

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  $-170^\circ\text{C}$  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.  $1400^\circ\text{C}$  konnte während des Bedampfungsvorganges am Ort des Präparates eine Strahlungstemperatur von  $-170^\circ\text{C}$  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.  $100 \text{ \AA}$  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 Spin-Entkoppelung zur Analyse von komplizierten Spektren behandelt.

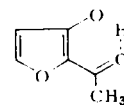
Derivate des  $\beta$ -Hydroxyfurans (1) liegen zu über 99 % in der  $\Delta^2$ -Furenidon-(4)-Form (2) vor. Als einzige bisher bekannte Ausnahme liegt 2-Acetyl-3-hydroxyfuran (Isomaltol) ausschließlich in der durch eine starke, im NMR-Spektrum nachweisbare Wasserstoffbrücke stabilisierten Enolform (3)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



(1)



(2)



(3)