

sechs Frequenzen im NaCl-Gebiet und drei im KBr-Gebiet. Acht dieser Schwingungen konnten im IR-Spektrum identifiziert werden. Die Abweichungen von der Rechnung betrugen maximal 50 cm^{-1} . Im NaCl-Gebiet findet eine starke Kopplung mit Deformationsschwingungen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen statt. Bei Berücksichtigung der Skelettschwingungen lassen sich alle Absorptionsbanden zwischen 650 und 1500 cm^{-1} verstehen. Von den 29 im Spektrometerbereich liegenden Frequenzen konnten vier im Spektrum nicht identifiziert werden. [VB 402]

GDCh-Ortsverband Aachen

am 9. Dezember 1960

C. G. CANNON, Pontypool (England): *Molekulare Konfigurationen von Polyamiden*.

Vortr. berichtete über die IR-Spektren von Polyamiden¹⁾. Die Analyse der durch Wasserstoff-Deuterium-Austausch in schwerem Wasser hervorgerufenen Effekte gestattet es, die Frequenzunterschiede der OCN-Schwingungen in Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polyamiden und Polyoxalamiden zu erklären. Die π -p-Konjugation zwischen der C=O-Gruppe und dem einsamen Elektronenpaar des Stickstoffs ist am wenigsten in der Urethan-Gruppierung ausgeprägt, nimmt bei der Harnstoff-Gruppierung eine Mittelstellung ein und ist am stärksten ausgeprägt bei der Oxalamid-Gruppierung. Die Amid-Frequenzen sind in amorphen und kristallinen Polymeren gleich, d. h. die Umgebung (d. h. die Assoziation) der Amidgruppe ist unabhängig von der Konfiguration der Molekülkette. Dagegen hängt die Feinstruktur der $-\text{CH}_2-$ -Frequenzen vom Ordnungsgrad ab. In den kristallinen Bereichen sind die Kohlenwasserstoff-Segmente eben und in „doppelt-geradzähligen“ Polymeren mit der Amidgruppe ungefähr koplanar. In „geradzähligen-ungeradzähligen“ oder „doppelt-ungeradzähligen“ Polymeren werden die Kohlenwasserstoff-Segmente aus der Ebene herausgedreht, so daß eine vollständige Assoziation der Amidgruppen durch eine Kontraktion der c-Achse zustande kommt²⁾.

In den ungeordneten Bereichen aller Polymeren sind die Kohlenwasserstoff-Segmente nicht eben und vermutlich durch Drehungen um die C—C-Bindungen statistisch ungeordnet. Trotzdem bleiben die Amidgruppen stark assoziiert. Die Wechselwirkung zwischen den Amidgruppen bestimmt somit die Packung und Konfiguration der Moleküle im geordneten wie im ungeordneten Zustand. Der relative Beitrag (a) der Dipol-Dipol-Wechselwirkungskräfte zwischen den polaren OCN-Gruppen und (b) der $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindungen konnte durch die Berechnung des Beitrags der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zur Gitterenergie der kristallinen Bezirke abgeschätzt werden³⁾. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

| Polymer | Dipolenergie (μ = Dipolmoment) $\cdot 10^{-24}$ |
|--|---|
| Nylon-6,6, vollständ. Gitter | $-0,0434\ \mu^2\text{ erg/Dipol} \equiv 9,3\text{ kcal/Mol}$ für $\mu = 3,9\text{ Debye}$ |
| einzelne ab- oder ac-Schicht | $-0,0417\ \mu^2\text{ erg/Dipol}$ (95 % d. Gesamtenergie) |
| a-Achse | $-0,0405\ \mu^2\text{ erg/Dipol}$ (90 % d. Gesamtgitters) |
| Nylon-6, einzelne Schicht | Parallele Ketten: $-0,046\ \mu^2\text{ erg/Dipol}$ antiparallele Ketten: $-0,041\text{ erg/Dipol}$ |
| Tetradecanamid (einzelne Schicht) | $-0,035\ \mu^2\text{ erg/Dipol}$ |
| Poly-L-Alanin einzelne α -Helix einzelne β -Schicht | $-0,0162\ \mu^2\text{ erg/Dipol}$ parallele Ketten: $-0,0510\ \mu^2\text{ erg/Dipol}$ antiparallele Ketten: $-0,0515\ \mu^2\text{ erg/Dipol}$ |

Tabelle 1. Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie an der Gitterenergie von Polyamiden

Im Nylon-6,6 kommen 90 % der gesamten Dipolenergie der Wechselwirkung in Richtung der a-Achse zu, d. h. der kolinearen Anordnung der Dipole. Die Dipol-Wechselwirkung trägt nur wenig zum Zusammenhalt derjenigen Ebenen bei, in denen die OCN-Ebenen liegen ((010) im Nylon-6,6). Dieser Zusammenhalt wird durch Dispersionskräfte zwischen den Ketten bewirkt.

Im Nylon-6 besteht kein wesentlicher Unterschied der Dipolenergien zwischen der parallelen und der antiparallelen Anordnung der Ketten. Die Bevorzugung der antiparallelen Kristallstruktur dürfte mit einer gefalteten Konfiguration der einzelnen Moleküle zusammenhängen (wie es bei Einkristallen des Polymeren beobachtet wurde). Die Unterschiede zwischen den Dipolenergien der α -

Helix und der β -Schicht des Polypeptids läßt vermuten, daß die Anordnung in einer α -Helix einen wesentlich größeren Beitrag der $\text{NH}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindung zuläßt als die β -Form, da $\alpha \rightarrow \beta$ -Übergänge relativ leicht eintreten. [VB 406]

GDCh-Ortsverband Bonn

am 22. November 1960

R. D. PEACOCK, Birmingham: *Einige Fluor-Verbindungen der Übergangselemente¹⁾*.

Reduziert man Molybdänhexafluorid mit Kaliumjodid in flüssigem Schwefeldioxyd, so erhält man zunächst den kürzlich entdeckten Komplex des fünfwertigen Molybdäns, KMoF_6 ²⁾. Anschließend entstehen nacheinander die Hexafluoro-Komplexe des vierwertigen und des dreiwertigen Molybdäns, K_2MoF_6 und K_3MoF_6 ³⁾. K_2MoF_6 besitzt offenbar die gleiche Struktur wie K_2ReF_6 . Der dreiwertige Komplex K_3MoF_6 entsteht auch durch Einwirkung von geschmolzenem KHF_2 auf MoBr_3 ⁴⁾; seine Elementarzelle ist kubisch; $a_0 = 8,78\text{ Å}$.

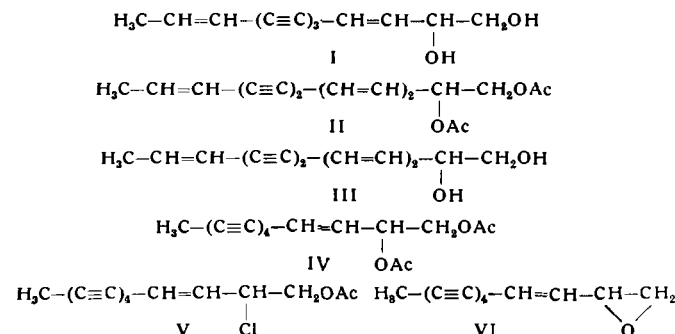
Eine vorläufige Röntgenstrukturanalyse an festem MoF_5 ergab, daß im festen Zustand ein tetrameres Mo_4F_{20} vorliegt. Die vier Molybdänatome befinden sich in den Ecken eines nahezu quadratischen Rhombus; sie sind über Fluor-Brücken verbunden, die in der gleichen Ebene liegen⁵⁾. Drei Metall-Fluor-Abstände von 1,7, 1,8 und 2,0 Å lassen sich erkennen, wobei der größte Abstand den brückenbildenden Fluoratomen zukommt. [VB 405]

GDCh-Ortsverband Ludwigshafen-Mannheim

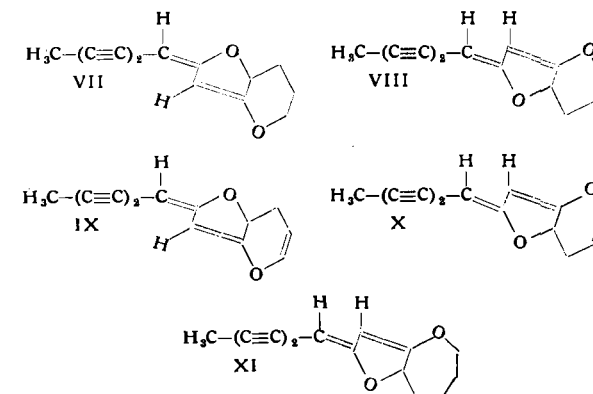
am 30. November 1960

F. BOHLMANN, Berlin-Charlottenburg: *Polyacetylen-Verbindungen*.

Aus der Naturstoffklasse der Polyine sind bereits über 100 Verbindungen bekannt. Es wurden die Strukturen weiterer Polyine aus *Centaurea ruthenica* Lamb. angegeben. Neben I bis III wurden neue Tetraine (IV bis VI) isoliert.



Aus dem *Tribus Anthemideae* L. sind eine Reihe von Pflanzen untersucht worden, die eine neue Klasse von optisch aktiven Polyinen ergeben haben, für die die Strukturen wahrscheinlich gemacht wurden. Aus *Matricaria chamomilla* L. — der Kamille — erhält man die cis-trans-isomeren Verbindungen VII und VIII,



¹⁾ Am 23. November 1960 auch in Münster vorgetragen.

²⁾ G. B. Hargreaves u. R. D. Peacock, J. chem. Soc. [London] 1957, 4212.

³⁾ A. J. Edwards u. R. D. Peacock, unveröffentl.

⁴⁾ R. D. Peacock u. A. Said, unveröffentl.

⁵⁾ A. J. Edwards, R. D. Peacock u. R. W. H. Small, unveröffentl.

¹⁾ C. G. Cannon, Spectrochim. Acta 16, 302 [1960].

²⁾ Vgl. Y. Kinoshita, Makromolekulare Chem. 33, 1, 21 [1959].

³⁾ C. G. Cannon, Discuss. Faraday Soc. 25, 59 [1958]; R. G. C. Arridge u. C. G. Cannon, unveröffentl.