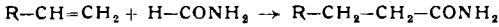


Säureamide aus Olefinen und Formamid

Von Prof. Dr. A. RIECHE, Dozent Dr. ERNST SCHMITZ
und Dipl.-Chem. E. GRÜNDEMANN

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der
Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

In Gegenwart zerfallender Peroxyde lassen sich radikalische Anlagerungen von Formamid durchführen. Aus α -Olefinen entstehen durch Anlagerung vom Kettenende her geradkettige Säureamide:



Beim Arbeiten mit Di-tert.-butylperoxyd bei 150 °C erhielten wir aus Hexen-(1) und Decen-(1) in 5- bis 10-proz. Ausbeute Önanthsäureamid und Undecylsäureamid neben erheblichen Mengen an stickstoff-freiem Polymerisat. Bei Verwendung von Mesityloxyperoxyd (I)¹⁾ stiegen die Ausbeuten auf 35–40 %, und die Olefinpolymerisation unterblieb.

Ausgehend von Derivaten der Undecylensäure erhielten wir Abkömmlinge der C₁₂-Dicarbonsäure. Undecylensäureamid ergab Dodecandisäure-diamid, Fp = 189 °C in 35-proz. Ausbeute; Undecylensäure-methylester lieferte Dodecandisäure-methylesteramid, Fp = 97 °C in 40-proz. Ausbeute.



Voraussetzung für das Gelingen der Reaktion ist eine gute Durchmischung von Olefin und Formamid. Auch die Anlagerung alkylierter Formamide ist möglich²⁾.

Eingegangen am 31. Juli 1961 [Z 123]

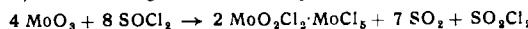
¹⁾ A. Rieche, E. Schmitz u. E. Gründemann, Chem. Ber. 93, 2443 [1960]; Angew. Chem. 72, 635 [1960]. — ²⁾ DDR-Pat. und DB-Pat. angemeldet; vgl. auch L. Friedman u. H. Shechter, Tetrahedron Letters 1961, 238.

Eine einfache Darstellungsmethode für Molybdpentachlorid

Von Dr. H. J. SEIFERT und cand. rer. nat. H. P. QUACK

Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts
der Universität Gießen

Hecht¹⁾ und Mitarbeiter erhielten bei der Einwirkung von SOCl₂ auf MoO₃ bei 100 °C im Bombenrohr eine rote Lösung, aus der sie beim Einengen das grüne Oxychlorid MoO₂Cl₂·MoCl₆ isolierten, das nach folgender Gleichung entstanden war:



Die gleiche Umsetzung läuft auch beim Kochen unter Rückfluß auf dem Wasserbad ab. Sorgt man aber durch einen schnellen

Stickstoffstrom für die Entfernung des sich bildenden SO₂ und z. T. auch des SO₃Cl₂, so läuft die Reaktion weiter bis zum reinen MoCl₆, das sich beim Abkühlen in glänzenden schwarzen Nadeln ausscheidet. Nach dem Abgießen des überschüssigen SOCl₂ und Spülen mit niedrigsiedendem Petroläther — alles in Schutzgasatmosphäre — erhält man die reine Substanz. Beim Umsatz von 7,2 g MoO₃ mit 50 ml SOCl₂ in einem N₂-Strom von 50 ml/min betrug die Ausbeute an MoCl₆ nach 12-stündiger Reaktion 70 %.

Eingegangen am 31. Juli 1961 [Z 121]

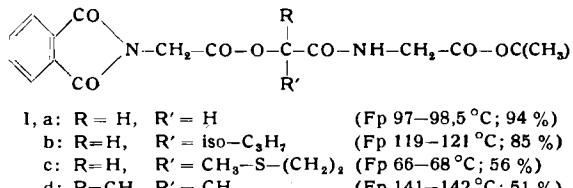
¹⁾ H. Hecht, G. Jander u. H. Schlapmann, Z. anorg. allg. Chem. 254, 255 [1947].

Einfache Synthese von Depsipeptid-Derivaten

Von Doz. Dr. I. UGI und Dr. U. FETZER

Institut für Organische Chemie der Universität München

Die Passerini-Reaktion¹⁾ ermöglicht einfache Synthesen von Depsipeptiden²⁾. Aus acylierten α -Aminosäuren, Aldehyden oder Ketonen und α -Isocyan-carbonsäure-Derivaten³⁾ entstehen Depsipeptid-Derivate. Als Lösungsmittel bewähren sich Acetonitril und Essigester.



Die Synthesen von Ia–d aus Phthalylglycin (II), Isocyanessigsäure-tert.-butylester (III) und Formaldehyd (IV) bzw. Isobutyraldehyd (V), β -Methylmercapto-propionaldehyd oder Aceton seien als Beispiele angeführt, desgleichen die Umsetzungen zwischen Formylvalin, III und IV (Fp 139–142 °C; 18 %), Carbobenzoxylglycin, III und V (Fp 68–70 °C; 80 %), II, IV und α -Isocyan-isovaleriansäure-methylester (Fp 128,5–131 °C; 63 %). Die Schutzgruppen wurden wie folgt variiert: N-Formyl, N-TFA, N-CbO, N-Phthalyl, O-Methyl und O-tert.-Butyl. Es entstehen bei ihrer Abspaltung vorläufig noch Verluste von ungefähr 20 bis 70 %, so daß die Gesamtausbeuten zwischen 15 und 65 % schwanken.

Eingegangen am 17. August 1961 [Z 133]

¹⁾ M. Passerini, Gazz. chim. ital. 61, 964 [1931] und vorangehende Mitteil. — ²⁾ Zusammenfassung: M. M. Shemjakin, Angew. Chem. 72, 342 [1960]. — ³⁾ I. Ugi, W. Betz, U. Fetzer u. K. Offermann, Chem. Ber. 94 [1961], im Druck.

Versammlungsberichte

V. Europäischer Kongreß für Molekülspektroskopie

Vom 29. Mai bis 3. Juni 1961 in Amsterdam

Aus den Vorträgen:

Raman-Spektroskopie

Wie die Vorträge zeigten, wendet sich die Raman-Spektroskopie zunehmend Problemen zu, die erst durch eine verbesserte und spezialisierte experimentelle Technik zugänglich wurden. Die vorgenommenen Arbeiten seien unter folgenden Gesichtspunkten zusammengefaßt: 1. Raman-Intensitäten, 2. Raman-Intensität und Mesomerie, 3. Molekülschwellenwirkungen und chemische Reaktionen, 4. Gase, 5. Festkörper, 6. langwellige Anregung, 7. Resonanz-Raman-Effekt

1. Raman-Intensitäten

H. J. Bernstein, Ottawa, behandelte den Zusammenhang zwischen der beobachteten und der wahren Raman-Intensität von Substanzen im flüssigen Zustand im Vergleich zum gasförmigen Zustand. Sind I_g bzw. I_l die im gasförmigen bzw. flüssigen Zustand beobachteten Raman-Intensitäten der gleichen Linie, so gilt I_l = g·f·L·I_g, wo die Faktoren g, f, L den geometrischen Brechungseffekt, den Effekt des inneren Feldes und den zwischenmolekularen Effekt beschreiben. L hängt mit der Feldstärke E am Ort des Moleküls und der Raman-Intensität in einer reinen Flüssigkeit (Molekül A) durch die Beziehung zusammen:

$$L = L_A^A = 1 + c_1 \frac{q}{g} \cdot E^2 \quad (c = \text{Konstante}).$$

In Mischungen (φ cm³ Moleküle A vermischt mit (1– φ) cm³ Molekülen B) sind sowohl die A–A- als auch die A–B-Wechselwirkungen bei der Bestimmung der wahren Intensität einer A-Linie zu berücksichtigen. Es gilt in 2. Näherung:

$$L_A^\varphi = \varphi L_A^A + (1-\varphi) L_B^B + c_1 \varphi (1-\varphi) (L_B^B - L_A^A),$$

(c₁ Konstante, = 0 in 1. Näherung). Diese Ansätze ermöglichen eine gute Interpretation der Meßergebnisse und gestatten eine Berechnung der Wechselwirkungsfaktoren, z. B. aus einer Mischung CCl₄ (= A)/Cyclohexan (= B): L_B^A = 1,18 L_B^B, L_A^A = 1,03 L_B^B, L_A^B = 0,90 L_B^B.

Zur Bestimmung des wahren Depolarisationsgrades ρ_w von Raman-Linien aus dem beobachteten ρ_b ist der Konvergenzfehler zu eliminieren, der dadurch verursacht wird, daß das Erregerlicht nicht ausschließlich in Ebenen senkrecht zur Streurohrachse einfällt. Von W. Rohmann und M. Schubert, Jena, wurden die Konstanten a, b in der bekannten Relation $\rho_b = a\rho_w + b$ genauer bestimmt: Für einen maximalen Konvergenzwinkel $\theta_0 \leq 45^\circ$ folgt a = 1–q, b = q, wobei q von der Winkelcharakteristik der Einstrahlung L(θ) praktisch unabhängig ist. Das Experiment bestätigt die sich aus der Theorie ergebende (angennaherte) Proportionalität von q mit θ_0^2 .

Die von Bernstein diskutierten Flüssigkeitseffekte treten bei Gasen nicht auf. Dies veranlaßte L. A. Woodward und K. A. Taylor, Oxford, die an gasförmigem Neopentan, $C(CH_3)_4$, und Deutero-Neopentan, $C(D_3)_4$, gemessenen Intensitäten und Frequenzen der Raman-Linien der totalsymmetrischen Schwingungsklasse mit den Aussagen der einfachen Wolkensteinschen Bindungspolarisierbarkeitstheorie zu konfrontieren, die insbesondere voraussetzt, daß die Polarisierbarkeit einer Bindung nicht von deren Orientierung abhängt. Es zeigte sich, daß bereits für Moleküle der genannten Art die einfache Wolkensteinsche Theorie (in diesem Fall durch Einführung eines passenden 4-parametrischen Kraftfeldes) modifiziert werden muß.

2. Raman-Intensität und Mesomerie

Von H. Pförtner und W. Zeil, Karlsruhe, wurden Raman-Intensitätsmessungen zum Studium der Delokalisierung von π -Elektronen an der Acetylen-Bindung herangezogen. Von den sieben Derivaten des Tertiärbutylacetylen ($CH_3)_3C-C\equiv C-X$ mit $X = H, D, Cl, Br, J, CH_3, C(CH_3)_3$ zeigten nur die beim Jod-Derivat gemessenen Daten (Raman-Intensität, Depolarisationsgrad) der $C\equiv C$ -Valenzschwingung einen deutlichen Hinweis auf das Vorliegen einer Delokalisierung der π -Elektronen.

Eine Untersuchung der Raman- (und IR-)Intensitäten bei zahlreichen Sulfonyl- und Sulfurylverbindungen durch H. Kriegsmann und P. Reich, Dresden, lieferte sogar quantitative Zusammenhänge zwischen Linienintensitäten und Mesomerie. Letztere kann man durch die Summe der Taft-Konstanten G^* oder nach einem Vorschlag von Thompson und Jameson durch den Resonanzfaktor $G_R^X \cdot G_R^Y / G_R^X + G_R^Y$ charakterisieren. Der Logarithmus der Raman-Intensität hängt bei beiden Verbindungstypen linear vom letzteren Resonanzfaktor, jedoch nur bei den Sulfonyl-Derivaten (mit Ausnahme des Dimethylsulfoxids) ebenso von ΣG^* ab.

In ungesättigten Ketonen mit s-trans-Struktur ist die Konjugation zwischen $C=C$ - und $C=O$ -Bindung und damit auch die Raman-Intensität der Valenzschwingungen größer als bei denselben Verbindungen mit s-cis-Struktur. Dies ergab eine Untersuchung von K. Noack und R. N. Jones, Ottawa. In Tabelle 1 sind die im Raman-Effekt und IR beobachteten (relativen) Peak-Intensitäten des Ketons $CH_3-CH=C(CH_3)-C(CH_3)=O$ aufgeführt:

	$\nu_{c=c} (I_{c=c})$	$\nu_{c=O} (I_{c=O})$
s-trans Raman	1646 (453)	1669 (414)
	1644 (17)	1670 (81)
s-cis Raman	1623 (410)	1692 (36)
	1622 (72)	1693 (48)

Tabelle 1

3. Molekülwechselwirkungen und chemische Reaktionen

D. A. Long und R. T. Bailey, Swansea, untersuchten Molekülwechselwirkungen in anorganischen Systemen, insbesondere Dissoziationsvorgänge. Nach Leitfähigkeitsmessungen an einer Lösung von $AlCl_3$ in $CICN$ liegt ein Gleichgewicht zwischen dem undissoziierten Komplex $CICN \cdot AlCl_3$ und den Ionen CN^+ , $AlCl_4^-$ vor. Die aus diesen Messungen berechneten Konzentrationen der drei Partner wurden durch Intensitätsmessungen der Raman-Linien bestätigt. Hingegen ließ sich im ähnlichen Fall einer Lösung von $AlCl_3$ in $SOCl_2$ das Vorliegen einer Dissoziation in $SOCl^+$ und $AlCl_4^-$ -Ionen Raman-spektroskopisch nicht erweisen.

Nach M. L. Delhauze, M. Bridoux und S. Noël, Lille, kann bei der Austauschreaktion $PCl_3 + PBrs \rightleftharpoons PCl_2Br + PClBr_2$ die Einstellung des Gleichgewichts zwischen beiden Seiten durch wiederholte Aufnahme des Raman-Spektrums verfolgt werden. Wird zu PCl_3 oder $AsCl_3$ eine nichtpolare Flüssigkeit, wie C_6H_6 oder CCl_4 , gemischt, so beobachtet man eine Veränderung der Frequenzen, Intensitäten und Konturen der Linien des Valenzdublettes, nicht jedoch der nicht entarteten $\delta(\pi)$ -Schwingung infolge zwischenmolekularer Wechselwirkung.

Die von M. Delhaye (Lille) entwickelte photoelektrische kinematographische Registrierung von Raman-Spektren erlaubt gegenwärtig einen Wellenzahlenumfang bis 1000 cm^{-1} pro sec auf Magnetband oder Lauffilm zu registrieren. Dadurch werden auch sehr schnell verlaufende Reaktionen spektroskopisch erfassbar. Beispiele: Innerhalb 1 sec bildet sich bei Zugabe von Br^- -Ionen zu methanolischer $HgBr_2$ -Lösung der Komplex $[HgBr_4]^{2-}$, was am Verschwinden der $HgBr_2$ -Linie 205 cm^{-1} und am Erscheinen der Komplex-Linie 169 cm^{-1} erkennbar ist. Der Halogenaustrausch $HgBr_2 + HgCl_2 \rightarrow 2 HgBrCl$ vollzieht sich in ca. 2 sec. U. a. wurde auch die von Delhauze untersuchte Reaktion $PCl_3 + PBrs$, bei einer Reaktionsdauer von 10 min mit einer Aufnahmegeschwindigkeit von 40 Bildern/sec registriert.

4. Gase

H. J. Bernstein berichtete über Verbesserungen der photoelektrischen Gasapparatur in Ottawa durch H. W. Schröter. Vorläufige Messungen zeigen, daß sich für CCl_4 (459 cm^{-1}) aus dem am Gas gemessenen Verhältnis Raman-Intensität/Rayleigh-Intensität für die absolute Raman-Intensität (hier $45\alpha^2$) ein Wert von $25 \cdot 10^{-32} \cdot N \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1} (\pm 20\%)$ ergibt, was in bemerkenswerter Weise mit dem von Whiffen zu $28 \cdot 10^{-32} \cdot N \text{ cm}^4 \text{ g}^{-1}$ errechneten Wert übereinstimmt.

Von G. Schreiber, Berlin-Adlershof, wurde eine Gasapparatur beschrieben. Das mit Hohlspiegeln versehene stehende Streurohr hat 180 cm Länge und 5 cm Durchmesser. Als Lichtquelle dienen vier jeweils mit 15 bis 20 A betriebene Hg-Niederdruckbrenner in Haarnadelform. Der benutzte Spiegel-Gitterspektrograph (Kollimator $f_1 = 44 \text{ cm}$, Kamera $f_2 = 160 \text{ cm}$) mit geblatztem Gitter ergibt eine für photographische Aufnahmen zweckmäßige hohe Lineardispersion von etwa 1 Å/mm in 6. Ordnung. Bei photoelektrischer Registrierung wird ein mit flüssiger Luft gekühlter Photomultiplier verwendet, der als Lichtquantenzähler arbeitet.

Mit der Raman-Spektroskopie hochkomprimierter Gase befaßte sich eine Arbeit von A. D. May, H. L. Welsh und J. C. Stryland (Toronto). In Spezialstreuohren wurden H_2 , N_2 , CO , CH_4 rein oder mit He, Ar vermischt einem Druck bis 2500 atm bei Zimmertemperatur ausgesetzt und ihre Spektren mit einem selbstgebauten lichtstarken Gitterspektrographen (Lineardispersion ca. $5 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$) photographiert. Da die Spurströmung durch Stoßvorgänge, d. h. durch erhöhten Druck, nicht beeinflußt wird, lassen Verbreiterungen und Frequenzverschiebungen der Linien unmittelbare Schlüsse auf zwischenmolekulare Kräfte zu. Stellt man die Abhängigkeit der Raman-Frequenz $\nu_{j,o}$ vom Druck p durch $\nu_{j,c} - \nu_{j,o} = cp + dp^2$ dar, so läßt sich die Konstante c als Summe $c_1 + c_2$ schreiben mit $c_1 < 0$ (Van der Waals-Anziehung) und $c_2 > 0$ (zwischenmolekulare Abstoßung). Für das Gemisch H_2-He (1:4) ergibt sich beispielsweise $c > 0$, also ein Überwiegen der zwischenmolekularen Abstoßungskräfte.

5. Festsubstanzen

Von J. R. Ferraro, J. Ziomek und G. Mack, Chicago, wurde gezeigt, wie das registrierende Raman-Spektrophotometer Cary 81 zur Aufnahme von Spektren farbloser Kristallpulver (wie $NaHPO_4$, KNO_3 , Acetamid, Naphthalin, Harnstoff, Polystyrol in Stabform) verwendet werden kann, ohne daß dabei die für flüssige Substanzen übliche Aufnahmetechnik geändert wird. Das Kristallpulver wird in ein Streurohr (Länge 20 cm, Dmr. 7 bzw. 9 mm) gefüllt, das am besten mit einem ebenen $^{\circ}\text{Pyrex}$ -Fenster verschen ist, oder als Tablette (avtl. mit KBr verpreßt) senkrecht zur Streurohrachse hineingestellt. Eine auch für farbige Substanzen geeignete Kristallpulverapparatur wurde von J. Behringer, Eichstätt, angegeben. Das Licht eines Hg-Niederdruckbrenners (Punktlichttyp) wird über einen Doppelkondensor auf ein Doppeltablettenstystem geworfen. Dabei wird die erste Tablette durchstrahlt und das von ihr durchgelassene bzw. gestrahlte Licht durch die als Reflektor wirkende zweite Tablette, die mit der ersten einen Winkel von $10-20^\circ$ einschließt, senkrecht zur Einstrahlungsrichtung über eine Abbildungslinse auf den Spektrographenspalt geworfen. Bei verschiedenen gelblichen, gelben und blauen Substanzen wurden bei Belichtungszeiten von 1 bis 10 h Resonanz-Raman-Effekte beobachtet.

6. Langwellige Anregung

Das Problem, zur Raman-spektroskopischen Untersuchung farbiger Substanzen geeignete Apparaturen zu schaffen, wurde auch von H. Stammreich, São Paulo, Brasilien, aufgegriffen. Mit Hilfe der langwelligen (roten und nah-infraroten) Anregung von Raman-Spektren werden nicht nur im Sichtbaren absorbierende, sondern auch photosensitive und fluoreszierende Substanzen der Raman-spektroskopischen Untersuchung zugänglich. Als Lichtquellen haben sich im roten Spektralbereich He-Entladungsrohre mit kalter Kathode (6678 \AA) und im IR die z. T. im Handel erhältlichen Ar-, Kr-, X-, Rb- und Cs-Brenner bewährt. Brenner mit heißer Kathode und der optische Maser scheinen als Lichtquellen der Zukunft viel zu versprechen. Bei langwelliger Anregung stehen sehr brauchbare Sekundärlichtfilter zur Verfügung: Salze der Seltenen Erden ($ErCl_3$ für He 6678 \AA , Nd-Salze für Rb 7800 \AA), Metallämpfe (Rb, Cs) nach der Rasetti-Methode. Im langwelligen Bereich sind Gitterspektrographen erforderlich; hier wird bei photographischer Aufnahmetechnik (die bis ca. 9000 \AA anwendbar ist), die Streuintensitätsabnahme auf Grund des v^4 -Gesetzes völlig kompensiert. Die jüngste Entwicklung rot- und infrarotsensitiver Photomultiplier (z. B. S 20, S 21) dürfte jedoch zur Überholung der photographischen Technik führen.

7. Resonanz-Raman-Effekt

Bereits die beiden letztgenannten Arbeiten standen im Zusammenhang mit dem Resonanz-Raman-Effekt, dessen Theorie auf klassischer Grundlage von P. P. Schorygin, Moskau, erweitert wurde. Bei Annäherung der Erregerfrequenz v an die Elektronenschwingungsfrequenzen ν_e eines Moleküls treten Abweichungen vom v^2 -Gesetz der Raman-Intensitäten auf. Diese lassen sich nicht nur quantenmechanisch (durch die Abhängigkeit des dem Schwingungsübergang $0 \rightarrow 1$ entsprechenden Matrixelementes α_{01} der Polarisierbarkeit von v), sondern auch klassisch (durch die Abhängigkeit der nach den Normalkoordinaten q_j abgeleiteten Polarisierbarkeit $\frac{\partial \alpha}{\partial q_j} = \alpha' \propto v$) verstehen. Durch Ableitung des klassischen Ausdrucks für die Polarisierbarkeit (f_e Oszillatorenstärke, γ_e Halbwertsbreite der Absorptionsbande) nach q_j (f_e und ν_e hängen von

$$\alpha = \text{const} \sum_e \frac{f_e}{v_e^2 - v^2 + i\nu\gamma_e}$$

q_j ab!) erhält man Ausdrücke für α' und α'' , wovon der erstere die Intensität des Grundtons, der letztere die des 1. Obertons bestimmt. Die klassischen und quantentheoretischen Formeln liefern für die Intensitäten vergleichbare Ergebnisse, wenn $\nu_e - v \gtrsim 2 \gamma_e$, oder im Falle kleiner ($\nu_e - v$), wenn γ_e sehr groß ist. Bei kleinem $\nu_e - v$ und kleinem γ_e sind in der klassischen Rechnung die höheren ungeraden Ableitungen von α zu berücksichtigen. Im Fall starker Dämpfung ist α' imaginär an den Flanken der Absorptionsbande und reell in ihrem Zentrum und in weiterer Entfernung von ihr. Klassisch läßt sich deshalb der gewöhnliche Raman-Effekt als Amplitudenmodulation und der Resonanz-Raman-Effekt als Phasenmodulation der Schwingungen des induzierten Moments deuten. Im Fall schwacher Dämpfung ist die Abhängigkeit der Raman-Intensität von v komplizierter. Nach der Theorie sollte hier die Intensität des Obertons bei Annäherung der Erregerfrequenz an die Absorptionsbande stärker wachsen als die des Grundtons, so daß schließlich eine der Resonanzfluoreszenz ähnliche Intensitätsverteilung vorliegt. Ferner wurden die Zusammenhänge zwischen Raman-Effekt und Fluoreszenz¹⁾ diskutiert.

Die Anregung von Raman-Spektren mit der Hg-Linie 2537 Å führt bei Lösungen organischer Substanzen meist zu photochemischer Zersetzung. Jedoch läßt sich, wie eine mit photoelektrischer Registrierung ausgeführte Arbeit von W. Hofmann und H. Moser, München, zeigte, bei Methylalkohol und wässrigen Sulfat-, Carbonat-, Nitrit- und Nitratlösungen ein zum Teil außerordentlich gut ausgeprägter Resonanz-Raman-Effekt beobachten. Die Erregerlinie fällt bei diesen Substanzen vielfach mitten in das Absorptionsgebiet. Als optimale Konzentration ergab sich beispielsweise für NO_2^- -Ionen $1,2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l., bei NO_3^- -Ionen $4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. Es konnte noch eine Konzentration von etwa $4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. nachgewiesen werden. Überraschenderweise wirkt sich in einigen Fällen die Resonanzverstärkung besonders auf solche Linien aus, bei denen dies auf Grund ihres Schwingungstyps und der Auswahlregeln zunächst nicht zu erwarten wäre.

Elektronenspektren

H. Hartmann, Frankfurt/Main, berichtete über die Berechnung von Energien von π -Elektronensystemen. Durch eine geeignete Definition der Resonanzenergie wird die Diskrepanz behoben, die bisher zwischen den spektroskopischen und den kalorischen Energieparameter-Werten der Hückelschen Theorie bestand. Durch die Mitberücksichtigung der angelegten p-Zustände wird die von Scheibe gefundene Wasserstoff-Ähnlichkeit der Spektren konjugierter Systeme zwangsläufig erklärt. Die neue Theorie läßt die Grundzüge des gesamten π -Elektronen-Absorptionsspektrums verstehen und nicht nur, wie die bisherigen Theorien, entweder den kurzwelligen oder den langwelligen Teil. E. B. Wilson, Cambridge, Mass., konnte sogar zeigen, daß bei der Beschreibung der Elektronenstruktur von Verbindungen aus Elementen der 2. Zeile des Periodensystems auch d- und f-Anregungszustände mit berücksichtigt werden müssen, und zwar an einigen bekannten Beispielen der „behinderten Rotation um Einfachbindungen“.

Th. Förster, Stuttgart, gab einen Überblick über die Elektronenspektren gekoppelter Moleküle mit gleichen oder ähnlichen Elektronensystemen, in denen die Elektronenanregungsenergie nicht in einem einzelnen Molekül lokalisiert, sondern über das gekoppelte System verteilt ist. Rhodamin B bildet in wäßriger Lösung mit zunehmender Konzentration im wesentlichen Dimere, wobei die langwelligste intensive Bande des Monomeren in eine stärkere kürzerwellige und eine schwächere längerwellige Bande aufspaltet. Zu diesem Typus gehören auch Fluorescein, Eosin, Thionin, Methylenblau, Acridinorange, Neutralrot und Bromphenolblau sowie die Kationen von Malachitgrün und Rhodamin

¹⁾ P. P. Schorygin u. T. M. Ivanova, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 121, 70 [1958].

G. Bei manchen dieser Verbindungen ist das längerwellige Absorptionsgebiet nur noch an einem schwachen Ausläufer der intensiven Bande zu erkennen. Auch Polymethinfarbstoffe zeigen dies Verhalten. Bei hohen Konzentrationen bilden sich die Dimerenbanden aber wieder zurück, und es entsteht eine langwellige, intensive, scharfe Bande, die den Scheibeschen Multimeren zuzuordnen ist. Die sog. Davidov-Aufspaltung in Kristallen ist der in Lösung weitgehend analog und wird durch die Anzahl der in der Elementarzelle vorhandenen Moleküle bestimmt. Wenn die Assoziate nicht durch Londonsche Dispersionskräfte, sondern durch Wasserstoffbrücken gebildet werden, sind die Kopplungseffekte durch die Einflüsse der Brückenbindung selbst überlagert. Die Einzelmoleküle liegen dann auch meist nicht in parallelen Ebenen nebeneinander, sondern, wie im Falle der Naphthoesäure-Dimere, in der gleichen Ebene. Wenn die Übergangsmomente der Einzelmoleküle außerdem angenähert in der Verbindungsline der Schwerpunkte liegen, ist die längerwellige Bande die intensivere. Die Ursache der Bandenaufspaltung ist die Resonanzaufspaltung der Anregungszustände. Im ersten angeregten Singulettzustand sind die Londonschen Dimeren fester gebunden als im Grundzustand, so daß das Assoziationsgleichgewicht mehr auf Seiten der Dimeren liegt als im Grundzustand. Man kann daher auch in solchen Fällen eine Konzentrationslösung der Fluoreszenz oder die Dimeren-Fluoreszenz beobachten, während das Absorptionsspektrum ungeändert bleibt.

In einem Einführungsvortrag berichtete G. Briegleb über die Elektronenspektren von Molekülkomplexen (vgl. Angew. Chem. 72, 401 [1960]).

Sowohl H. Schüler und M. Stockburger, Göttingen, als auch S. Leach, Paris, untersuchten die Lumineszenzspektren einiger aromatischer Verbindungen im Dampfzustand. Das Schülersche V-Spektrum des Benzyl-Radikals wird in 2. Ordnung mit einem Gitterspektrographen aufgenommen und weitgehend zugeordnet. Das Spektrum ähnelt dem des Toluols und wird aus dem niedrigsten Anregungszustand emittiert. Das früher beobachtete U-Spektrum ist mit großer Wahrscheinlichkeit dem Phenyl-Radikal zuzuordnen. Die Lumineszenz des Benzaldehyds besitzt eine Abklingzeit von $1,2 \cdot 10^{-4}$ sec im Dampf und von $2 \cdot 10^{-3}$ sec in EPA (Äther, Pentan, Alkohol). Das Spektrum liegt unmittelbar neben der n- π -Absorptionsbande. Es handelt sich dennoch nicht um eine n- π -Fluoreszenz, sondern um eine Triplet-Singulett-Phosphoreszenz. Da der Tripletzustand nur 1735 cm^{-1} unter dem Singulett-Anregungszustand liegt, kann er durch Zuführung thermischer Energie in diesen übergehen.

A. Weller, Stuttgart, berichtet über fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen an Wasserstoffbrückenassoziaten. Wenn eine Lösung aromatischer Hydroxy-Verbindungen geeignete Basen enthält, dann kann je nach der Natur der Base die Wasserstoffbrücke sich überhaupt erst im Anregungszustand ausbilden, oder sie kann sich durch einen Protonenübergang längs der H-Brücke umkehren, oder sie kann schließlich während der Lebensdauer des Anregungszustandes getrennt werden, so daß die Fluoreszenz des entsprechenden Phenolat-Ions beobachtet wird.

B. Stevens, Sheffield, hat gezeigt, daß 3,4-Benzpyren bei 60°C einen Umwandlungspunkt besitzt, oberhalb dessen die Kristallstruktur der des Anthracens entspricht. Die Fluoreszenz entspricht dann der des monomeren Benzpyrens, während die Fluoreszenz unterhalb 60°C der der Dimeren in konzentrierten Lösungen entspricht.

Elektronenresonanz

G. K. Fraenkel, New York, berichtet über die Theorie der ^{13}C -Aufspaltung bei der Elektronenresonanz. Diese quantitative Untersuchung wurde auf eine Reihe von π -Radikalen angewandt. Die experimentellen Daten sind in guter Übereinstimmung mit der theoretisch berechneten Hyperfeinaufspaltung. Die berechnete Wechselwirkung von ^{13}C hängt recht empfindlich von den Spindichten der π -Elektronen ab, und deshalb sind gerade Messungen der ^{13}C -Aufspaltung ein scharfes Kriterium für die näherungsweise angesetzten Wellenfunktionen.

D. H. Whiffen, Teddington, England, referiert über Elektronenspindichten in organischen Radikalen. Aus Elektronenresonanzspektren wurden die Kopplungskonstanten zwischen Kernen mit Magnetmoment und den ungepaarten Elektronen entnommen. Diese Wechselwirkung kann durch eine Hamilton-Funktion dargestellt werden. Die tabellierte Erfassung der Daten kann zur Berechnung von Elektronendichten in noch nicht vermessenen Radikalen benutzt werden. Das Verfahren wurde auf aromatische Radikale angewandt und auch auf aliphatische ausgedehnt; hier führt es zu einer Differenzierung der α - und β -Protonen.

Z. Duchesne, Cointe-Selassien, Belgien, wies freie Radikale in kohlehaltigem Gestein nach, deren Konzentration mit dem

Gehalt an Kohle variiert. Der Ursprung der Radikale wurde mit geothermischen Vorgängen in Zusammenhang gebracht. Zusätzlich wurde die Mitwirkung von radioaktivem Gestein geprüft (Uran); die Radikalbildung durch radioaktive Strahlung kann bei Torf und Kohle praktisch vernachlässigt werden, während das bei Braunkohle und Erdöl nicht der Fall sein soll.

M. S. de Groot und J. H. van der Waals, Amsterdam, untersuchen Tripletzustände durch UV-Anregung mit den Methoden der paramagnetischen Resonanz (z. B. Naphthalin, als Einkristall oder in festen, glasigen Lösungen, $\Delta m_s = \pm 2$). Die Intensität der Elektronenresonanz und die Phosphoreszenzemission wurden gleichzeitig beobachtet. Es zeigte sich, daß eine längere Lebensdauer des angegeregten Zustandes parallel geht mit der Unterdrückung strahlungloser Übergänge.

Nach F. de Boer, Amsterdam, zeigt Cycloheptatrien und sein Anion ein anomales Verhalten. In Ätherlösung bildet sich mit Alkali eine intensiv blaue Lösung. Die Elektronenresonanz ergibt nur ein schwaches Signal ohne Feinstruktur. Es wurde gezeigt, daß es sich bei dieser Anomalie um einen rasch verlaufenden Elektronenaustauschmechanismus handelt und daß dieses Verhalten plausibel wird, wenn man die geometrische Struktur des Grundkörpers bzw. des Anions in Rechnung setzt.

Magnetische Kernresonanz

R. E. Richards, Oxford, zeigte in seinem Hauptvortrag unter anderem, daß das Gebiet der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und das der Elektron-Kern-Doppelresonanz noch relativ wenig untersucht ist. T_1 ist bedingt durch Fluktuationen des magnetischen Feldes am Ort des Kerns durch intra- oder intermolekulare Bewegungen und durch das Kernquadrupolmoment benachbarter Kerne. Z.B. läßt sich zeigen, daß im protonierten Dimethylformamid das Proton am O und nicht am N gebunden ist. In Doppelresonanzexperimenten läßt sich durch den Overhauser-Effekt durch Absättigung des Elektronenspinsystems die Intensität einer Kernresonanzabsorption bis zum Faktor 100 bei gleichzeitiger Verkleinerung der Linienbreite steigern, wie am Beispiel von bestrahltem Polyäthylen mit genügend hoher Konzentration an freien Elektronenspins bewiesen wurde.

H. Primas, Zürich, erläuterte einen neuen Typ eines Kernresonanz-Stabilisators. Dabei wird eine scharfe Linie des Spektrums (äußerer oder innerer Standard) benutzt, um das Feld zu stabilisieren, während gleichzeitig mit einem Tonfrequenzseitenband relativ zu dieser Linie das Spektrum vermessen wird. Die Linearität des Spektrums und die Genauigkeit der Frequenzskala ist dann allein von der Güte des Tonfrequenzgenerators bedingt und wird mit 0,1 Hz angegeben. Wegen der außerordentlichen Konstanz über beliebig lange Zeiten läßt sich außerdem noch durch längere Meßzeiten das Signal-Rausch-Verhältnis verbessern.

Das Kristallwasser in Kristallen der Familie der Zeolithe, über die X. Paré, Grenoble, vortrug, verhält sich wie eine anisotrope Flüssigkeit, gibt also die für Flüssigkeiten charakteristischen scharfen Absorptionslinien, und zwar für Protonen zwei getrennte Linien von Molekülen an verschiedenen Stellen des Gitters. Beim Austausch mit schwerem Wasser läßt sich das im Gleichgewicht entstehende HDO durch Aufspaltung der Protonenlinie in ein Triplet durch Kopplung mit dem Spin des D nachweisen.

J. J. Turner, Cambridge, untersuchte die Kopplungskonstanten in Verbindungen des Typ $\text{SiH}_n\text{X}_{n-4}$ ($\text{X} = \text{Halogen}$), und zwar nach der "wiggle-beat"-Methode für Substanzen mit 95 % Deuterium-Gehalt. J_{HH} nimmt zu mit dem Winkel HSiH ($\text{SiH}_4 : -2,75 \text{ Hz}; \text{SiH}_2\text{X}_2 : -24 \text{ Hz}$), im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den Methanen. Dies läßt sich mit der Theorie von Karplus verstehen, wenn diese Konstanten negativ sind, denn der negative Beitrag zu J sollte von einer Vergrößerung des H-H-Abstandes unabhängig sein, während der positive Beitrag stark abnimmt. Für SiH_4 wurden die vier Integrale zwischen den H-(1s)- und $\text{Si}(\text{sp}^3)$ -Eigenfunktionen berechnet und ergeben mit $\Delta E = 6,7 \text{ eV}$, der für die Fermi-Wechselwirkung wesentlichen mittleren Anregungsenergie, $J_{\text{HH}} = 2,75 \text{ Hz}$. Die Kopplungskonstanten zwischen den Protonen und Silicium, gemessen mit Hilfe des ^{29}Si -Isotops, liegen zwischen 202 Hz (SiH_4) und 285 Hz (SiH_2X_2) und scheinen linear von J_{HH} abzuhängen.

Die Kernresonanz-Spektren von 100 Pyridin-Derivaten wurden von W. Brügel, Ludwigshafen, gemessen und nach ihren Werten der Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebung analysiert. Die Kopplungskonstanten liegen in bemerkenswert engen Grenzen, nämlich ca. $\pm 1 \text{ Hz}$ (für den gleichen Substitutionstyp noch erheblich weniger). Vornehmlich die chemische Verschiebung der Protonen in 2- und 6-Stellung sind abhängig vom Lösungsmittel. Die chemische Verschiebung erlaubt Rückschlüsse auf die Elektronenverteilung im Pyridinring und läßt sich zu den Donator- und Acceptor-eigenschaften der Substituenten in Beziehung setzen.

Durch derartige heuristische Regeln wird die rechnerische Analyse eines Pyridin-Derivats wesentlich vereinfacht, wenn ein Substitutionstyp einmal vermessen ist.

Über die Kernresonanz-Spektren der höheren Cycloalkane in fester Phase von 130 °C bis zum Schmelzpunkt und in flüssiger Phase berichtete P. Bonmer, Zürich. Die 5-, 6-, 7- und 8-Ringe geben in fester Phase ein einziges Signal mit einem scharf definierten Transformationspunkt des zweiten Moments. Bei den 10-, 12-, 13-, 14- und 17-Ringen erfolgt ein gradueller Übergang in einem relativ weiten Temperaturbereich von einem breiten in ein sehr scharfes Signal, ohne daß ein definierter Umwandlungspunkt besteht.

Der intramolekulare Protonenaustausch in aromatischen Carbonium-Ionen wurde von C. MacLean, Amsterdam, mit der Kernresonanzmethode untersucht. Bei Zimmertemperatur besteht das Spektrum aus einer scharfen Linie, die gemeinsam den Ringprotonen und dem addierten Proton, und einer anderen, die gemeinsam den Methyl-Gruppen zuzuordnen ist. Bei tieferer Temperatur – Mesitylen bei -75 °C – spalten diese Signale auf in die einer CH_2 -Gruppe und die der CH-Ringprotonen einerseits und in die der ortho- und para-Methyl-Substituenten andererseits, da nun die monomolekulare Reaktion der Wanderung des Protons zwischen den Ring-Kohlenstoffatomen genügend verlangsamt ist. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß ist 15 kcal/Mol. Weiter läßt sich die chemische Verschiebung der Ring- und Methyl-Protonen dazu benutzen, die Überschußladung am benachbarten Kohlenstoff-Atom zu bestimmen: + 0,24 für die para-, + 0,17 für die meta- und + 0,21 für die ortho-Stellung, während die Hückelsche MO-Näherung den Wert 0 und die SCF-Näherung von Pariser und Parr einen negativen Wert für die meta-Stellung ergibt. Die gefundenen Werte lassen sich erst verstehen, wenn man in einer Konfigurationswechselwirkung mehrfach angeregte Konfigurationen mitberücksichtigt.

Obwohl bei den Dimeren der Aluminiumtrialkyle, über die E.G. Hoffmann, Mülheim (Ruhr), berichtete, eine magnetische Verschiebung zwischen den Protonen in Brücken- und Außenständigen Alkyl-Gruppen besteht, tritt bei Zimmertemperatur nur ein scharfes Signal auf, d. h. die Lebensdauer eines einzelnen Dimeren ist kleiner als 10 msec. Durch Änderung des Mischungsverhältnisses von zwei Alkyl-Gruppen, von der die eine gegenüber der anderen bevorzugt in die Brückenstellung eingebaut wird, läßt sich die Struktur des Dimeren bestimmen, ohne daß man den Austausch einfrieren muß. Bei einer Mischung von z. B. Methyl- und i-Butyl-Gruppen im Verhältnis 1:2 entspricht die Lage der Methylgruppen-Resonanz ausschließlich Brückenstellung, während die chemische Verschiebung der Außenständigen Methylgruppen aus der Lage der Resonanz in reinem Aluminiumtrimethyl extrapoliert wird. Bei weiterer Verkleinerung dieses Verhältnisses werden auch i-Butyl-Gruppen in die Brücke eingebaut, wie die Veränderung der chemischen Verschiebung der $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppe zeigt.

Über die Anwendung der reinen Kernquadrupolresonanz zum Studium der Strahlenschädigung in organischen Kristallen berichtete M. Read, Lüttich. Gemessen wurde die Chlor-35-Resonanz in p-Dichlorbenzol in sehr verdünnter fester Lösung im Gitter von Durol, Naphthalin, Gallein und Anthracen sowie die Brom-81-Resonanz in p-Dibrombenzol in einem weiten Konzentrationsbereich im Gitter von Durol. Die Absorption nimmt exponentiell mit der Kobalt-60-Strahlendosis ab. Dabei ist der Proportionalitätsfaktor weitgehend unabhängig vom Wert der Strahlenempfindlichkeit des p-Dihalogenbenzols im reinen Zustand, sondern vielmehr charakteristisch für die entsprechenden Werte des Lösungsmittels.

E. Lipperl und W. Lüder, Stuttgart, untersuchten die Mesomerie und Isomerie des p-Dimethylaminozimtsäurenitrils mittels Kernresonanz- und UV-Spektrskopie. Das cis- und das trans-Isomere besitzen je zwei Paare von Ringprotonensignalen (ortho bzw. meta) und Vinylprotonensignalen (α bzw. β). Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten lassen erkennen, daß die cis-Form keine Wasserstoffbrücken-Bindung einer CH-Ringvalenz zur π -Elektronenwolke der Nitrilgruppe besitzt und daß die Resonanz vom Amino-Stickstoffatom bis zum Nitril-Stickstoffatom durchläuft. Die Ähnlichkeit der UV-Absorptionsspektren der Isomeren ist darauf zurückzuführen, daß wegen der nahezu planaren Konfiguration auch der cis-Form die langwelligen Absorptionsbanden etwa bei den gleichen Wellenzahlen liegen, während die Intensität der p-Bande der cis-Form entsprechend dem kürzeren Übergangsmoment kleiner ist als die der trans-Form. Lichteinstrahlung in diese Bande bewirkt eine rasche Einstellung des photochemischen cis/trans-Gleichgewichtes (Summe der Quantausbeuten ≈ 1). Diese Befunde stehen im Einklang mit der kurzen Lebensdauer des Singlett-Anregungszustandes der trans-Form ($< 6 \times 10^{-10} \text{ sec}$) und den geringen Fluoreszenzquantenausbeuten (trans $\approx 5\%$) sowie mit den Ergebnissen anderer spektroskopischer Messungen.

Mikrowellenspektroskopie

Der Hauptvortrag von E. B. Wilson, jr., (Cambridge, Mass., USA) behandelte im wesentlichen die Probleme, die bei mikrowellenspektroskopischen Untersuchungen auftreten, wenn man die Meßergebnisse in Bezug auf die Moleküstruktur auswerten will. Eingehend wurden die Faktoren besprochen, die – bedingt durch die stets vorhandene Nullpunktsschwingung – eine Unsicherheit in der Lokalisierung der Atome innerhalb eines Moleküls mit sich bringen. Die Genauigkeit, die zur Diskussion von Molekülstrukturen und Bindungseigenschaften als angemessen erscheint, wird mit etwa 0,01 Å angegeben, obwohl die Meßergebnisse wesentlich genauere Berechnungen, insbes. mit Hilfe der Substitutionsmethode von *Craitchman*, erlauben. Die Bedeutung und Grenzen, die die Methode der Ermittlung der sog. r_s -Struktur mit sich bringt, wurden eingehend diskutiert.

Der Einführungsvortrag von W. Maier (Freiburg/Br.) gab einen Überblick über die Ergebnisse der Mikrowellenspektroskopie in den letzten Jahren. Es wurden die apparativen und experimentellen Fortschritte geschildert. Die Verwendung des Backward-Wave-Oscillators (Carcinotrons) und die damit verbundenen Vorteile sowie die Probleme der Hohlraum-Spektrometer und der Maser-Spektrometer wurden diskutiert. Weiterhin wurde das Problem der gehinderten Rotation – bedingt durch Potentialschwellen – ausführlich dargestellt, sowohl von der experimentellen als auch von der theoretischen Seite her. Die Bedeutung der Behandlung der gehinderten inneren Rotationen für die Bestimmung von Molekülstrukturen wurde an Beispielen gezeigt.

M. Winnewisser, H. K. Bodenseh und W. Zeil, Karlsruhe, berichteten über mikrowellenspektroskopische Untersuchungen an Tertiärbutylacetylen, 1-Deutero-tertiärbutylacetylen, Tertiär-butylchlorid und Phenylacetylen²⁾. Obwohl nur eine ungenügende Anzahl von Isotopensubstitutionen zur Verfügung stand, wurde versucht, eine wahrscheinliche Struktur anzugeben. Es zeigte sich, daß der C-C-Abstand neben der C≡C-Bindung etwas größer ist, als er für Methylacetylen und Acetonitril angegeben wird. Beim Phenylacetylen ist bemerkenswert, daß der Benzolring durch die Substitution der Acetylen-Gruppe offensichtlich nicht beeinflußt wird, d. h. seine geometrischen Dimensionen sind gleich denen des freien Benzols.

H. A. Dijkerman, Utrecht, berichtete über ein Stark-Hohlraum-Spektrometer, das in der H₀ml-Welle arbeitet. Dabei ist das

²⁾ Vgl. Angew. Chem. 73, 171 [1961].

Stark-Feld senkrecht zum elektrischen Vektor des Mikrowellenfeldes. Dies bedeutet, daß Stark-Übergänge von $\Delta M = \pm 1$ möglich sind. Im Falle von Molekülen, die ein Atom mit einem Quadrupolmoment besitzen, treten Rotationsübergänge auf, welche nur eine Stark-Komponente besitzen, die nicht durch das Quadrupolmoment beeinflußt wird. Diese Komponente kann mit den üblichen Anordnungen nicht beobachtet werden. Die Apparatur erlaubt weiterhin eine absolute Bestimmung von Dipolmomenten ohne Vergleich mit dem Stark-Effekt von Molekülen, die ein bekanntes Dipolmoment besitzen. Es konnten die Dipolmomente von Methylchlorid und COS auf besser als $1/1000$ genau bestimmt werden. CH₃³⁵Cl: $\mu = 1,984$ D, CH₃³⁷Cl: $\mu = 1,892$ D, COS: $\mu = 0,7124$ D $\pm 0,0002$ D.

J. Sheridan und J. K. Tyler, Birmingham, berichteten über Messungen an linearen Molekülen, insbesondere am Fluoreyanid und Fluoracetylen. Neu vermessen wurden ³⁵ClC¹⁵N, ³⁷ClC¹⁷N, JC¹⁵N, ³⁵Cl¹³CCH und ³⁵ClC¹³CH. Für alle Halogencyanide wird ein CN-Abstand von 1,159 Å gefunden. Der CF-Abstand im Fluoracetylen ist bemerkenswert kurz (1,279 Å). Jodacetylen ergab kein Mikrowellenspektrum; offensichtlich ist das Dipolmoment zu klein.

D. R. Lide und D. Christensen, Kopenhagen, untersuchten mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie die Strukturen des Vinylfluorids und Propylen. Bemerkenswert ist der F-C-H-Winkel im Vinylfluorid von 110° gegenüber einem F-C-C-Winkel von 120,8°. Beim Propylen ist der hohe Wert des C-C-C-Winkels von 124,3° auffällig.

J. Rastrup-Andersen, Kopenhagen, berichtete über die Totalaufklärung der Struktur des Thiophens mit Hilfe der Mikrowellenspektroskopie. Der Winkel am Schwefel beträgt 92°, der C=C-Abstand im Ring 1,370 Å, der C-C-Abstand 1,423 Å und der C-S-Abstand 1,714 Å.

A. Bauder, Zürich, berichtete über Messungen am Cyclobutanon. Die vier C-Atome und das Sauerstoff-Atom liegen in einer Ebene. Das Molekül besitzt die Symmetrie C_{2v}.

D. E. Mann und L. J. Nugent bearbeiteten die Mikrowellenspektren von Tertiärbutyleyanid und Tertiärbutylacetylen. Die Winkel am tert. C-Atom betragen etwa 111°, die C-C-Abstände neben der C≡C-Bindung wurden zu 1,473 Å bzw. 1,495 Å errechnet unter der Voraussetzung von C-C-Abständen, die denen des Isobutans entsprechen.

[VB 503]

Desoxyribonucleinsäure

Tagung der Société de Chimie Physique in Col de Voza

26.–30. Juni 1961

Die Doppelstrangnatur der Desoxyribonucleinsäure (DNS), erstmalig postuliert von Watson und Crick (1953) ist durch viele Untersuchungen bestätigt worden. In dem langen steifen Molekül ist jeweils eine Adenin- bzw. Guaninbase des einen Strangs mit einer Thymin- bzw. Cytosinbase des anderen Strangs durch Wasserstoffbrücken gepaart. Röntgenuntersuchungen schließen andere Basenpaarungen in der DNS aus; außerdem gibt es keine Anhaltspunkte für eine komplexe Superstruktur, z. B. ein Vierstrang-DNS-Molekül (Wilkins, London). Auch die hochmolekulare Ribonucleinsäure (RNS) zeigt eine partielle Doppelstrang-Natur; die von Doty für die RNS (in Lösung) vorgeschlagene Struktur der Haarnadelförmigen Schleifen („loops“) erfährt dadurch eine Bestätigung. Die DNS aus Zellkernen und Bakterien (untersucht in Salzlösungen) läßt eine Zickzack-Struktur mit geradlinigen Segmenten und heterogen zusammengesetzten Knickpunkten erkennen, Molekulargewicht 6·10⁶ bis 8·10⁶ (Sadron, Strasbourg). Die DNS-Moleküle haben eine Hydrathülle, deren Stärke von ihrer Basenzusammensetzung abhängt (V. Luzatti, Strasbourg).

Wie groß ist ein DNS-Molekül? Aus dem Bakteriophagen T₂ kann man eine DNS mit einem Molekulargewicht von etwa 100·10⁶ isolieren (Molekulargewichtsbestimmung durch Autoradiographie von ³²P-markierter DNS). Moleküle dieser Größe werden durch Scherkräfte, die bei den üblichen Isolierungsmethoden für DNS auftreten (z. B. beim Pipettieren, homogenisieren im Starmix) zerrissen. Berechnungen ergaben, daß ein hochmolekulares gestrecktes DNS-Molekül beim Durchfluß durch Kapillaren Scherkräften unterworfen ist, die groß genug sind, um kovalente Bindungen zu zerreißen. Das Molekül zerbricht dabei in der Mitte, wodurch sich die geringe Heterogenität in der Molekülgröße erklären läßt (Levinthal, Cambridge/USA).

Lassen sich die beiden Stränge eines DNS-Moleküls voneinander trennen und wie verhält es sich mit der biologischen Aktivität der-

artig denaturierter DNS? Native DNS zeigt einen sogenannten Schmelzpunkt: Beim Erhitzen einer DNS-Lösung ändern sich bei einer bestimmten Temperatur viele physikalische Eigenschaften des DNS-Moleküls. Die Ursache dafür ist das Aufspulen des DNS-Doppelstranges. Parallel mit dieser Denaturierung werden biologisch aktive DNS-Moleküle (Transformationsfaktoren) inaktiviert. Die Renaturierung (Wiederzusammenfügen komplementärer Einzelstrände) ist durch sehr langsames Abkühlen einer hitze-denaturierten DNS-Lösung möglich. Gleichzeitig damit bildet sich die biologische Aktivität zum Teil zurück (Marmur, Waltham/USA). Mit der eleganten Methode der CsCl-Dichtegradienten-Zentrifugation (Meselson, Vinograd, Stahl, 1957) kann man ferner zeigen, daß eine Mischung von DNS-Molekülen aus genetisch verwandten Bakterienspezies nach De- und Renaturierung sogenannte Hybride bilden kann, d. h. eine DNS-Doppelhelix enthält Einzelstränge von DNS-Molekülen verschiedener Spezies. DNS-Moleküle von genetisch nicht verwandten Stämmen bilden keine Hybride. Die Hybrid-Bildung biologisch nachzuweisen, gelingt, wenn man verschiedene DNS-Moleküle mit jeweils verschiedenen genetischen Markern dem Schmelzprozeß unterwirft; nach der Renaturierung findet man dann DNS-Moleküle, die zwei verschiedene Marker in sich vereinigen (Herriot, Baltimore/USA).

Grossman (Waltham/USA) berichtete über die antigene Wirkung von DNS. Nur denaturierte Phagen-DNS (diese enthält Glucose) zeigt eine starke antigene Wirkung, nicht die native. Aber auch denaturierte Desoxyribonucleinsäure aus anderen Quellen, die keinen Zucker enthalten, besitzen antigene Eigenschaften.

Die Wirkung der UV-Strahlung auf Nucleinsäuren ist eingehend untersucht worden (Shugar, Warschau; Berends, Delft/Niederlande); Wacker, Frankfurt). Nur die Pyrimidinbasen der Nucleinsäuren reagieren. Die Purine sind auf Grund geringerer Quantenausbeute wesentlich resistenter gegen UV-Bestrahlung. Zwei Reak-