $\frac{1}{3}$ B

ein wenig beständiges Additionsprodukt, ein 1-Dialkylaluminium-3-halogen-propan (II), nicht über ein freies Methylen („Carben“) verlaufen. Hierfür gibt es folgende Argumente:

1. Die Reaktion tritt schon weit unterhalb der Temperatur der spontanen Zersetzung von I ein.
 2. Sie liefert aus Cyclohexen ausschließlich Norcaran in hoher Ausbeute und nicht daneben auch noch Methylcyclohexene, wie sie bei der Photolyse¹⁾ von Diazomethan in Cyclohexen in erheblichen Mengen entstehen.
 3. Die dem Zwischenprodukt (II) analogen 1-Dialkylbor-3-halogen-propane (V) lassen sich auf anderem Wege herstellen²⁾. Versucht man, sie durch Zusatz von Aluminiumtrialkyl über den spontanen Alkylaustausch an Bor und Aluminium³⁾ in 1-Dialkyl-aluminium-halogen-propan überzuführen, so bilden sich sofort Cyclopropane.

Läßt man (in Abwesenheit von Äther, der die Reaktion in andere Richtung lenkt) Diazomethan in Gegenwart eines löslichen Alkyl-aluminiumhalogenids direkt auf Olefine einwirken, so entstehen in kürzester Zeit Cyclopropane (aus Cyclohexen Norecaran, $K_{p,760} = 116^{\circ}\text{C}$, $n_D^{25} = 1,4550$ in 83 % Ausb.). Das Aluminiumhalogenid hat dann nur noch den Charakter eines Katalysators. Würde man nur dies wissen, so würde man den Vorgang unzweifelhaft als eine der vielen in den letzten Jahren beschriebenen Carben-Reaktionen deuten.

Aus diesen Beobachtungen folgt auch, daß *L. Al'mashi* und Mitarbeiter⁴⁾ schwerlich die ätherfreien Verbindungen $\text{Al}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ bzw. $\text{Al}(\text{CH}_2\text{Br})_3$ als Produkt der Reaktion zwischen Aluminiumhalogeniden mit Diazomethan in Äther in Händen gehabt haben dürften. Die von ihnen beschriebenen Stoffe sind vermutlich die Diathylätherate des Aluminiumchlorids und Aluminiumbromids gewesen, worauf auch die Schmelzpunkte hinweisen.

Eingegangen am 5. Januar 1961 [Z 38]

¹⁾ W. von E. Doering, R. G. Buttery, R. G. Laughlin u. N. Chandhuri, J. Amer. chem. Soc. 78, 3224 [1956]. — ²⁾ R. Köster u. P. Binger, unveröffentl. — ³⁾ R. Köster u. G. Bruno, Liebigs Ann. Chem. 629, 89 [1960]. — ⁴⁾ L. Al'mashi, I. Fel'meri u. A. Gants, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 118, 175 [1958].

Eine cyclische Diazoverbindung

Von den Herren Dr. *Ernst Schmitz* und Dipl.-Chem. *R. Oehme* (Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin-Ost) hat die Redaktion am 11. November 1960 eine Zuschrift mit dem Titel „Eine cyclische Diazoverbindung“ erhalten. Deren entscheidender Befund stimmt mit der vorläufigen Mitteilung von *S. R. Paulsen*, Essen-Kray: „3,3-Dialkyl-diazacyclopopen-(1)“ (Angew. Chem. 72, 781 [1960]) im Heft vom 7. November 1960 überein. *E. Schmitz* und *R. Oehme* konnte bei der ohnehin verspäteten Auslieferung der „Angewandten Chemie“ in der DDR die *Paulsensche* Zuschrift nicht bekannt sein, so daß eine Duplizität der Entdeckung vorliegt.

Angewandte Chemie, Redaktion.

Berichtsausgabe

In der Zuschrift „Gasförmige Rutheniumoxyde bei hoher Temperatur“ von Prof. Dr. Harald Schäfer, Dipl.-Chem. W. Gerhardt und Dipl.-Chem. A. Tebben, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster/Westf., Angew. Chem. 73, 27 [1961], muß es auf Seite 27, rechte Spalte, Zeile 7 von oben „ RuO_3 “ anstelle von „ RuO^{a} “ heißen. Der fragliche Satz muß also lauten: „Bei weiterer Temperaturerhöhung (oder Herabsetzung von P_O_5) herrscht schließlich RuO_3 vor.“ [Z 13a]

Versammlungsberichte

Verband Deutscher Physikalischer Gesellschaften

17. bis 21. Oktober 1960 in Wiesbaden

Aus den Vorträgen:

H. MAIER-LEIBNITZ, München: Kernresonanzfluoreszenz.

Diese Erscheinung wurde 1927 von *W. Kuhn* vorhergesagt, nachdem *L. Meitner* 1925 geklärt hatte, daß die γ -Strahlung radioaktiver Substanzen das Ergebnis von Übergängen zwischen Energiezuständen der beim Zerfall entstehenden Kerne ist. Wenn einer der Zustände der Grundzustand eines in merklicher Menge vorkommenden Atomkernes ist, muß Resonanzfluoreszenz möglich sein, d. h. durch Einstrahlung von Licht wird der angeregte Zustand erreicht und Quantenemission angeregt. Für die Beschreibung eines solchen Vorgangs gelten die von der Lichtoptik her bekannten Gesetze, und man benötigt nur ein Minimum an Information über den strahlenden Atomkern. Die Umkehrung des Prozesses, die Absorption eines Quants im Grundzustand, führt dann zwangsläufig durch Betrachtung eines thermodynamischen Gleichgewichts zu einem Wirkungsquerschnitt für Resonanzabsorption.

Im wesentlichen bestimmt für diese Vorgänge sind die mittlere Lebensdauer eines angeregten Kernzustandes, der Energieabstand Grundzustand-angeregter Zustand und die Halbwertsbreite eines solchen Kernzustandes. Resonanzfluoreszenz und Resonanzabsorption ließen sich jedoch nicht beobachten, weil — wie in den 30er Jahren ja nicht bekannt war — die Lebensdauern von Kernzuständen ungewöhnlich lang sind und damit bei der Kernresonanzfluoreszenz ein Effekt entscheidend wird, der bei Atomen nicht beachtet werden muß: nämlich der Energieverlust des Quants durch den Rückstoß, den es bei seiner Emission dem Kern mitteilt, hinzu kommt dann als Folge der *Doppler-Effekt* durch die Geschwindigkeitskomponente des Atomkernes in Bewegungsrichtung. Rückstoß und *Doppler-Effekt* verursachen eine Verschiebung der Absorptionslinie nach höheren Energien und eine vierfache Vergrößerung der natürlichen Linienbreite.

Ein Effekt ist trotzdem beobachtbar, wenn es gelingt, die dem emittierten Quant verlorengegangene Energie zu kompensieren: u. a. durch künstlichen *Doppler-Effekt* zwischen Strahler und Resonanzstreuer, Ausnutzung des Rückstoßes vorhergehender Kernprozesse wie β -Zerfall, γ -Strahlung höherer Energie und Protoneneinfang.

Bei der Verwendung von Festkörpern als Strahler und Absorber tritt ein von Mössbauer gefundener Effekt auf, der gestaltet, daß neben dem Doppler-verbreiterten Anteil sowohl in Emission, als auch in Absorption eine unverschobene Linie mit natürlicher Linienbreite gefunden wird. Sie wird als Mössbauer-Linie bezeichnet und stellt den Fall dar, daß die Schwingungsenergie des Gitters sowohl bei Absorption als auch bei Emission unverändert bleibt und der Rückstoßimpuls nicht vom einzelnen Kern, sondern vom ganzen Kristall aufgenommen wird. Führt man einen künstlichen Doppler-Effekt durch Bewegen des Absorbers (einige cm sec^{-1}) ein, so werden Strahler und Absorber verstimmt und der Resonanzeffekt beseitigt (Mössbauer).

Die Arbeiten zum Mössbauer-Effekt haben inzwischen einen großen Umfang angenommen. Als besonders nützliche Substanz erwies sich dabei ^{57}Fe , das optimale Eigenschaften in Bezug auf Quantenenergie, Lebensdauer des angeregten Zustandes, Linienbreite usw. besitzt. Es ist damit Pound und Rebka gelungen, im Laboratorium zum ersten Mal einwandfrei die Änderung der Quantenenergie im Schwerefeld zu messen. Auf einem Weg von 30 m aufwärts vergrößert sich die Wellenlänge um den Faktor $1 + (5.13 \pm 0.51) \cdot 10^{-15}$. Weiter gelang es zum erstenmal Hyperfeinstrukturaufspaltung bei γ -Linien zu beobachten, die auf die verschiedenen Einstellmöglichkeiten des Kerns im magnetischen oder elektrischen Feld seiner Hülle zurückzuführen ist. Solche Aufspaltungsmessungen sind zusammen mit der Methode der paramagnetischen Resonanz von Interesse für die Kenntnis der Felder in Festkörpern.