

identisch ist. Für die Konstitution (5) sprechen u.a. die folgenden Kriterien:

a) das analoge Verhalten anderer Butatriene^[8] und Kumulene^[9], die photochemisch oder thermisch zu [4]Radialenen dimerisieren,

b) das UV-Spektrum, das im Gesamthabitus und in der Lage der Maxima (232 nm, $\log \epsilon = 4,30$, 298 nm, $\log \epsilon = 4,32$, 312 nm, $\log \epsilon = 4,27$, 342 nm, $\log \epsilon = 3,91$), abgesehen von der durch die Chlorsubstitution bedingten Rotverschiebung, dem des Tetramethylen-cyclobutans^[10] sehr ähnlich ist,

c) das Dipolmoment von 0,2 D, dessen Wert innerhalb des Anwendungsbereichs der Debyeschen Theorie in erster Näherung als Null anzusehen ist.

(5) ist noch über 200 °C thermisch beständig und lagert sich in keines der Perchlorbutenin-Dimeren um. Unsere Befunde widerlegen somit die naheliegende Annahme, daß die Bildung dieser C_8Cl_8 -Isomeren über die Zwischenstufen (4) und (5) erfolgt sein könnte.

Perchlorbutatrien (4)

20 g (3) werden in 500 ml wasserfreiem Petroläther unter Luftabschluß 70 Std. mit 30 g Kalium-tert.-butanolat gerührt. Man zentrifugiert, versetzt den abgetrennten Überstand mit weiteren 5 g Kalium-tert.-butanolat und rührt noch 50 Std. Die nach Abtrennung der Feststoffe erhaltene Lösung wird im Vakuum eingedampft, das Rohprodukt in 60 ml Methanol aufgenommen, filtriert und durch Kühlung auf -70 °C ausgefroren. Man kristallisiert unter leichtem Erwärmen aus wenig Äthanol um. Sämtliche Mutterlaugen werden im Vakuum eingedampft, der Rückstand sublimiert, umkristallisiert und mit der ersten Charge vereinigt. Nach

Trocknen über P_2O_5 im Vakuum und Sublimation bei 11 Torr (55 °C Badtemp.) erhält man 6,0 g farblose derbe Kristalle vom $F_p = 59-60$ °C (41,5%).

Perchlor-[4]radialen (5)

500 mg (4) werden in 0,5 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Zusatz einer Spur Hydrochinon 65 Std. im Rohr auf 100 °C erhitzt. Man setzt 2 ml Tetrachlorkohlenstoff zu, zentrifugiert vom Unlöslichen ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert zweimal aus Benzin ($K_p = 50-70$ °C) um. Nach Sublimation bei 0,01 Torr (120 bis 130 °C Badtemp.) erhält man 242 mg farblose Kristalle vom $F_p = 164$ °C (48,5%).

Eingegangen am 29. Februar 1968 [Z 721]

[*] Dr. B. Heinrich und Prof. Dr. A. Roedig
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] A. Roedig, F. Bischoff, B. Heinrich u. G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. 670, 8 (1963); A. Roedig u. B. Heinrich, Chem. Ber. 100, 3716 (1967).

[2] A. Roedig u. R. Kohlaupt, Tetrahedron Letters 1964, 1107.

[3] G. Köbrich, K. Flory u. R. H. Fischer, Chem. Ber. 99, 1793 (1966).

[4] E. L. Martin u. W. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. 81, 5256 (1959).

[5] F. Bohlmann u. K. Kieslich, Chem. Ber. 87, 1363 (1954).

[6] L. Skattebøl, Tetrahedron Letters 1965, 2175.

[7] R. Helm, Dissertation, Universität Würzburg, 1967.

[8] R. O. Uhler, H. Shechter u. G. V. Tiers, J. Amer. chem. Soc. 84, 3397 (1962).

[9] H. D. Hartzler, J. Amer. chem. Soc. 88, 3155 (1966).

[10] G. W. Griffin u. L. J. Peterson, J. Amer. chem. Soc. 84, 3398 (1962); 85, 2268 (1963).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Optische Anregung und Ionisation adsorbierter Moleküle

Von H. Moesta^[*]

Das Fehlen spektroskopischer Information macht sich in den auch heute noch unzulänglichen Vorstellungen über die Art der Adsorptionsbindung bemerkbar. Es wurden neue Methoden zur UV-spektroskopischen Untersuchung der Chemisorptionsbindung entwickelt. Technische Voraussetzungen sind die Anwendung der Ultra-Hochvakuum-Technik (UHV) und eine extrem intensive Lichtquelle, die unter UHV-Bedingungen auch im kurzwelligen Ultraviolett (≈ 800 Å) arbeitet. Außerdem werden Nachweismethoden für Änderungen des Bindungszustandes benötigt, die Messungen an sehr geringen Probemengen (etwa 10^{10} Moleküle) gestatten.

Von uns werden untersucht:

1. Adsorbierte Alkali-Atome auf W und Pt als Modell zum Studium der prinzipiellen Vorgänge.
2. Mehratomige Gase wie CO, N₂, H₂, NH₃, HCN, usw. auf Metallen wie Fe, Pt, Ni.
3. NaCl-Moleküle auf NaCl-Spaltflächen als Modell für nichtmetallische Systeme.

Die Arbeiten unter 1. werden in einem UHV-Massenspektrometer mit Oberflächenionisations-Ionenquelle durchgeführt. Beobachtet werden Unterschiede der Ionisation bei Belichtung im sichtbaren Wellenlängenbereich und im nahen Ultraviolett; diese Wellenlängenabhängigkeit läßt sich der Absorp-

tion in verschobenen und verbreiterten Atomtermen des Adsorbats zuordnen.

Die Arbeiten unter 2. stehen noch am Anfang. Eine Drahtexplosions-Lichtquelle wurde entwickelt, die monochromatisches Licht mit 10^{16} Quanten pro Blitz hinter dem Monochromator bei 1500 Å liefert. Als Nachweismethode von Photoreaktionen adsorbierter Moleküle dient die Messung von Änderungen des Kontaktpotentials.

Die Untersuchungen zu 3. befassen sich mit der Verdampfungsgeschwindigkeit von NaCl-Kristallen, die mit und ohne Belichtung in einer UHV-Mikrowaage gemessen wird. Die Verdampfung entspricht der Desorption der NaCl-Moleküle. Die Verdampfungsenthalpie wird bei Einstrahlung von Licht im Bereich der Grundgitterabsorption des Kristalls kleiner.

Die Befunde der drei Arbeitsrichtungen werden sowohl im Hinblick auf die Katalyse als auch auf moderne Probleme der extraterrestrischen Chemie kurz diskutiert.

[GDCh-Ortsverband Köln, am 26. Januar 1968] [VB 137]

d-Orbitaleffekte in PN- und SiC- π -Elektronensystemen

Von H. Bock^[*]

Phosphor-Azoverbindungen $X_2OP-N=N-POX_2$ sind violett; die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregungsenergie des Vierzentren-Chromophors $P=N-N=P$ ist unerwartet niedrig. Elektronenspektroskopische Untersuchungen sowie MO-Berechnungen an zahl-

[*] Prof. Dr. H. Moesta
Institut für Physikalische Chemie der Universität
53 Bonn, Wegelerstraße 12

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Bock
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

reichen Kohlenstoff-Azoverbindungen führten zur Annahme, daß die langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums im wesentlichen durch eine zusätzliche d- π^* -Wechselwirkung zwischen unbesetzten Phosphor-3d-Orbitalen und dem N=N- π^* -Zustand bedingt wird [1].

Zur Aufklärung derartiger d-Orbitaleffekte, mit denen unter dem Schlagwort „ $p\pi d\pi$ “-Anteile viele Eigenschaftsunterschiede zwischen Verbindungen von Elementen der Hauptquantenzahlen $n = 2$ und $n \geq 3$ erklärt werden, verwendeten wir als einfache Modelle R_3Si - und R_3C -substituierte Verbindungen. Mehr als zweihundert Derivate linearer und cyclischer, alternierender und nichtalternierender, isokonjugierter und heteroatomarer π -Elektronensysteme (Polyene, Polyine, Aromaten, Arylätber, Ketone, Ketimine) wurden synthetisiert und ihre relativen Energiedifferenzen gemessen [2]: Grundzustandsänderungen mithilfe der vertikalen Ionisierungspotentiale sowie der Charge-Transfer-Übergänge in geeigneten Donator-Acceptor-Komplexen, Unterschiede in antibindenden Orbitalen mithilfe der Halbstufen-Reduktionspotentiale sowie der ESR-Kopplungskonstanten von Radikalanionen. Die Gesamtdifferenzen sind den Elektronenspektren zu entnehmen.

Die Meßdaten lassen sich mit einer unterschiedlichen induktiven Polarisierung $+I_{SR} > +I_{CR}$, sowie einer zusätzlichen Elektronenrückgabe $Si(d) \leftarrow C\pi$ interpretieren, wodurch zugleich die Unterschiede bezüglich anderer charakteristischer Moleküleigenschaften wie der Valenz- und Deformations-Schwingungsfrequenzen, der 1H -NMR-Signale oder der Dipolmomente verständlich werden. Berechnungen nach dem HMO- sowie dem PPP-Verfahren erlauben Korrelationen sowie numerische Reproduktionen der experimentellen Werte. Ob jedoch die in den hierzu verwendeten Si-Parametern simulierte Acceptorfunktion von R_3Si -Gruppen ausschließlich auf Silicium-3d-Orbitale zurückzuführen ist, und welche Bedeutung den zunächst vernachlässigten σ -Zuständen zukommt, sollen weitere Untersuchungen zu diesem zentralen Problem der anorganischen Nichtmetallchemie klären.

[GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 29. Januar 1968]

[VB 138]

[1] H. Bock, G. Rudolph, E. Baltin u. J. Kroner, Angew. Chem. 77, 469 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 457 (1965)

[2] Vgl. die vorläufigen Mitteilungen H. Bock et al., Angew. Chem. 79, 932, 933, 934, 1106 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 941, 941, 942, 1085 (1967); Chem. Commun. 1967, 1299.

Ternäre Verbindungen als Halbleiter

Von H.-U. Schuster[*]

Neben binären Verbindungs-Halbleitern mit den Kristallstrukturen der Zinkblende und des Wurtzits ist bereits eine Vielzahl ternärer Verbindungen mit tetraedrischer Struktur (z.B. Chalkopyrit-Typ) als Vertreter dieser Stoffklasse bekannt.

Halbleitereigenschaften sind jedoch bei Verbindungen nicht auf tetraedrische Strukturen beschränkt. Die Halbleiter Mg_2Si , Mg_2Ge und Mg_2Sn kristallisieren im Antifluorit-Gitter. Bei diesen Verbindungen sind nur noch die Mg-Atome tetraedrisch umgeben, Si, Ge und Sn haben die Koordinationszahl 8. Als aufgefüllter Antifluorit-Typ kann schließlich das Gitter des Halbleiters Li_3Bi [1] angesehen werden, dessen kubisch-flächenzentriertes Wismut-Gitter sowohl in den Tetraederlücken als auch in den – beim Mg_2Si noch freien – Oktaederlücken mit Li-Atomen besetzt ist. Ternäre Verbindungen mit einer modifizierten Li_3Bi -Struktur sind

[*] Priv.-Doz. Dr. H.-U. Schuster

Institut für anorganische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße

das von Laves dargestellte Li_2MgSn , das nach Mooser und Pearson [1] Halbleitereigenschaften hat, und eine Reihe von Verbindungen, die im Rahmen unserer Untersuchungen hergestellt wurden:

$LiCu_2Si$ hellviolett		
$LiCu_2Ge$ hellviolett	Li_2CuGe mittelbraun	Li_2ZnGe grau
	Li_2CuSn dunkelviolett	Li_2CdGe grau
$LiAg_2Sn$ hellblau	Li_2AgSn tiefviolett	Li_2HgGe grau
	Li_2AuSn orange	

Die hydrolyseempfindlichen Verbindungen, die u.a. durch Umsetzung der Elemente in Tantaltiegeln unter Argon erhalten wurden, zeigen metallischen Glanz und sind, soweit sie Elemente der Kupfergruppe enthalten, farbig. Ihre Struktur baut sich aus einer kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle von X-Atomen ($X = Si, Ge$ oder Sn) auf, deren Oktaederlücken stets mit Li, deren Tetraederlücken bei der Zusammensetzung LiM_2X statistisch mit 1b- oder 2b-Atomen (M) und Li besetzt sind.

Bei Messung des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur an polykristallinen Proben verhalten sich die schwach diamagnetischen Verbindungen der 1b-Elemente metallisch, die Verbindungen der 2b-Elemente wie Halbleiter. Aus den Absorptionsspektren der Germanide der Zinkgruppe (Maxima zwischen 1080 und 1300 nm) wurden die Anregungsenergien errechnet: $\Delta E = 1,10$ (Li_2ZnGe), 0,99 (Li_2CdGe), 0,93 (Li_2HgGe) eV.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 26. Oktober 1967] [VB 111]

[1] E. Mooser u. W. B. Pearson, J. chem. Physics 26, 893 (1957); zum Zusammenhang zwischen Struktur und Bindungsverhältnissen vgl. J. Electronics 1956, 629.

Eigenschaften der allosterischen Formen der Hefeglycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase

Von K. Kirschner[*]

Bei pH = 8,5 und 40 °C wird Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid (NAD) an Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase (GAPDH) aus Bäckerhefe nach einem kooperativen Mechanismus gebunden; die Sättigungskurve des tetrameren Enzyms verläuft sigmoid. Temperatursprung-Relaxationsmessungen haben gezeigt, daß dieses Verhalten durch Monods Allosterie-Mechanismus beschrieben werden kann [1]. Die Isomerisierung der einen allosterischen Form des Enzyms in die andere läuft dabei so langsam ($t_{1/2} = 0,1-5$ sec) ab, daß mit einer Strömungsapparatur („stopped-flow“) verschiedene Eigenschaften der weniger affinen T-Form untersucht werden können. Nach raschem Mischen von Apo-GAPDH mit NAD beobachtet man anhand des Absorptionsspektrums des Enzym-Coenzym-Komplexes einen Reaktionsablauf in zwei zeitlich weit voneinander getrennten Schritten. Die erste, sehr rasche Phase läßt sich als Bindung des Coenzym an die im Vorgleichgewicht bevorzugte T-Konformation erklären ($4 NAD + T_0 \rightarrow T_4$). In der zweiten, langsamen Phase wandelt sich die instabile Spezies T_4 in die stabile Form R_4 um.

[*] Dr. K. Kirschner

Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie
34 Göttingen, Bunsenstraße 10

[1] K. Kirschner, M. Eigen, R. Bittman u. B. Voigt, Proc. nat. Acad. Sci. USA 56, 1661 (1966).