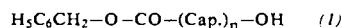


stoff) zum Bis-dinitrophenyl-Derivat umgesetzt. Beim thermischen Abbau von Nylon 6-Oligomeren werden die Aminogruppen schnell, die Carbonylgruppen langsamer angegriffen. Bei der Hitzefixierung von Polyamid-Geweben werden bekanntlich die Röntgenlangperioden aufgeweitet. Derselbe Effekt tritt beim Erhitzen der Oligomeren oberhalb einer bestimmten Molekülgröße auf. Oligomere des Nylon 6-Typs



mit  $n = 2-7$  haben Langperioden zwischen 43 und 71 Å, die beim Erhitzen auf 10 °C unter dem Schmelzpunkt nicht verändert werden. Es handelt sich also um normale Basisreflexe der Molekülgitter. Die Langperioden höherer Oligomeren mit  $n = 9-12$  liegen zwischen 54 und 71 Å. Sie hängen nicht mehr von der Moleküllänge ab und wachsen beim Tempern und beim Quellen in 5% Phenollösung. Sie verhalten sich demnach genau wie die *Heß*- und *Kießig*-Reflexe der synthetischen Fasern. Oligomere, welche derartige Reflexe

liefern, sollen nach Vorschlag des Referenten als „Pleionomere“ bezeichnet werden. Die von *Keller* 1957 an Polyäthylen-Einkristallen entdeckte Kettenüberschaltung erklärt die Tatsache, daß die Langperioden der Pleionomeren kürzer

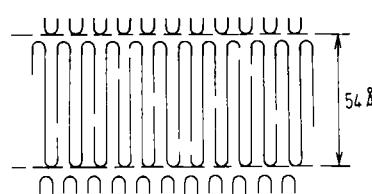


Abb. 1. Modell für die Kettenfaltung von (I) mit  $n=9$ .

sind als berechnet. Bei (I) mit  $n = 9$ , aus Äthanol umkristallisiert, wurde eine Langperiode von 54 Å gemessen (berechnet 89 Å). Abbildung 1 zeigt, daß die überfaltete Kette nicht durchlaufend, sondern unterbrochen ist. [VB 705]

## Symposion über magnetische Kernresonanz und Elektronenresonanz

Das Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg und das Chemische Institut der Universität Tübingen veranstalteten am 23. April 1963, mit Unterstützung des Wirtschaftsministeriums von Baden-Württemberg, ein Symposion über magnetische Kernresonanz (NMR) und Elektronenresonanz (EPR) im Chemischen Institut der Universität Tübingen. Die wissenschaftliche Leitung hatten Prof. *R. Mecke* und Prof. *Eugen Müller*.

*K. Scheffler*, Tübingen, behandelte die Grundlagen der Kern- und Elektronenresonanz. U. a. wurde auf die Wechselwirkung des magnetischen Teilchens mit seiner Umgebung eingegangen, die bei der Kernresonanz zum Auftreten der chemischen Verschiebung führt. Die aus der Spin-Spin-Kopplung resultierende Hyperfeinstruktur von Kern- und Elektronenresonanzspektren wurde behandelt und auf die neueren Methoden zur Deutung und Untersuchung komplizierter NMR-Spektren durch den Mechanismus der Spin-Spin-Entkopplung hingewiesen.

*H. Suhr*, Tübingen, ging auf die Möglichkeiten der quantitativen Analyse durch NMR und auf die Anwendungen in Wissenschaft und Industrie ein. Es wurde u. a. gezeigt, wie sich mit wechselndem Verhältnis von Kupplungskonstante zu chemischer Verschiebung das Aussehen der Spektren ändert. Die Ursachen der chemischen Verschiebung, Beziehungen zur Elektronegativität, Additivität von Substituenteneffekten und der Einfluß aromatischer Ringe wurden behandelt.

*K. H. Haussler*, Ispra, wies insbesondere auf die Bedeutung der Hyperfeinstruktur, als den wichtigsten Parameter der EPR-Spektren hin. Zur Erzielung eines Maximums an Aussagen über das untersuchte Radikalmolekül ist vor allem eine bestmögliche Auflösung der Spektren erforderlich. Der Vortragende ging auf die verschiedenen linienverbreiternden Ursachen und ihre Vermeidung ein. Einer der wichtigsten Punkte ist die völlige Sauerstofffreiheit der untersuchten Radikallösungen. Durch weiteren experimentellen Aufwand (Supernatural-detection zur Vermeidung von Modulationsverbreiterung und Messung bei extrem niedrigen Energien, ca.  $10^{-5}$  Watt, zur Vermeidung von Sättigungserscheinungen) konnten Linienbreiten von 17 mGauß erreicht werden. Eine wesentliche Verbesserung dieser Ergebnisse wird insbesondere wegen der erforderlichen Langzeitkonstanz des Magnetfeldes in Frage gestellt.

*H. B. Stegmann*, Tübingen, berichtete über die Anwendungen der EPR auf Mesomerieprobleme. Während die klassischen Mesomerievorstellungen vielfach dazu benutzt werden, um den Ablauf von Reaktionen theoretisch zu deuten, sich also mit mesomeren Zuständen von Molekülen in „Über-

gangszuständen“ befassen, kann durch die Deutung der EPR-Spektren das Mesomerieproblem an Molekülen im Grundzustand experimentell gelöst werden. Der quantitative Zusammenhang der so zugänglichen Kopplungsparameter mit den positiven und negativen Spindichten an den einzelnen Kohlenstoffatomen wurde erklärt und daraus an Beispielen die Verteilung des freien Elektrons und die statistischen Gewichte der zugehörigen mesomeren Grenzformeln gezeigt. Ebenfalls wurde auf das Problem der Mesomerie des freien Elektrons über Heteroatome (S, Se, P etc.) eingegangen. Durch Analyse der Hyperfeinstruktur von Radikalen, in die Heteroatome eingebaut wurden, konnte in einigen Fällen gezeigt werden, daß eine Mesomerie über das Heteroatom möglich ist. Andere Beispiele wiesen wiederum eindeutig auf das Gegenteil hin, so daß hier noch die endgültige Lösung aussteht.

Die Anwendungsmöglichkeiten der Kernresonanz in der physikalischen Chemie behandelte *H. Dreeskamp*, Stuttgart. Er erörterte Austauschreaktionen und die Schlüsse, die man aus der Lage und der Form der Resonanzlinien ziehen kann. Bei schnellen Platzwechselreaktionen findet man nur einen mittleren Wert für die chemische Verschiebung. Sind die Werte für die verschiedenen Bindungszustände bekannt, so kann man aus der Lage des Resonanzsignals die Gleichgewichtskonzentrationen bestimmen. Dies wurde an den Beispielen der Assoziation und der Wasserstoffbrückenbildung erörtert. Aus dem Zusammenfallen zweier Banden unterschiedlicher Verschiebung oder eines Multipletts kann man auf die Geschwindigkeit der Austauschreaktionen schließen. Abschließend wurden die Ergebnisse der Spin-Echo-Untersuchung von Diffusionsvorgängen erörtert.

Einen Überblick über Kernresonanzuntersuchungen an Festkörpern gab *G. Englert*, Freiburg. Aus der Form der Banden von Einkristallen in Abhängigkeit vom Winkel zum äußeren Magnetfeld lassen sich Protonenabstände und die räumliche Anordnung von Kettenmolekülen bestimmen. Besonders interessant ist die Untersuchung von kristallin-flüssigen Phasen. Die Moleküle orientieren sich in Richtung des Magnetfeldes. Da sie sich in Längsrichtung leicht bewegen können, fallen intermolekulare Wechselwirkungen fort und man erhält scharfe Resonanzlinien. Zwischen den Schichten der kristallin-flüssigen Moleküle können andere Moleküle eingebettet werden, die dann ebenfalls in einem teilweise geordneten Zustand vorliegen. Linienbreiten und Linienzahl erlauben Aussagen über Ordnungszustand, Protonenabstände, Molekülrotationen und die Anisotropie der chemischen Verschiebung bei den Molekülen der kristallin-flüssigen Phase und bei den eingebetteten Molekülen.

Nach einer Besprechung der Bestimmung von Tautomeriegleichgewichten wies *W. Brügel*, Ludwigshafen, auf die ständig wachsende Bedeutung der Konformationsanalyse mit Hilfe der Kernresonanz hin. Die Deutung der Phänomene wurde an Cyclohexan-Derivaten und an Zuckern erläutert. Am Dimethylformamid und einigen Nitroso-Verbindungen wurde die behinderte Rotation um Bindungen gezeigt, die teilweise Doppelbindungscharakter haben. Ferner wurden die Theorie und die experimentellen Ergebnisse der behinderten Rotation um Einfachbindungen besprochen. Der Vortragende behandelte anschließend die Winkelabhängigkeit der Kupplungskonstanten und wies darauf hin, daß die Karpluschen Berechnungen für vizinale, nicht aber für geminale Wasserstoffe mit den experimentellen Befunden in Einklang stehen. *H. Spiesecke*, Ispra, berichtete über  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Spektroskopie und erörterte die Schwierigkeiten, die bei der

<sup>13</sup>C-Messung durch die langen Relaxationszeiten hervorgerufen werden. Der Zusammenhang der chemischen Verschiebung mit der Elektronegativität des Nachbaratoms, Anisotropieeffekte und Lösungsmittelleinflüsse wurden an Beispielen erörtert. Die Untersuchung induktiver Effekte wurde an den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektren substituierter Benzole gezeigt. Die experimentellen Befunde stimmen, besonders für metasubstituierte Verbindungen, nicht immer mit den Hammettschen  $\sigma$ -Konstanten überein. Abschließend erörterte der Vortragende Möglichkeiten zur Verbesserung der Kernresonanzspektrometer und besprach die Anwendung höherer Feldstärken, veränderter Polschuhformen, Verfahren zur Verbesserung der Langzeitkonstanz der Magnete, den Overhauser-Effekt und das CAT-Verfahren (*computer of averaged transitions*).

[VB 702]

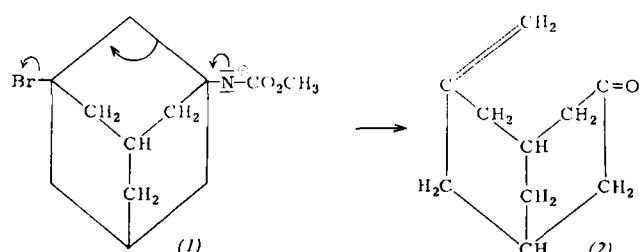
RUNDSCHAU

**Radioaktive Wolken in großer Höhe untersuchten E. Keppler und G. Pfotzer.** Bei Ballonaufstiegen in der zweiten Oktoberhälfte 1962 wurden über dem West-Harz mit Zählrohrgeräten zwischen 16 und 25 km Höhe Werte gemessen, die zum Teil um ein Mehrfaches über den normalen, von der kosmischen Strahlung herrührenden Werten lagen. Daraus wird auf eine zusätzliche Strahlung geschlossen, die in einer oder mehreren, nach der Höhe ziemlich scharf begrenzten Atmosphärenschichten auftritt. Die Ergebnisse werden als Einwirkung radioaktiver Wolken gedeutet, die von den Atombomben-Explosionen bei Nowaja Semlja herrührten. Der höchste Wert wurde am 22. Oktober 1962 gemessen. Die Aktivität in der Wolke wurde auf  $10^{-6}$  Curie/m<sup>3</sup> geschätzt und würde damit noch größer sein als die höchsten der von den Amerikanern in den Jahren 1957 bis 1960 bei ihren umfassenden Untersuchungen in großen Höhen gefundenen Aktivitäten. / Naturwissenschaften 50, 220 (1963) / - Sp. [Rd 5881]

**Das XeF-Radikal** konnte, eingefroren in eine  $\text{XeF}_4$ -Matrix, von *W. E. Falkoner* und *J. R. Morton* beobachtet werden. Ein  $\text{XeF}_4$ -Einkristall wurde bei 77°K mit  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlung bis zu einer Dosis von 5 Megarad bestrahlt. Der Kristall war nach dieser Behandlung blau und zeigte ein paramagnetisches Elektronenresonanzspektrum, das dem Radikal  $\text{XeF}$  zugeordnet werden konnte. / Proc. chem. Soc. (London) 1963, 95 / -Ko. [Rd 570]

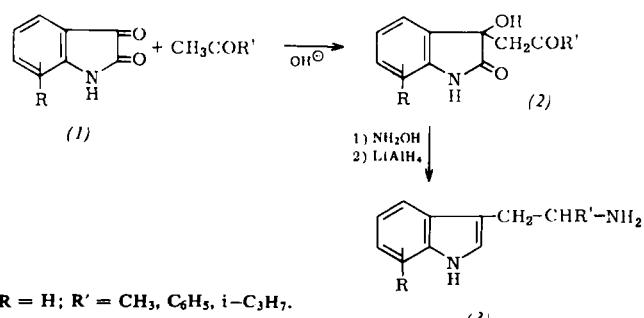
Zwei neue Modifikationen des Siliciums fanden R. H. Wentorf jr. und J. S. Kasper. Setzt man Silicium-Kristalle einem Druck von etwa 160 kbar aus, so sinkt der elektrische Widerstand auf das  $10^{-5}$ - bis  $10^{-6}$ -fache des ursprünglichen Werts und wird mit dem Widerstand von Aluminium vergleichbar. Beim Entspannen steigt der Widerstand langsam wieder um einen Faktor 10 bis 100. Das so behandelte Silicium besteht aus winzigen Kristallen, die zu polykristallinen Stücken vereinigt sind. Ihre Dichte beträgt etwa  $2,55 \text{ g/cm}^3$ . Debye-Scherrer-Aufnahmen ergaben das Vorliegen einer kubisch-raumzentrierten Phase, Raumgruppe wahrscheinlich  $Ia\bar{3}-T_h7$ ,  $a = 6,64 \text{ \AA}$ , 16 Atome pro Elementarzelle, röntg. Dichte  $2,55 \text{ g/cm}^3$ . Jedes Si-Atom ist von vier nächsten Nachbarn umgeben, die ein verzerrtes Tetraeder bilden. Die Si-Si-Abstände sind mit  $2,37$  und  $2,38 \text{ \AA}$  praktisch genau so groß wie in gewöhnlichem Silicium mit Diamant-Struktur. Erhitzt man das dichte Silicium einige Zeit auf  $200$  bis  $600^\circ\text{C}$ , so geht es zum Teil in eine hexagonale Struktur vom Wurtzit-Typ über ( $a = 3,80 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,28 \text{ \AA}$ ). Stücke, die größere Mengen wurtzit-artiges Silicium enthalten, zeigten die gleiche Dichte ( $2,33 \text{ g/cm}^3$ ) wie gewöhnliches Silicium sowie einen hohen elektrischen Widerstand. / Science (Washington) 139, 338 (1963) / -Ko. [Rd 550]

**Über eine Fragmentierung in der Adamantan-Reihe berichten H. Stetter und P. Tacke.** N-[3-Brom-adamantyl-(1)]-methylurethan (1) wurde durch Hofmann-Abbau aus 3-Brom-adamantan-carbonsäure-(1)-amid hergestellt. Bei der Alkali-behandlung von (1) entstand sehr glatt 3-Methylen-bicyclo-[1.3.3]nonan-7-on (2). Durch Ozonolyse von (2) wurde Bicyclo[1.3.3]nonandi-3,7-on zugänglich, das bei der Aldol-kondensation mit Nitromethan 1,3-Dihydroxy-2-nitro-adamantan ergab. Durch Lithiumalanat-Reduktion des Diketons wurde Bicyclo[1.3.3]nonandi-3,7-ol erhalten, aus dem



durch intramolekulare Wasserabspaltung das bisher noch unbekannte 2-Oxa-adamantan zugänglich ist. / Chem. Ber. 96, 694 (1963) / -T. [Rd 5611]

**$\alpha$ -Substituierte Tryptamine** synthetisierten *C. S. Franklin* und *A. C. White* aus substituierten Isatinen(1), die mit Ketonen zu Dioxindolen (2) kondensiert wurden. Die Reduktion der Oxime mit Lithiummalanat ergab die Tryptamine (3) in einer durchschnittlichen Ausbeute von 45 %. Die Reduktion von



$\mathbf{R} = \mathbf{H}$ ;  $\mathbf{R}' = \mathbf{CH}_3, \mathbf{C}_6\mathbf{H}_5, i-\mathbf{C}_3\mathbf{H}_7$ .

$R \equiv 7-\text{CH}_3$ ;  $5-\text{F}$ ;  $5-\text{CH}_2\text{O}$ ;  $7-\text{CF}_3$ ;  $R' \equiv \text{CH}_3$

Oximen mit Natriumboranat wird erstmalig beschrieben. Im Gegensatz zu Lithiumalanat greift der Natriumboranat-Aluminiumtrichlorid-Komplex die Trifluormethylgruppe nicht an. / J. chem. Soc. (London) 1963, 1335 / -Re.

[Rd 548]