

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 μ sec wurden von *A. Terenin* und Mitarbeitern (Leningrad, UdSSR) untersucht. Mit einem „superschnellen“ Spektralphotometer kann das Spektrum der durch Blitzlicht erzeugten Ionen in 20 μ 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 Flußsäure. In überschüssiger 20-proz. Flußsäure 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, flußsäurefreier Lösung zum Monofluorothiophosphat hydrolysiert werden.

Die Reaktion des Diamidothiophosphats mit 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 Flußsäure 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.

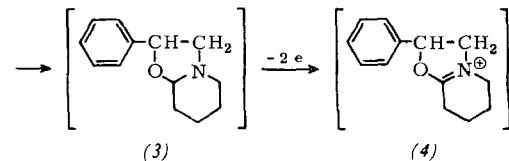
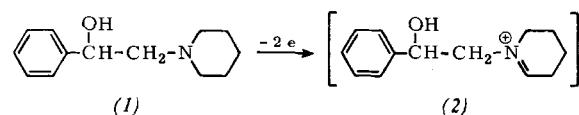
[VB 967]

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 Hg(II)-acetat mit höherem Redoxpotential, aber mit geringerer Geschwindigkeit dehydriert. Die beiden Methoden, auf Aminoalkohole angewendet, ergeben u. U. verschiedene Produkte. Mit Hg(II)-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) cyclisiert.

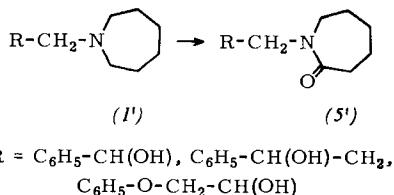


umlagert. Durch weitere Dehydrierung entsteht über das Di-hydro-oxazolium-Kation das Hydroxylactam (5').

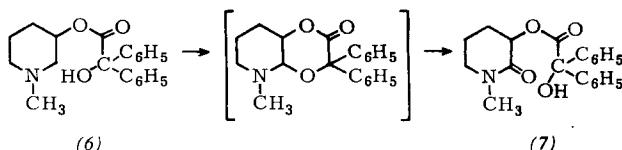
Während bei offenkettigen Aminoalkoholen der Nachweis der Imoniumstruktur (analog zu (2)) indirekt durch die Hydrolyseprodukte gelingt, kann bei einfachen N-heterocyclischen Verbindungen keine Imoniumstruktur gefaßt werden, weil die Stufen sehr rasch durchlaufen werden. Bei N-(β -Hydroxyäthyl)-tetrahydroisochinolinen allerdings, ist mit der Oxazolidin-Bildung eine erhöhte Ringspannung verbunden, weshalb hier die Hydroxyimonium-Form (z. B. (2')) als Salz, oder nach Aufarbeitung im alkalischen Medium als Oxazolidin isoliert werden kann.

Mit diesem relativ stabilen Oxazolidin werden vergleichende Untersuchungen über die Dehydrierungsgeschwindigkeiten bis zur Hydroxylactam-Stufe mit und ohne Zusatz von Dinatrium-ÄDTA zur Hg(II)-acetat enthaltenden Lösung durchgeführt. Auch hier ergibt sich eine raschere Umsetzung mit Hg(II)-ÄDTA.

In Variation der Heterocyclen-Komponente werden aus den Aminoalkoholen (1') die Lactame (5') gewonnen.



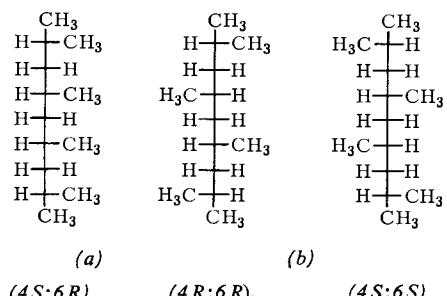
Aus dem Ester (6) wird ein Lactam (7) erhalten. Damit ist aber gezeigt, daß der Stickstoff nicht notwendigerweise Brückenkopfatom des intermediären Bicyclus sein muß.



[VB 968]

RUNDSCHAU

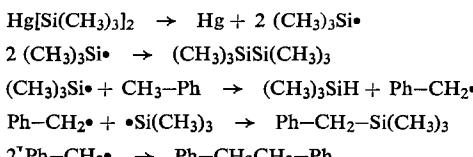
Die Synthese von meso-, racemischem und (–)-(4R:6R)-2,4,6,8-Tetramethylnonan, den einfachsten Modellverbindungen für isotaktisches und syndiotaktisches Polypropylen, beschreiben P. Pino, S. Pucci, E. Benedetti und P. Bucci. Die Synthese begann mit (+)-(R)-2,6,8-Trimethylnonan-4-on und verlief über 2,4,6,8-Tetramethylnonan-4-ol und ein Gemisch



meso, isotaktisch, $K_p = 82,5 \text{ }^{\circ}\text{C}/20 \text{ Torr}$
rac., syndiotaktisch, $K_p = 85 \text{ }^{\circ}\text{C}/22 \text{ Torr}$

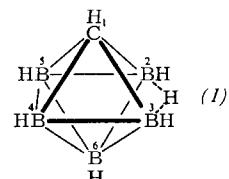
isomerer Olefine zu 2,4,6,8-Tetramethylnonan, dessen beide Diastereoisomeren (a) und (b) durch Destillation getrennt wurden. / J. Amer. chem. Soc. 87, 3263 (1965) / –Ma. [Rd 388]

Organosilicium-Radikale werden nach Untersuchungen von C. Eaborn, R. A. Jackson und R. W. Walsingham durch Photolyse oder durch Pyrolyse (195 °C, 2 Wochen, Lichtausschluß) von Bis-(trimethylsilyl)-Hg in Toluol gebildet. Dabei entstehen neben den erwarteten Produkten (Hg und Hexamethyl-disilan) Trimethylsilan, Bibenzyl, Benzyltrimethylsilan und einige Polysilanderivate. Unter gleichen Bedingungen entstehen in Benzol Trimethylsilan und Phenyltrimethylsilan. Diese Befunde lassen sich durch folgendes Schema deuten:



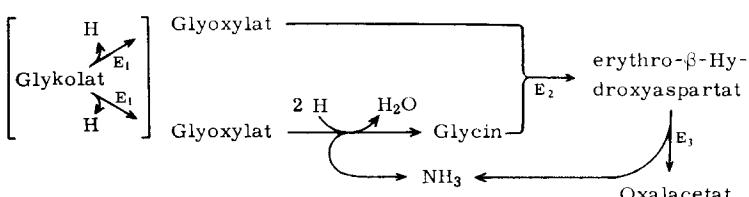
/ Chem. Commun. 1965, 300 / –Ma. [Rd 389]

Monocarbaclovohexaboran (7), das erste Einkohlenstoff-Carbonan, erhielten T. Onak, R. Drake und G. Dunks durch Einwirkung stiller elektrischer Entladung auf 1-Methylpentaboran. 0,15 Mol davon lieferten 13 mg (1), Dampfdruck



503 mm bei 26 °C. NMR- und IR-Spektren sprechen für die Konstitution (1), wobei der Brückenwasserstoff auch zwischen B-2 und B-6 stehen könnte. / J. Amer. chem. Soc. 87, 2505 (1965) / –Ma. [Rd 347]

Einen neuen Weg der Glykolsäure-Verwertung fanden H. L. Kornberg und J. G. Morris in *Micrococcus denitrificans*. Die Bakterien wurden auf [2-14C]-Glykolat als einziger Kohlenstoffquelle gezüchtet. Erstes Umwandlungsprodukt war Glyoxylat, an weiteren markierten Produkten wurden Glycin, Aspartat, Malat und Glutamat gefunden, erst nach einiger Zeit Phosphoglycerat. Das Schlüssel-Zwischenprodukt war erythro- β -Hydroxyaspartat, womit folgender „ β -Hydroxyaspartat-Stoffwechselweg“ gesichert werden konnte:



Die Glykolat-Oxidase (E₁) war durch Glykolat zu induzieren. Die Enzyme E₂ und E₃, die die Synthese von β -Hydroxyaspartat bzw. seine Umwandlung in Oxalacetat katalysieren, waren durch Glykolat und Glyoxylat induzierbar. Glyoxylat-Carboligase und Tartronaldehydsäure-Reduktase waren nur in vernachlässigbar kleinen Konzentrationen anwesend. / Biochem. J. 95, 577 (1965) / –Hö. [Rd 409]