

Mit der Berechnung von Kraftkonstanten aus vollständig zugeordneten Schwingungsspektren befaßten sich Vorträge von *Duinker* und *Mills*, von *Sawodny* und von *Strey*. Letzterer trug über Berechnungen von Kraftkonstanten nach einem Iterationsverfahren an den Molekeln H_2O und C_2H_4 sowie ihren Isotopen Deuterium- und ^{18}O -Derivaten vor. *Duinker* und *Mills* berechneten aus den Schwingungen des Benzols und aus Coriolis-zeta-Koeffizienten einen neuen Satz von Valenzkraftkonstanten, wobei eine begrenzte Zahl von Wechselwirkungskonstanten auf der Basis eines Hybrid-Orbital-Kraftfeldes berücksichtigt wurden. Die erhaltenen Kraftkonstanten sind in guter Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen und lassen sich auf halogenierte Benzolderivate sowie Pyridin und seine Deuteriumderivate mit nur kleinen Änderungen übertragen. — *Sawodny* berechnete aus den Grundschwingungen von Molekeln gegebener geometrischer Anordnung vollständige Sätze von Kraftkonstanten des allgemeinen Valenzkraftmodells, indem er die als ungekoppelt angesehenen Schwingungen einzelnen inneren Koordinaten zuordnet und daraus Ausgangslösungen für die Kraftkonstanten erhält, die durch stufenweise Einführung der kinetischen Kopplung nach dem Newton-Verfahren verbessert werden. Das Verfahren liefert gute Resultate, wenn die Normalschwingungen jeweils überwiegend durch eine Symmetriekoordinate bestimmt sind. [VB 812]

Untersuchung der Rotationsisomerie olefinischer Verbindungen durch NMR-Spektroskopie

A. A. Bothner-By, Pittsburgh, Pa. (USA)

GDCh-Ortsverband Berlin, am 25. Mai 1964

Stark aufgelöste ^1H -NMR-Spektren (und, wenn möglich ^{19}F -NMR-Spektren) wurden von folgenden Substanzen aufgenommen: substituierten Propenen (3-Fluor-, 3,3-Difluor- und 3,3,3-Trifluor-1-propen und den entsprechenden Chlor-Verbindungen), Butadienen (2-Fluor- und 2-Chlor-butadien sowie den drei isomeren 1,4-Dichlor- und 1,4-Diphenylbutadienen) und Acroleinen (α -Methyl-zimtaldehyd, Ocimen und Allo-ocimen). Chemische Verschiebungen und Spin-Spin-Kopplungskonstanten wurden genauestens bestimmt; dazu diente u. a. ein IBM 7090-Computer. Aus den Ergebnissen und aus Literaturwerten können Schlüsse gezogen werden auf den Einfluß der Substituenten und der räumlichen Form auf die H-H- und H-F-Kopplungskonstanten sowie auf die Form der Potentialkurven für Rotationen um die C-C-Bindung. Bei den substituierten Propenen hängen die Mengenverhältnisse der Konformer stark von der Größe und den elektronischen Eigenschaften der Substituenten ab; bei den Butadienen und Acroleinen ist stets die planare symmetrische trans-Form bevorzugt. [VB 818]

RUNDSCHAU

Die ^{31}P -NMR-Spektren von Phosphor-Stickstoff-Verbindungen maßen *M. L. Nielsen* und *J. V. Pustinger jr.* Die angegebenen Beziehungen zwischen der chemischen Verschiebung des ^{31}P -Signals in vielfach koordinierten Phosphor-Verbindungen und der Struktur der Verbindung sind von Nutzen bei der Identifizierung unbekannter Verbindungen. Der Ersatz von -OR oder -ONa durch $-\text{NH}_2$ verschiebt das Signal zu kleinerer Feldstärke; der Effekt ist bei kovalenten Verbindungen größer als bei Salzen. Auch Ersatz von -O- durch -NH- in Ketten- oder Ringverbindungen gibt eine negative Verschiebung, außer bei $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{R}_2$. Aliphatische R in Verbindungen mit der P-NR₂-Gruppierung geben Verschiebungen zu kleineren Feldstärken als aromatische. Bei Phosphonitril-Verbindungen haben die Trimeren negativere Verschiebungen als die Tetrameren. Auch Spin-Spin-Aufspaltungen mit ^{31}P und ^1H wurden beobachtet; dabei stört das Quadrupolmoment von ^{14}N nicht wesentlich. / *J. physic. Chemistry* 68, 152 (1964) / -Hz. [Rd 919]

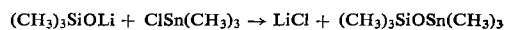
Die strahlenchemische Synthese von Jodonium-Verbindungen beschreibt *A. MacLachlan*. Bei der γ - oder β -Bestrahlung von Jodbenzol allein oder in Mischung mit Chlor- oder Brombenzol entstehen Jodaddukte von Diphenyljodoniumhalogeniden. Freies Jod drängt die Bildung von Jodonium-Verbindungen zurück. Da bei Einsatz von p-Chlor- und p-Bromtoluol die gemischten Jodonium-Verbindungen entstehen, wird angenommen, daß aus Halogenbenzol gebildete Phenylradikale sich an Jodbenzol addieren. Darauf folgt Elektronenaustausch mit Halogenatomen zu den Jodoniumsalzen. / *J. physic. Chemistry* 68, 205 (1964) / -Hz. [Rd 918]

Die photochemische Ätzung von Bleifilmen mit Nitromethandampf untersuchte *L. H. Kaplan*. Die Ätzgeschwindigkeit (größenordnungsmäßig 10 Å/min) ist dem Gasvolumen umgekehrt, der Quadratwurzel der Bestrahlungsintensität und dem Nitromethan-Partialdruck direkt proportional. Oberhalb einer Sättigungsgrenze beschleunigt Erhöhung des Nitromethan-Drucks die Reaktion nicht mehr; geringe Mengen von Inertgas (Stickstoff) hemmen die Reaktion stark. Die Reaktion wird am stärksten beschleunigt durch Licht der Wellenlängen 2630–2730 Å, dagegen stark gehemmt durch

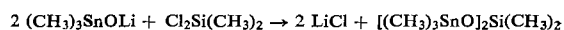
Licht der Wellenlängen 2480–2580 Å. Durch Licht von 2630–2730 Å wird Nitromethan angeregt, wobei letztlich Methylradikale entstehen sollen; Licht von 2480–2580 Å hemmt die Reaktion durch Zersetzung des gebildeten Tetramethylbleis. Die Reaktion könnte für die Herstellung gedruckter Schaltungen im Mikromaßstab Bedeutung erlangen. *J. physic. Chemistry* 68, 94 (1964) / -Hz. [Rd 920]

Die Synthese von reinem, wasserfreiem Zinn(II)-phosphit gelang *J. D. Donaldson*, *W. Moser* und *W. B. Simpson*. Sie erhitzten wasserfreie phosphorige Säure etwas über den Schmelzpunkt (74 °C) und fügten SnO zu, das sich schnell löste. Aus der abgekühlten, viscosen Flüssigkeit schieden sich erst nach Wasserzusatz farblose Kristalle von SnHPO_3 aus (90 % Ausbeute). Drei andere Synthesewege sind ungünstiger. — SnHPO_3 kristallisiert orthorhombisch; Raumgruppe Pnnm oder Pnn2. Es ist in Wasser, Aceton, Äthanol, 2N Essigsäure und $\text{N H}_3\text{PO}_3$ schwer löslich. Bei Zimmertemperatur läßt es sich mehrere Monate in einem Glasgefäß im Tageslicht und sogar unter Wasser unzerstört aufbewahren. SnHPO_3 schmilzt bei 316 °C und zersetzt sich oberhalb 325 °C in H_3P , H_2 , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$. Die Synthese von basischem Zinn(II)-phosphit gelang nicht. / *J. chem. Soc. (London)* 1964, 323 / -Kr. [Rd 916]

Die Eigenschaften von Alkylstannosiloxanen, Alkylsiloxanen und Alkylstannoxanen verglichen *H. Schmidbaur* und *H. Husek*. Sie gewannen z. B. Hexamethylstannosiloxan, $\text{Fp} = -59^\circ\text{C}$, $\text{Kp} = 141^\circ\text{C}/720\text{ Torr}$, in 78-proz. Ausbeute nach



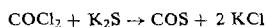
Das einfachste Distannosiloxan, $\text{Kp} = 77^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$, bildet sich in 86-proz. Ausbeute nach



Das analoge Stannodisiloxan wurde ebenfalls hergestellt. Die Alkylstannosiloxane sind farblose, größtenteils unangenehm riechende und stark toxische Verbindungen. Sie sind thermisch nicht so stabil wie die Alkylsiloxane und -stannoxane. Die meisten Verbindungen zerfallen oberhalb 150 °C in Siloxane

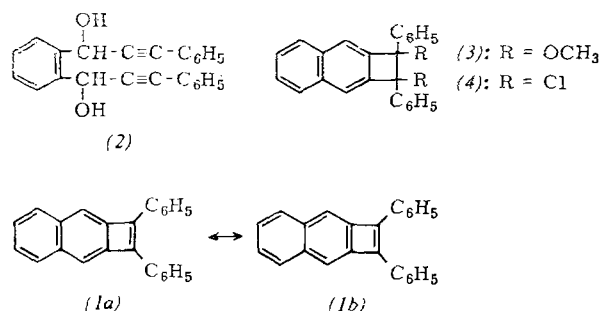
und Stannoxane. Die Alkylstannosiloxane liegen monomer vor; sie sind gegenüber elektrophilen und nucleophilen Agenten sehr reaktiv. Sie ähneln darin den (noch reaktionsfähigen) Alkylstannoxanen. Die NMR-Spektren zeigen die graduelle Änderung der Bindungsverhältnisse in Siloxanen, Stannosiloxanen und Stannoxanen. / *J. organometallic Chem.* 1, 244 (1964) / -Kr. [Rd 896]

Umsetzungen von Sulfiden in geschmolzenen Salzen untersuchten *M. Fild, W. Sundermeyer und O. Glemser*. Sie lösten in der Schmelze eines LiCl/KCl-Eutektikums 20–30 Gew.-% K₂S und leiteten bei 380–400 °C Phosgen ein. Es entstand Kohlenoxydsulfid nach



in 75-proz. Ausbeute; der Rest des COCl₂ wurde in CO₂ umgewandelt. Beim Durchleiten von Trimethylchlorsilan bildete sich Hexamethyldisilthian, (CH₃)₃Si-S-Si(CH₃)₃, in 81-proz. Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Chlorsilan. / *Chem. Ber.* 97, 620 (1964) / -Kr. [Rd 897]

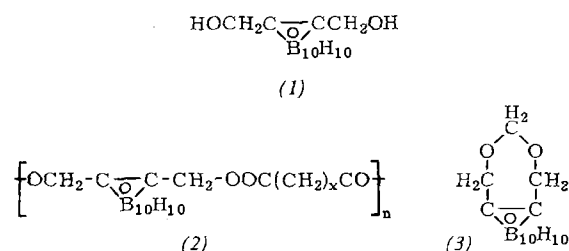
Die Darstellung von 1.2-Diphenylnaphtho[b]cyclobutadien (1) gelang *M. P. Cava, B. Y. Hwang und J. P. Van Meter*. (1) bildet sich aus dem Bis-propargylalkohol (2), der mit HCl/Methanol in 1.2-Dimethoxy-1.2-diphenylnaphtho[b]cyclobuten (3) übergeht. Acetylchlorid wandelt (3) in die 1.2-Dichlor-Verbindung (4) um, die mit Zinkstaub in siedendem Benzol in wenigen Minuten in das Cyclobutadien (1) übergeht;



scharlachrote Nadeln vom Fp = 137–138 °C, Ausbeute 60 %. (1) ist mehrere Wochen an der Luft beständig; die rote Schmelze wird erst bei 260 °C gelb. (1) ist ein starker Dienophil, der mit 1.3-Diphenylisobenzofuran ein farbloses Addukt bildet. Die Brom-Addition an die Doppelbindung zwischen den beiden phenylgruppen-tragenden C-Atomen des Vierrings beweist ebenfalls den olefinischen Charakter von (1).

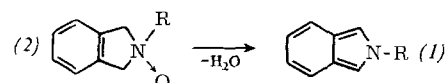
Nach dem NMR-Spektrum ist die Form (1a) bevorzugt; Berechnungen nach der MO-Theorie lassen erkennen, daß die Doppelbindung(en) im Vierring kürzer als die Einfachbindungen sind. / *Chem. Engng. News* 42, Nr. 3, S. 36 (1964) / -Kr. [Rd 887]

Carboran-Polymere erhielten *J. Green* und Mitarbeiter. Carborandiole wie 1.2-Bis-hydroxymethyl-carboran (1) setzen sich z. B. mit Dicarbonsäuren zu Polyestern (2) mit Molekulargewichten von 2000 bis 20000 um. Mit Carboran-di-



carbonsäuren reagierten die Carboran-diole nur schwierig oder gar nicht. Beim Umsatz mit Formaldehyd ergibt (1) cyclische Verbindungen wie (3). Es gelang nicht, den Ring von (3) unter anschließender Bildung eines linearen Polymeren zu öffnen. Carboranymethylacrylat ließ sich homopolymerisieren und mit fluoriertem Acrylat copolymerisieren. Das Homopolymere ist eine harte, spröde Masse, die bei 165 °C Gummikonsistenz annimmt. Auch Carboran-silan-Monomere ließen sich homopolymerisieren. Bei der Copolymerisation mit Dimethylsilanen entstehen zähe, elastische Körper mit Molekulargewichten bis 13000. Diese Carboran-Polymere sind thermisch sehr stabil. Im zugeschmolzenen Rohr sind sie 100 bis 200 Std. bei 350 °C beständig. / *Polymer Letters* 2, 109 (1964) / -Kr. [Rd 917]

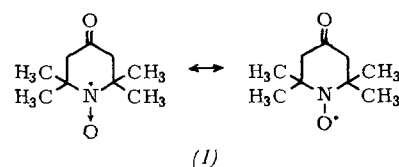
Eine neue Synthese von N-Alkyl-isoindolen (1) durch Pyrolyse der Aminoxyde von N-Alkylisoindolin (2) fanden *J. Theising, W. Schäfer und D. Melchior*. N-Methyl-, N-Äthyl- und N-Butylisoindol wurden in Ausbeuten von 65–40 % als Oxalate oder Trinitrobenzoate isoliert. Ist der Alkylrest



einem konjugierten System benachbart wie z. B. im N-β-Phenyläthyl-isoindolin-N-oxyd, so sinkt die Ausbeute auf 8–11 % N-β-Phenyläthyl-isoindol, daneben entstehen 44 % N-Hydroxy-indolin und Styrol. Die Ausbeute an N-β-Phenyläthyl-isoindol steigt auf 38 %, wenn man das Aminoxyd in siedender butanolischer Kalilauge zersetzt. / *Liebigs Ann. Chem.* 671, 119 (1964) / -W. [Rd 892]

Phenylbor-dihalogenide durch photokatalysierte Reaktion von Benzol mit Bortrihalogeniden erhielten *R. A. Bowie und O. C. Musgrave* in Ausbeuten von 25 % (Dibromid) und 48 % (Dijodid). Bortrichlorid reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit Benzol. Als Zwischenprodukt wird ein 1.2-Addukt angenommen, ähnlich dem, das bei der photokatalysierten Addition von Maleinsäureanhydrid an Benzol entsteht [1]. Die Absorptionsmaxima von unbelichteten benzolischen Lösungen der Bortrihalogenide bei 3150 und 4350 Å werden solchen Anlagerungskomplexen zugeschrieben. / *Proc. chem. Soc. (London)* 1964, 15 / -W. [Rd 911]

Umsetzungen an stabilen, freien Radikalen aus der Reihe der 2.2.6.6-Tetramethylpiperidin-N-oxyd gelangen *E. G. Rozantsev und M. B. Neiman*, ohne daß der Radikalcharakter verloren ging. 2.2.6.6-Tetramethylpiperidin-4-on-N-oxyd (1) (Fp = 36 °C, 5,9·10²³ spin/Mol) konnte zum Radikal-Oxim (Fp = 180 °C, 6,0·10²³ spin/Mol), -Semicarbazon (Fp = 215 °C) und -2.4-Dinitrophenylhydrazon (Fp = 250 °C, Zers.) umgesetzt werden. Überschüssiges Hydroxylaminhydrochlorid bewirkt Beckmann-Umlagerung des Radikal-Oxims zum 2.2.7.7-Tetramethyl-5-homopiperazinon-N-oxyd (Fp = 162 °C; 5,8·10²³ spin/Mol). Die Umsetzung von (1) mit



Äthylmagnesiumbromid führte zu zwei isomeren, tertiären Radikal-Carbinolen der N-Oxyde. Die Wolff-Kishner-Reduktion ergab das 2.2.6.6-Tetramethylpiperidin-N-oxyd (Fp = 38–39 °C). Sämtliche N-Oxyde konnten auch direkt aus Piperidinen und Natriumwolframat oder Silberoxyd erhalten werden. / *Tetrahedron* 20, 131 (1964) / -W. [Rd 910]

[1] *D. Bryce-Smith u. J. E. Lodge, J. chem. Soc. (London)* 1962, 2675.