

Die Summenformel des Ecdysterons ergibt sich aus dem Massenspektrum zu  $C_{27}H_{44}O_6$ . Ecdysteron enthält eine  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketogruppe ( $UV: \lambda_{max} = 240 \text{ m}\mu, \epsilon = 13\,600$ ). Das IR-Spektrum des Ecdysterons ist dem des Ecdysons sehr ähnlich, zeigt aber Unterschiede in der Feinstruktur. Die Carbonylbande liegt bei  $1645 \text{ cm}^{-1}$ , die Doppelbindungsbande bei  $1612 \text{ cm}^{-1}$  (Aufnahme in KBr). Im NMR-Spektrum ist bei  $8,66 \tau$  das Signal für die Isopropanol-Endgruppe der Steroid-Seitenkette vorhanden. Die angulären Steroid-Methylgruppen an C-10 und C-13 zeigt das Spektrum ebenfalls.

Ecdysteron ist wahrscheinlich ein  $C_{27}$ -Steroid mit einer Seitenkette wie im Cholesterin. Im Dünnenschichtchromatogramm (Kieselgel) verhält sich das Ecdysteron polarer als Ecdyon. Das Hormon wird beim Besprühen mit Vanillin/Schweifelsäure intensiv türkisfarben.

Eingegangen am 12. November und 21. Dezember 1965 [Z 121]

- [1] A. Butenandt u. P. Karlson, Z. Naturforsch. 9b, 389 (1954).
- [2] P. Karlson, H. Hoffmeister, W. Hoppe u. R. Huber, Liebigs Ann. Chem. 662, 1 (1963).
- [3] P. Karlson, Vitamine u. Hormone 14, 227 (1956).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### 8. Europäischer Kongreß für Molekülspektroskopie

Vom 14. bis 20. August 1965 wurden in Kopenhagen im Rahmen des 8. Europäischen Kongresses für Molekülspektroskopie für etwa 800 Teilnehmer 400 Vorträge in bis zu zehn Parallelsitzungen geboten. Diese große Vortragsszahl wurde – wie B. Bak (Kopenhagen, Dänemark) in der Eröffnungssprache mitteilte – in Kauf genommen, um möglichst vielen Wissenschaftlern aus aller Welt Gelegenheit zur Pflege des fachlichen und persönlichen Kontakts zu geben.

An jedem der vier Vortragstage fanden vier oder fünf Hauptvorträge<sup>[\*]</sup> statt.

R. Daudel (Paris, Frankreich): Le Rôle de la Mécanique Ondulatoire dans l'Interprétation des Spectres Moléculaires; I.M. Mills (Reading, England): Potential Functions and Coriolis Interactions in Polyatomic Molecules; H. Kuhn (Marburg): Optische und elektrische Effekte an Systemen monomolekularen Schichten; H. Preuss (München): Approximative Potentialkurven für Moleküle; M. Kasha (Tallahassee, Fla., USA): The Exciton Model in Molecular Spectroscopy; Th. Förster (Stuttgart): Polarisationsspektren der Fluoreszenz und der Phosphoreszenz; G. J. Hooijtink (Amsterdam, Niederlande): Electronic Spectra of Aromatic Hydrocarbon Molecules and Ions; W. Gordy (North Carolina, USA): Microwave Spectroscopy in the Region of 0,4–4 Millimeters; D. Hadzi (Ljubljana, Jugoslawien): Infrared Spectra of Strongly Hydrogen Bonded Systems; R. L. Mössbauer (München): Recoilless Absorption of Gammaradiation and its Application to Problems of Electronic Shielding in Rare Earths; J. Sheridan (Bangor, North Wales, G.B.): Recent Results and Future Trends in Microwave Spectroscopy; L. A. Woodward (Oxford, England): Raman Spectra of some Species in Aqueous Solution; J.T. Hougen (Ottawa, Canada): The Vibrational Problem in Molecules with Nearly Free Rotation; D. Hummel (Köln): Fortschritte bei der infrarotspektroskopischen Analyse makromolekulärer Systeme; B. Stoicheff (Toronto, Canada): Molecular Spectroscopy with Optical Masers; P. L. Richards (Murray Hill, N.Y., USA): Developments in the Detection of Far Infrared Radiation; R. A. Hoffman (Uppsala, Schweden): Analysis of High-Resolution NMR Spectra; G. Pimentel (Berkeley, USA): Infrared Detection of Reactive Species Produced through Flash Photolysis; A. Kuppermann (Pasadena, Calif., USA): Electronic Spectra of Simple Molecules by Electron Impact.

Die Kurzvorträge waren in die Sektionen Elektronenspektren, Ultraviolet-Spektren, Elektronenstoß-Spektren, Infrarot- und Raman-Spektren, Fern-IR-Spektren, Mikrowellen-, Elektronenspinresonanz- und magnetische Kernresonanz-Spektroskopie, intra- und intermolekulare Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Spektren im kristallinen Zustand und Zirkulardichroismus aufgeteilt. Im folgenden sollen einige Vorträge erwähnt werden, wobei die kleine Auswahl natürlich subjektiv sein muß.

In der Elektronenspektroskopie interessiert noch immer die systematische Änderung der Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzbanden bei systematischer Variation des Grundsystems, z. B. bei der ein- und mehrfachen Anellierung von Carbazol, die in 2,3- und 6,7-Stellung zu einer stärkeren bathochromen Verschiebung, in 3,4- und 5,6-Stellung aber nur zu einer geringen spektralen Verschiebung führt (M. Zander, Castrop-Rauxel). Zur Klassifizierung der Spektren und damit der Elektronenanregungszustände werden in zunehmendem Maße die Übergangsmomentrichtungen der einzelnen Banden bestimmt. J. H. Eggers und Mitarbeiter (Aarhus, Dänemark) verwenden dazu den Dichroismus der Absorption von in Folien orientierten Molekülen. F. Dörr und G. Hohneicher (München) bestimmen die relativen Übergangsmomentrichtungen aus der Anisotropie der Emission speziell an Biphenylverbindungen und vergleichen diese Daten mit den Ergebnissen von Modellrechnungen. Während bis vor wenigen Jahren nur die Energien der angeregten Molekülzustände bekannt waren, versucht man jetzt weitere physikalische Größen auch in Anregungszuständen zu ermitteln. So konnten D. E. Freeman und W. A. Klemperer (Cambridge, USA) das Dipolmoment des  $^1A_2$ -Zustands von Formaldehyd (Anregung bei  $339 \text{ m}\mu$ ) aus der Stark-Verschiebung individueller Rotationslinien zu  $1,57 \text{ D}$  (Grundzustand  $2,34 \text{ D}$ ) bestimmen. Über die intramolekularen Übergänge zwischen den Energieniveaus eines Moleküls haben wir bisher noch keine ausführlichen Kenntnisse. Diese setzen detaillierte quantitative Untersuchungen voraus, wie sie von H. Labhart (Zürich, Schweiz) zur Bestimmung der Singulett-Triplett-Umwandlungswahrscheinlichkeit bei der Desaktivierung optisch angeregter Moleküle durchgeführt wurden. Diese neue Methode erlaubt auch eine Messung von Triplett-Triplett-Absorptionsspektren. Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung der Singulett-Triplett-Übergangs-wahrscheinlichkeiten liefert die Beeinflussung der Phosphoreszenz durch eine Störung, z. B. durch eingebaute Schweratome oder durch Resonanzeffekte in einem Gastgitter (M. A. El-Sayed, Los Angeles, USA). Die Gitterstörungen bewirken häufig auch eine Linienaufspaltung, die z. B. von R. M. Hochstrasser (University of Pennsylvania, USA) bei Singulett-Triplett-Übergängen in Kristallen von Benzol- und Naphthalinderivaten untersucht wurde. Zur Interpretation der Elektronenspektren werden in zunehmendem Maße theoretische Berechnungen herangezogen, z. B. auf Grundlage der Pariser-Parr-Pople-Methode von H. H. Jaffé (Cincinnati, USA) für trans-Stilben und trans-Azobenzol.

Die Ergebnisse der Pariser-Parr-Pople-Rechnungen oder ähnlicher Näherungsverfahren hängen immer stark von der Wahl der Parameter (Ein-Elektronen-Ein- und Zweizentren-

[\*] Die Hauptvorträge sollen in einer Sondernummer von „Pure and Applied Chemistry“ in Kürze erscheinen.

Integrale, Zwei-Elektronen-Einzentren-Integrale) ab. *I. Fischer-Hjalmars* (Stockholm, Schweden) versucht, die Parameter auf theoretischer Grundlage so zu bestimmen, daß diese für eine möglichst große Klasse von Verbindungen anwendbar sind, speziell für  $\pi$ -Elektronensysteme mit Heteroatomen. *M. Klessinger* (Göttingen) eicht die Parameter dagegen auf experimentelle Daten (Übergangsgenerien, Oszillatorenstärken, Dipolmomente) einfacher Moleküle, z. B. Anilin, so daß die Pariser-Parr-Pople-Rechnungen die experimentellen Werte ähnlicher Moleküle möglichst gut wiedergeben sollen. Diese Berechnungen werden zur Deutung der Elektronenspektren von Merocyaninen und Indigoiden verwendet. *F. F. Seelig* (Marburg) berichtete über eine Weiterentwicklung der Theorie der  $\pi$ -Elektronensysteme auf Grundlage der zweidimensionalen Kuhnschen Elektronengasmethode unter Verwendung eines Digitalrechners. Ein weiteres Modell für  $\pi$ -Elektronenspektren, das auf der Anwendung von Green-Funktionen beruht, wurde von *J. Lindberg* und *Y. Öhrn* (Uppsala, Schweden) an alternierenden aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht.

Den meisten theoretischen Berechnungen liegt noch ein Modell mit einer Kernkonfiguration für den Grund- und die Elektronenanregungszustände zugrunde. Tatsächlich kann sich aber die Kernkonfiguration und sogar die Symmetrie eines Moleküls bei der Anregung ändern. Die Bandenform einer Elektronenanregung wird dann durch das Franck-Condon-Prinzip bestimmt: Franck-Condon-Faktoren wurden z. B. von *W. L. Smith* und *P. A. Warsop* (Dundee, Great Britain) für HCN berechnet und mit den aus einer Rotationsanalyse erhaltenen Werten verglichen. Eine theoretische Untersuchung von *L. Burnelle* (Balto, Md., USA) bestätigt, daß im niedrigsten Triplettzustand des Äthylenls die CH<sub>2</sub>-Gruppen gegeneinander verdreht und geneigt sind.

Wie schon das letzte Beispiel zeigt, ist der Anwendungsbeispiel der Pariser-Parr-Pople-Methoden natürlich nicht auf die Deutung der Elektronenspektren beschränkt, sondern kann auch für andere Probleme verwendet werden. So entwickelte *J. Hinze* (Stuttgart) eine Theorie der Excimere alternierender Kohlenwasserstoffe. *H. Dreeskamp* (Stuttgart) untersucht die indirekte heteronukleare Spin-Spin-Kopplung und vergleicht mit experimentellen Daten. *M. J. S. Dewar* und Mitarbeiter (University of Texas, USA) berechnen die  $\pi$ -Elektronendichten in monofluorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen und korrelieren diese Daten mit den Fluor-NMR-Spektren der Verbindungen. *E. A. C. Lucken* (Genf, Schweiz) berichtete über Untersuchungen der Elektronenspinspinresonanz-Spektren konjugierter freier Radikale mit zwei-bindigem Schwefelatom und findet, daß eine Berücksichtigung der 3d-Orbitale des Schwefelatoms zu einer vollständigen Abweichung von theoretischen und experimentellen Ergebnissen führt.

Eines der Anwendungsgebiete der IR-Spektroskopie ist die Bestimmung der Symmetrie von Molekülen. *F. A. Miller* und *I. Matsubara* (Pittsburgh, Pa., USA) konnten so zuverlässig zeigen, daß Butatrien H<sub>2</sub>C=C=C=CH<sub>2</sub> eben ist (D<sub>2h</sub>). *W. Zeil* und Mitarbeiter (Kiel) führten eine Normalkoordinatenanalyse und Kraftkonstantenberechnung von Molekülen des Typs (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CX und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C—C≡CX (X = H, D, F, Cl, Br, J) durch und fanden, daß eine Reihe von Schwingungen auf Grund starker Kopplung nicht mehr als an einzelnen Bindungen lokalisiert betrachtet werden können. Durch die Weiterentwicklung experimenteller Methoden ist das langwellige IR-Gebiet (bis 10 cm<sup>-1</sup>) interessant geworden. *\*W. G. Fateley* und *F. A. Miller* (Pittsburgh, Pa., USA) vergleichen Messungen unter Verwendung eines Michelson-Interferometers und eines Gitter-Filter-Spektralphotometers und kommen zum Ergebnis, daß beim heutigen Entwicklungsstand der Geräte ein Spektralphotometer meist günstiger ist. *N. T. McDevitt*, *F. F. Bentley* und *A. D. Davidson* (Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, USA) berichten über Anwendungen der FIR-Spektroskopie auf anorganische Verbindungen, z. B. einfache Metalloxide, -sulfide und -halogenide. Die Spektren sind im allgemeinen komplex und hängen von Kristallstruktur, Koordinationszahl und Gitter-

konstante ab. Aussagen über die Konfiguration, besonders die cis-trans-Konfiguration an Doppelbindungen und die Konfiguration von Cyclohexanderivaten, gewinnt *I. J. Wick* (Morse Laboratories, USA) aus der langwelligen IR-Absorption. Bei Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen, deren Spektrum im kurzweligen IR-Gebiet im wesentlichen eine Überlagerung der Spektren der beiden Komplexkomponenten ist, können im langwelligen IR-Gebiet neue Linien auftreten, die teilweise durch eine Aktivierung verbotener Übergänge der Komponenten im Komplex gedeutet werden können (*G. C. Hayward* und *P. J. Hendra*, London, Great Britain). In polaren Flüssigkeiten wie Nitrilen, Ketonen und Nitroverbindungen treten Absorptionslinien im Bereich von 20 bis 50 cm<sup>-1</sup> auf. Diese werden von *G. W. Chantry* und *H. A. Gebbie* (Teddington, USA) als Banden des Flüssigkeitsgitters und von *E. R. Lippincott* und Mitarbeitern (College Park, Maryland, USA) als Strettschwingungen von Dipolkomplexen (Dimeren oder Clustern) gedeutet. Die Untersuchungen können detaillierte Kenntnisse der intermolekularen Anziehung von polaren Molekülen und vielleicht auch wesentliche Aufschlüsse über die Struktur der polaren Flüssigkeiten liefern. Auch wasserstoffbrücken gebundene Moleküle absorbieren im langwelligen IR-Bereich, was zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse beitragen kann. *K. Nakamoto* (Chicago, USA) untersuchte das Dimere der Essigsäure und Ameisensäure, ermittelte die Kraftkonstanten und führte die vollständige Bandenzuordnung durch. *R. J. Jakobsen* und *J. W. Brasch* (Columbus, Ohio, USA) fanden in mehreren Hydroxyverbindungen eine Aufspaltung der OH-Streck- und Deformationsschwingungen, was mit dem Auftreten von Assoziaten gedeutet wird.

Die Eigenassoziation von Alkoholen und fluorierten Alkoholen und die Wasserstoffbrückenbindung mit verschiedenen Protonenacceptoren im Gaszustand untersuchten *H. E. Hallam* und *D. Jones* (Swansea, Wales, G.B.) unter Anwendung der kurzweligen IR-Absorption. Ähnlich konnten *L. P. Kuhn* und *R.-E. Bowman* (Aberdeen Proving Ground, Md., USA) die Gleichgewichtskonstanten und Frequenzverschiebungen von Wasserstoffbrücken-Komplexen des Phenols mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestimmen. Die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffbrückenbindung von Pyrrolidon mit verschiedenen Protonenacceptoren ermöglichte *W. Luck* (Ludwigshafen) Aussagen über die Winkelabhängigkeit der Wasserstoffbrückenbindungsenergie zu gewinnen. Auf Grund theoretischer und experimenteller Untersuchungen kommt *K. Szczepaniak* (Warschau, Polen) zu dem Schluß, daß in Wasserstoffbrücken-Komplexen, in denen ein  $\pi$ -Elektronendonator als Protonenacceptor fungiert, Ladungsüberführungen(charge transfer)-Wechselwirkungen für die Bindungsstärke wesentlich verantwortlich sein sollen, wohingegen in Komplexen mit einem n-Elektronendonator als Protonenacceptor elektrostatische Anziehungen ebenfalls von Bedeutung sind.

Die Bildung von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen wurde in den letzten Jahren mit den unterschiedlichsten Donator- und Acceptor-Komponenten in Lösungen untersucht. Jetzt konnten *M. Tamres* (Ann Arbor, Mich., USA) über den Diäthylsulfid-Jod-Komplex und *J. Prochorow* und *A. Tramer* (Warschau, Polen) über Komplexe des Carbonylcyanids CO(CN)<sub>2</sub> mit einer Reihe von Elektronendonatoren im Gaszustand berichten. Die Elektronenüberführungsbanden in Lösungen sind gegenüber den Banden im Gaszustand relativ stark rotverschoben (1500 bis 3000 cm<sup>-1</sup>), wie es auf Grund der starken Zunahme des Dipolmoments bei der Anregung zu erwarten ist. Neben der Lösung der Fluoreszenz aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Elektronendonatoren, z. B. Aniline oder Amine, wird von *A. Weller* und Mitarbeitern (Amsterdam, Niederlande) in Lösungsmitteln mit niedriger Polarität das Auftreten einer neuen langwelligen Fluoreszenzbande beobachtet. Diese kann durch Bildung eines Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexes aus einem angeregten Kohlenwasserstoffmolekül und einem Donatormolekül gedeutet werden; die neu auftretende Emissionsbande ist die Fluoreszenz des Komplexes. Die Bildung eines

Komplexe aus einem angeregten Molekül und einem Donator findet man ebenfalls bei den Excimeren der aromatischen Kohlenwasserstoffe (z. B. Naphthalin). Über die Excimeren-Fluoreszenz alkylsubstituierter Benzolderivate wurde von *M. D. Lumb* und *D. A. Weyl* (Manchester, G.B.) berichtet. Kurzlebige Ionen organischer Verbindungen mit Lebensdauern von 10 bis 100  $\mu$ sec wurden von *A. Terenin* und Mitarbeitern (Leningrad, UdSSR) untersucht. Mit einem „superschnellen“ Spektralphotometer kann das Spektrum der durch Blitzlicht erzeugten Ionen in 20  $\mu$ sec im Bereich von 300 bis 1200  $\text{m}\mu$  auf einem Oszillographen registriert werden. U. a. wurde auch die Kinetik des Abbaus von Ionen verfolgt.

Auf dem Gebiet der magnetischen Kernresonanzspektroskopie dürften die systematischen Untersuchungen von *W. Brügel* (Ludwigshafen) an vielen Naphthalin- und Anthracenderivaten von Interesse sein, die einen genaueren Überblick über den Einfluß der Substituenten auf die Kernresonanzparameter ermöglichen. *G. Karagounis* (Freiburg) berichtete über die Kernresonanzspektren adsorbiert Moleküle.

Von den vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten des Lasers in der Molekülspektroskopie ist die Anregung von Raman-Spektren von besonderer Bedeutung, wie von zwei Arbeitsgruppen ausführlich untersucht wurde [*W. M. Ward*, *K. P. George* und *R. C. Hawes* (Monrovia, Calif., USA); *R. C. Gove* (Norwalk, Conn., USA)]. In der Sektion „Zirkulardichroismus“ berichtete *R. Deen* (Delft, Niederlande) über die Schwingungsstruktur in  $n-\pi^*$ -Übergängen optisch aktiver Ketone in Absorption und Zirkulardichroismus. Die Resultate dürften bei der Interpretation von vielen der komplizierteren Spektren des Zirkulardichroismus und der optischen Drehung zu beachten sein. *R. Briat*, *M. Billardon* und *J. Badoz* (Paris, Frankreich) entwickelten eine registrierende Apparatur zur Aufnahme von Magnetorotations-Spektren (Faraday-Effekt).

Bemerkenswert hoch war der Anteil der Vorträge, die ausschließlich oder überwiegend theoretische Probleme behandelten. Viele Arbeitsgruppen beschäftigten sich während der letzten Jahre mit Methodik und Technik der vereinfachten Modellrechnungen, die teils noch auf den Hückel- und jetzt zunehmend auf den Pariser-Parr-Pople-Versfahren beruhen. Es zeigte sich, daß mit Hilfe von Rechenautomaten viele Probleme in brauchbarer Näherung behandelt werden können, obwohl die theoretischen Voraussetzungen dafür (und damit die Grenzen der Methoden) bisher nur teilweise durchsichtig sind. Dabei wird zur Interpretation experimenteller und theoretischer Resultate und zur Beschreibung der funktionellen Zusammenhänge zwischen der wachsenden Zahl von Observablen ein immer umfangreicheres theoretisches Rüstzeug erforderlich, wie dies am Beispiel der Interpretation der Fein- und Hyperfeinstruktur der magnetischen Kern- und Elektronenresonanz-Spektren zu erkennen ist. Diese neuen Ergebnisse können aber außerordentlich detaillierte Kenntnisse etwa über Elektronendichteverteilungen und Phasenbeziehungen liefern. Die zunehmende „Theoretisierung“ der Chemie mag man bedauern oder begrüßen, zur Kenntnis nehmen muß man sie auf jeden Fall. Notwendig ist, diese Tatsache in der Forschung und besonders in der Ausbildung der Chemiker zu berücksichtigen.

[VB 962]

## Über Amido-, Fluoroamido- und Fluorothiophosphate

*H. H. Falius*, Braunschweig

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 29. November 1965

Bei der Umsetzung von Phosphorsulfid-trichlorid mit wässriger Ammoniaklösung werden Ammonium-diamidothiophosphat  $\text{NH}_4[\text{POS}(\text{NH}_2)_2]$  und Diammonium-amidothiophosphat  $(\text{NH}_4)_2[\text{PO}_2\text{S}(\text{NH}_2)]$  gebildet. Diese Salze lassen sich leicht in reiner Form isolieren. In wässriger und alkalischer Lösung sind die Anionen recht beständig, während in saurer Lösung das Diamidothiophosphat rasch zum Mono-

amidothiophosphat hydrolysiert wird; eine saure Lösung des Monoamidothiophosphats ist in der Kälte mehrere Tage ohne nennenswerte Hydrolyse haltbar.

Beide Verbindungen reagieren außerordentlich schnell mit Flüssäure. In überschüssiger 20-proz. Flüssäure werden die Amidogruppen durch Fluorogruppen ersetzt. Dabei werden aus dem Diamidothiophosphat Difluorothiophosphat  $[\text{POF}_2]^-$ , neben wenig Monofluorothiophosphat, und aus dem Monoamidothiophosphat Monofluorothiophosphat  $[\text{PO}_2\text{SF}]^{2-}$  gebildet. Das Difluorothiophosphat kann in saurer, flüssäurefreier Lösung zum Monofluorothiophosphat hydrolysiert werden.

Die Reaktion des Diamidothiophosphats mit  $\text{F}^-$  verläuft auch in neutraler Lösung, dann jedoch nicht so weit wie in saurer. In einer wässrigen Lösung des Diamidothiophosphats, die Ammoniumfluorid enthält, wird nur eine Amidogruppe substituiert. Das entstehende Anion ist das Fluoroamidothiophosphat  $[\text{POS}(\text{NH}_2)\text{F}]^-$ , welches mit Flüssäure auch die zweite Amidogruppe unter Bildung von Difluorothiophosphat austauscht.

Durch Umsetzung des Phosphorsulfid-trichlorids mit wässrigen Lösungen von Fluoriden werden ebenfalls beide Fluorothiophosphate gebildet. In Gegenwart von Ammoniumfluorid und Ammoniak entsteht neben anderen auch das Fluoroamidothiophosphat.

Die Phosphor-Schwefel-Bindung in den Fluorothiophosphaten ist durch die Elektronegativität des Fluors sehr viel fester als in den Thiophosphaten und den Amidothiophosphaten. Dies ist erkennbar an der Hydrolysebeständigkeit der Phosphor-Schwefel-Bindung und an der nur langsam Bildung von Silbersulfid bei der Reaktion mit Silbernitrat. Der Grund dafür ist offenbar die verstärkte  $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindung zwischen Phosphor und Schwefel. Zum Beweis sollen spektroskopische Methoden herangezogen werden.

[VB 967]

## Dehydrierung von Aminderivaten mit Quecksilber-äthyldiamintetraacetat

*H. Möhrle*, Tübingen

GDCh-Ortsverband Südwürttemberg, Tübingen,  
am 17. Dezember 1965

Quecksilber(II)-acetat wird seit *Gadamer* zur Dehydrierung von Aminen benutzt, wobei eine Variante der Methode im Zusatz von Dinatrium-ÄDTA nach *Knabe* besteht. Vergleichende Untersuchungen zeigen, daß  $\text{Hg(II)}\text{-acetat}$  mit höherem Redoxpotential, aber mit geringerer Geschwindigkeit dehydriert. Die beiden Methoden, auf Aminoalkohole angewendet, ergeben u. U. verschiedene Produkte. Mit  $\text{Hg(II)}\text{-ÄDTA}$  entstehen Lactame, wobei auf Grund von Modellversuchen folgender Reaktionsverlauf angenommen wird: Der Aminoalkohol (*1*) etwa, wird zur Imonium-Verbindung (*2*) dehydriert, die sich innermolekular zum Oxazolidin (*3*)

