

Ein Symposium zum Thema „Anwendung physikalischer Methoden auf chemische Probleme“ fand am 23. Februar 1963 in Basel statt.

Aus den Vorträgen:

Anwendungen des Zirkulardichroismus in der organischen Chemie

G. Ourisson, Straßburg

Zwischen Rotationsvermögen und Zirkulardichroismus bestehen Zusammenhänge [1]. Viele Chromophore rufen in einer geeigneten asymmetrischen Nachbarschaft Zirkulardichroismus hervor. Dies wurde an Beispielen von ungesättigten Nitroverbindungen, homoannularen Dienen, ungesättigten Säuren, vor allem aber an gesättigten und ungesättigten Ketonen demonstriert.

Die Methode [2] läßt sich auf strukturanalytische Fragen (z.B. Erkennung der Anwesenheit einer Ketogruppe) und stereochemische Fragen anwenden. Die Oktantenregel, die für die Interpretation der Ergebnisse von Rotationsdispersionsmessungen entwickelt wurde, läßt sich ohne weiteres auf den Zirkulardichroismus übertragen. Die Konformation des Ringes A von Triterpenen, der als ein stark deformierter Sessel vorliegt, wurde durch den Zirkulardichroismus (wohl aber auch durch andere physikalische Methoden) aufgeklärt.

Lichtabsorption und damit verbundene Änderungen von Moleküleigenschaften

H. Labhart, Basel

Bei der Lichtabsorption verweilen die Moleküle mindestens 10^{-8} sec im angeregten Zustand und müssen daher als eigentliche Zwischenprodukte angesehen werden.

Energien, Ladungsverteilung und Dipolmoment im angeregten Zustand wurden durch SCF MO-Rechnungen nach *Pariser* und *Parr* mit Hilfe eines Computers (IBM 7090, IBM 1620) ermittelt. Experimentell [3] konnten das Dipolmoment im angeregten Zustand sowie die Polarisierung der Übergänge aus der Bandenverschiebung und dem Dichroismus in einem starken elektrischen Feld (10^5 Volt/cm) bestimmt werden. Bei den Beispielen (Nitrobenzol und Benzaldehyd) stimmten die berechneten mit den experimentellen Werten befriedigend überein. Es besteht eine Korrelation zwischen chemischen Reaktivitäten und Ladungsdichte (Photoreaktivitäten).

Die erwähnte experimentelle Methode stellt eine nützliche Ergänzung bestehender Methoden zur Erfassung der Elektronenspektren organischer Moleküle dar.

[1] Arbeiten der Basler Schule: vgl. *W. Kuhn*; Arbeiten der UCLA-Forschungsgruppe: *L. Velluz* u. *M. Legrand*, *Angew. Chem.* 73, 603 (1961).

[2] Messungen mit dem registrierenden Gerät der Firma Jouan.

[3] *H. Labhart*, *Chimia* 15, 20 (1961).

Beobachtung der räumlichen Struktur großer Moleküle im Elektronenmikroskop

M. Thürkauf, Basel

Die räumliche Struktur von großen, fadenförmigen Molekülen, welchen in Lösung eine Knäuelgestalt zugeordnet wird, wurde abgebildet. Zur Herstellung der Präparate wurde eine Hochvakuumapparatur entwickelt, in welcher die auf eine elektronenmikroskopische Trägerfolie aufgesprühte Lösung gefriergetrocknet und anschließend bei -170°C mit Metaldampf beschattet wurde. Zwischen dem Gefriertrocknungs- und Bedampfungsprozeß wurde das Hochvakuum nicht unterbrochen. Die Gefriertrocknung verhindert ein Zusammendrücken der räumlichen Knäuel durch die Oberflächenspannung des Lösungsmittels während des Verdampfungsvorganges.

Trotz einer Dampfquellentemperatur von ca. 1400°C konnte während des Bedampfungsvorganges am Ort des Präparates eine Strahlungstemperatur von -170°C aufrecht erhalten werden. Sie wurde mit einem gegen Wärmeleitung hochisolierten schwarzen Thermolement gemessen. Die tiefe Temperatur wurde durch Wassenebel-Präparate bestätigt, auf welchen die Schatten von gefrorenen Nebeltröpfchen mit Durchmessern hinunter bis ca. 100 \AA sichtbar waren.

Gegenwärtig wird versucht, die Gestalt von Desoxyribonucleinsäure-Molekülen in einer Pufferlösung abzubilden. Die Präparate werden nach dem Gefriertrocknen mit Platin und Kohle bedampft. Es konnten elektronenmikroskopische Bilder erhalten werden, auf welchen räumlich geknäuelte, mit Pt-C umhüllte Fäden vom erwarteten Durchmesser deutlich sichtbar sind. Wahrscheinlich handelt es sich noch nicht um einzelne DNA-Moleküle, sondern um gelartige Zusammenschlüsse von mehreren Molekülen, bei welchen aber die einzelnen, räumlich geknäuelten Fäden abgebildet werden können.

Lösung organisch-chemischer Probleme durch Kernresonanz-Spektroskopie

W. von Philipsborn, Zürich

Es wurden neue Anwendungen der Kernresonanz-Spektroskopie zur Lösung von Tautomerie-Problemen, zur Aufklärung eines Reaktionsmechanismus mit Hilfe von Deuterium-Substitution und die Bedeutung der Proton-Proton Spinentkoppelung zur Analyse von komplizierten Spektren behandelt.

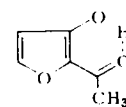
Derivate des β -Hydroxyfurans (1) liegen zu über 99 % in der Δ^2 -Furenidon-(4)-Form (2) vor. Als einzige bisher bekannte Ausnahme liegt 2-Acetyl-3-hydroxyfuran (Isomaltol) ausschließlich in der durch eine starke, im NMR-Spektrum nachweisbare Wasserstoffbrücke stabilisierten Enolform (3) vor.



(1)

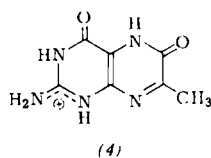


(2)



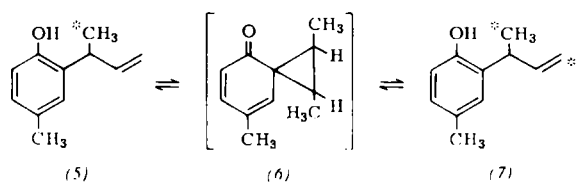
(3)

Für 7-Methylxanthopterin wird in CF_3COOH die mono-protonierte Lactamstruktur (4) bewiesen. Das Spektrum zeigt vier separierte Absorptionen von fünf (1×2 und 3×1) an Stickstoff gebundenen Protonen.



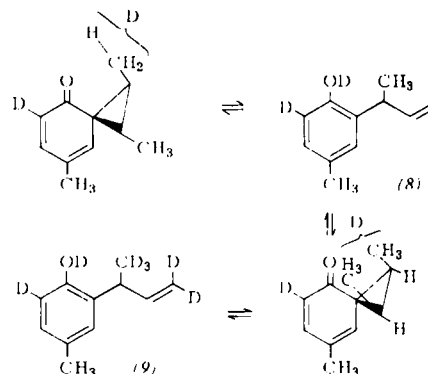
Für den roten Schmetterlings-Farbstoff Erythropterin wird für die C-3-Seitenkette $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{COOH}$ an Stelle der bisher postulierten Enolstruktur $-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{COOH}$ die Enonstruktur $=\text{CH}-\text{CO}-\text{COOH}$ abgeleitet, wodurch das für Pteridine ungewöhnliche UV-Spektrum des Naturstoffs eine zwanglose Erklärung findet.

Die unter dem Namen „anomale Claisenumlagerung“ bekannte thermische Umlagerung von 2-(α -Methyl[^{14}C]-allyl)-4-methyl-phenol (5) zu dem zweifach markierten Phenol (7) geht über das von Marvell als Zwischenprodukt postulierte Spirodienon (6).

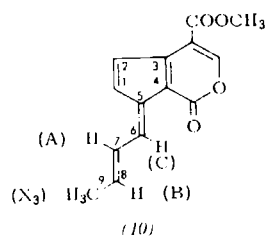


Die Umlagerung des mit Deuterium markierten Phenols (8) in D_2O führt zu einem Phenol (9), dessen Protonen- und Deuteronenresonanz-Spektren zeigen, daß Deuterium im Einklang mit dem vorgeschlagenen Mechanismus nur in die CH_3 - und $=\text{CH}_2$ -Gruppe der Seitenkette eingeführt wird. Die quantitative Auswertung durch elektronische Integration ergibt ferner ein 2:1-Verhältnis für das Ausmaß die Deuterierung in der CH_3 - und der $=\text{CH}_2$ -Gruppe. Dieser

Befund beweist den intramolekularen Verlauf der Umlagerung, da eine Protonenübertragung nur von der cis-ständigen Methylgruppe auf die Carbonylgruppe möglich erscheint.



Die Konfiguration der Seitenkette des Fulvoplumierins (10) läßt sich aus seinem Protonenresonanz-Spektrum unter Verwendung der Spin-Spin Entkoppelungs-Methode eindeutig bestimmen. Die Entkoppelung der Methylgruppe in dem vorliegenden ABCX_3 -System vereinfacht dieses zu einem ABC - ($\approx \text{ABX}$)-System, aus welchem auf Grund von $J_{\text{AB}} = 13,9 \pm 0,7$ Hz die trans-Konfiguration der 7.8-Doppelbindung folgt.



Die Konfiguration der 5.6-Doppelbindung läßt sich u.a. aus der Resonanzposition (7,87 ppm von TMS) des Protons an C-6 ableiten. [VB 695]

II. Dresdner Symposium für organische und nichtsilicatische Siliciumchemie

Dresden, 26. bis 30. März 1963

Am II. Symposium für organische Siliciumchemie nahmen etwa 400 Wissenschaftler aus den Ostblockstaaten, aus USA, Jugoslawien, Österreich und der Bundesrepublik teil. Es wurden insgesamt 58 Vorträge, zumeist Kurzvorträge, aus den verschiedensten Gebieten der organischen Siliciumchemie gehalten.

„Direkte Synthese“

Bei einer systematischen Untersuchung der „Direkten Synthese“ der wichtigsten CH_3 -, C_2H_5 - und C_6H_5 -Chlorsilane verfolgte V. Bazant, Prag, den Einfluß von Fremdstoffen im technischen Silicium. Kleine Mengen Aluminium wirken, wie auch R. Müller, Radebeul, gefunden hat, durch die Beschleunigung der Reaktion günstig, während die meisten anderen Beimengungen die Ausbeuten an $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ herabsetzen. Aus kinetischen Untersuchungen im statischen und dynamischen System werden Geschwindigkeitsgleichungen abgeleitet. Aus diesen Ergebnissen und dem Studium des Zusatzes von Chlor oder HCl , der bei CH_3 -Verbindungen ausbeuteerhöhend wirkt, bei C_2H_5 -Verbindungen aber ohne

Einfluß ist, wird ein neuer Mechanismus für die „Direkte Synthese“ vorgeschlagen. Sie verläuft demnach im wesentlichen in einer chemisorbierten Schicht.

Die bei der „Direkten Synthese“ aus Si und CH_3Cl anfallenden, höhersiedenden Produkte (70 – 200°C) wurden von J. Cermak, Rybitvi, gaschromatographisch untersucht und getrennt. Dabei wurden neben CH_3 -Verbindungen gemischte CH_3 -, C_2H_5 - und C_3H_7 -Verbindungen und sauerstoffhaltige Produkte isoliert. D. Šnobl, Rybitvi, konnte metastabile Si-Cu-Legierungen herstellen, deren Aktivität durch Beimengungen weniger erniedrigt wird als die gewöhnlicher Legierungen.

Die Produkte der „Direkten Synthese“ wurden von H. Rotzsche, Radebeul, mit Hilfe spezieller Säulenfüllungen gaschromatographisch getrennt. R. Müller, Radebeul, setzte in die „Direkte Synthese“ Tris-trichlorsilyl-chlormethan ein und verglich die Reaktionsprodukte mit denen aus CCl_4 . Die Umsetzung von Fe-Si-Cu-Gemischen mit Cl-F-Äthylenen und -Äthanen liefern oberhalb 450°C verschiedene halogenierte Kohlenwasserstoffe, sowie Cl- und F-haltige Silane, während fluororganische Si-Verbindungen nicht gefunden wurden.