

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. phys. Chem.* 68, 152 (1964) / -Hz. [Rd 919]

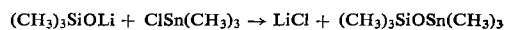
Die strahlenchemische Synthese von Jodonium-Verbindungen beschreibt *A. MacLachlan*. Bei der γ - oder β -Bestrahlung von Jodbenzol allein oder in Mischung mit Chlor- oder Brombenzol entstehen Jodaddukte von Diphenyljodoniumhalogeniden. Freies Jod drängt die Bildung von Jodonium-Verbindungen zurück. Da 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. phys. Chem.* 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

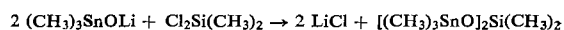
Licht der Wellenlängen 2480–2580 Å. Durch Licht von 2630–2730 Å wird Nitromethan angeregt, wobei letztlich Methylradikale entstehen sollen; Licht von 2480–2580 Å hemmt die Reaktion durch Zersetzung des gebildeten Tetramethylbleis. Die Reaktion könnte für die Herstellung gedruckter Schaltungen im Mikromaßstab Bedeutung erlangen. *J. phys. Chem.* 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 N H_3PO_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. Hussek*. 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