

Komplexes aus einem angeregten Molekül und einem Donator findet man ebenfalls bei den Excimeren der aromatischen Kohlenwasserstoffe (z. B. Naphthalin). Über die Excimeren-Fluoreszenz alkyldisubstituierter Benzolderivate wurde von *M. D. Lumb* und *D. A. Weyl* (Manchester, G.B.) berichtet. Kurzlebige Ionen organischer Verbindungen mit Lebensdauern von 10 bis 100 μsec wurden von *A. Terenin* und Mitarbeitern (Leningrad, UdSSR) untersucht. Mit einem „superschnellen“ Spektralphotometer kann das Spektrum der durch Blitzlicht erzeugten Ionen in 20 μsec im Bereich von 300 bis 1200 m μ 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 adsorbierter 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-Verfahren beruhen. Es zeigte sich, daß mit Hilfe von Rechenautomaten viele Probleme in brauchbarer Näherung behandelt werden konnten, 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 $[\text{POSF}_2]^-$, 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 $[\text{POSF}(\text{NH}_2)]^-$, 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 langsamen 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-äthylendiamintetraacetat

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

