

[\*] Dr. K.-D. Kampe  
Farwerke Hoechst AG  
623 Frankfurt/Main 80

[1] K.-D. Kampe, Tetrahedron Letters 1969, 117.

### Gaschromatographische Bestimmung der Reinheit und polarisationsoptische Qualitätsprüfung von Molekül-Einkristallen hoher Qualität

Von N. Karl<sup>[\*]</sup>

Zur Untersuchung der Halbleitereigenschaften (besonders der Beweglichkeiten und Lebensdauern von Ladungsträgern), zum Studium optischer Prozesse (besonders der Singulett- und Triplet-Exciton-Wanderung, der Fluoreszenz und Phosphoreszenz) und der ESR an Triplet-Excitonen in Kristallen organischer Verbindungen mit  $\pi$ -Elektronensystemen, z.B. Naphthalin, Anthracen, Fluoren, sind die Anforderungen an die chemische Reinheit der Kristalle, an spezielle Dotierungen und an die kristallographische Qualität in den letzten Jahren ständig gestiegen.

Durch Zonenschmelz-Reinigung und Kristallzucht aus der Schmelze oder durch Sublimation lassen sich häufig chemische Reinheiten unter 1 ppm bezüglich aller Verunreinigungen, in der Größenordnung 0.01 ppm bezüglich spezieller Verunreinigungen erzielen. Die besten Kristalle sind von „optischer“ Qualität.

Die gaschromatographische Analyse gestattet bei guter Trennung Verunreinigungen und Dotierungsmittelkonzentrationen bis in den ppm-Bereich zu erfassen. Die Problematik liegt im Nachweis sehr ähnlicher, schwer trennbarer Substanzen. Die Systeme Thionaphthen (Benz[b]thiophen)—Naphthalin und Phenazin—Anthracen wurden als typische Beispiele näher untersucht. Das erstgenannte System läßt sich auf einer 5 m  $\times$  3/8"-Säule mit 20% LiCl auf Chromosorb P-NAW bei 150 °C bis herab zu etwa 50 ppm Thionaphthen in Naphthalin mit einem Flammionisationsdetektor quantitativ erfassen. Anthracen zersetzt sich auf dieser Säule. Die Trennung Phenazin—Anthracen gelingt auf einer 1.5 m  $\times$  1/8"-Säule mit 10% XE-60 auf Chromosorb W-AW-DMCS bei 140 °C. Die Nachweisgrenze für Phenazin in Anthracen liegt ebenfalls bei etwa 50 ppm. Die gaschromatographische Bestimmung der Verteilungskoeffizienten ist im Gang.

Die kristallographische Qualität von Aromaten-Einkristallen läßt sich bequem aus den Interferenzbildern, die man im monochromatischen, polarisierten, konvergenten Licht erhält, beurteilen. (Sie dienen auch zur genauen Orientierung der Kristalle.)

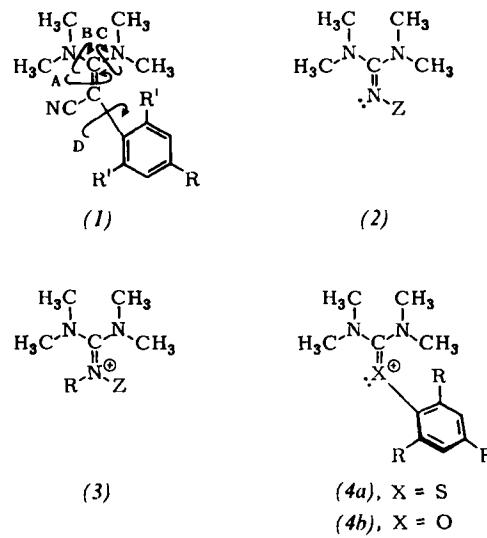
[\*] Dr. N. Karl  
2. und 3. Physikalisches Institut — Kristallabor —  
der Universität  
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 12

### NMR-Untersuchungen zur Rotation und Inversion an Doppelbindungen

Von H. Kessler<sup>[\*]</sup>

Mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren werden die thermischen *cis-trans*- oder *syn-anti*-Isomerisierungen in den Verbindungen (1)–(4) untersucht.

In den Ketenaminalen (1) ( $R' = H$ ,  $R = H$ , F, Cl, Br,  $COOCH_3$ ,  $COCH_3$ , CN,  $NO_2$ ) können bis zu vier Rotationsbarrieren (A, B, C, D) nebeneinander bestimmt werden, deren Größe mit den Hammettschen  $\sigma_p$ -Konstanten des Restes R korreliert werden können. Unter der Annahme, daß die Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$  gleich null ist, lassen sich die Hammettschen Reaktionskonstanten ermitteln. Sie be tragen für die Rotation um die CC-Doppelbindung (A) in 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel  $\rho_A = +2.75$  (Korre-



lationskoeffizient  $r = 0.99$ ); um die beiden CN-Einfachbindungen (B, C) in  $CDCl_3$   $\rho_B = -0.96$  ( $r = -0.98$ ) und  $\rho_C = -1.35$  ( $r = -0.96$ ) sowie für die im Falle  $R = COOCH_3$ ,  $COCH_3$ , CN,  $NO_2$  in  $CDCl_3$  beobachtete Rotation um die C-Arylbindung (D)  $\rho_D = -0.82$  ( $r = 0.79$ )<sup>[3]</sup>. Am Beispiel der *p*-Brom-Verbindung (1),  $R' = H$ ,  $R = Br$ , wird gezeigt, daß die Rotation um die CC-Doppelbindung mit steigender Polarität des Lösungsmittels erleichtert wird. Im Gegensatz dazu hat dessen Polarität keinen messbaren Einfluß auf die Inversionsgeschwindigkeit am doppelt gebundenen Stickstoffatom in den Guanidinen (2)<sup>[1]</sup>. Diese wird aber durch protonische Lösungsmittel ( $CD_3OD$ ,  $CDCl_3 + CF_3COOH$ ) durch Protonierung am eingezeichneten freien Elektronenpaar verändert. In den Guanidiniumsalzen (3) dagegen ist die *Rotation* um die CN-Doppelbindung nachweisbar<sup>[1]</sup>.

Mit zunehmender Größe der Substituenten R in der Reihe  $R = H, CH_3, i-C_3H_7$  in den Thiuroniumsalzen (4a) wird die *syn-anti*-Isomerisierung in diesen Verbindungen<sup>[2]</sup> erschwert.

[\*] Dr. H. Kessler  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

- [1] H. Kessler u. D. Leibfritz, Tetrahedron, im Druck.
- [2] H. Kessler u. D. Leibfritz, Tetrahedron Letters 1969, 427; H. Kessler, H. O. Kalinowski u. C. v. Chamier, Liebigs Ann. Chem. 727, 228 (1969).
- [3] Die  $\rho$ -Werte gelten für 25 °C.

### Trennung der Erdalkalimetalle an Cellulosesäulen

Von H. Klamberg (Vortr.) und W. Lohr<sup>[\*]</sup>

Alle sechs Elemente der 2. Hauptgruppe des Periodensystems lassen sich papierchromatographisch schnell und sicher voneinander trennen. Dieses Verfahren, bei dem das Fließmittel Methanol : Wasser : konz. Salzsäure = 80 : 10 : 10 Vol.-% die besten Ergebnisse liefert und das durch Entwicklung der Chromatogramme mit 8-Hydroxychinolin im UV-Licht noch Mikrogramm-Mengen der Elemente glatt nebeneinander nachzuweisen gestattet, wurde vor einiger Zeit auf die Arbeitstechnik der Dünnsschicht-Chromatographie unter Verwendung von säuregewaschenem Cellulosepulver als Schichtmaterial übertragen.

Diese Trennmethode bildete den Ausgangspunkt für die Entwicklung eines Verfahrens zur schnellen Trennung von Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium an Cellulosesäulen mit anschließender quantitativer Bestimmung auf photometrischem Wege. Die verwendeten Säulen sind 8 cm lang und haben Durchmesser von etwa 12 mm. Als Adsorbens wurde das ultrafeine Cellulosepulver Nr. 223 U der Fa. Binzer, Hatzfeld, benutzt. Um möglichst kurze Analysenzeiten zu erreichen, wird unter geringem Überdruck gearbeitet.