

Tetramethylsilan (TMS) kann nicht unkritisch als innerer Standard für NMR-Spektren in Lösungen verwendet werden, stellten *P. Laszlo, A. Speert, R. Ottinger und J. Reisse* fest. Man nimmt normalerweise an, daß TMS nicht mit dem Lösungsmittel reagiert und der vom Lösungsmittel röhrende van-der-Waals-Anteil zur chemischen Verschiebung für die zu messende gelöste Substanz und TMS gleich ist. Bei der Prüfung dieser Annahmen an einer Gruppe von Lösungsmitteln mit aromatischem Charakter, z.B. Pyridin, Nitrobenzol, Benzaldehyd, Benzonitril, Anilin, zeigte sich, daß TMS (sowie die Tetramethyl-Derivate von Germanium, Zinn und Blei) mit ihnen „Komplexe“ mit scheinbaren Bildungswärmen von 1–2 kcal/mol ergibt; dies entspricht zusätzlichen chemischen Verschiebungen von 0,10–0,15 ppm. Als Ersatz für TMS in solchen Lösungsmitteln werden Neopentan, Cyclohexan oder 2,2,4,4-Tetramethylpentan vorgeschlagen. / *J. chem. Physics* 48, 1732 (1968) / –Hz. [Rd 888]

Dampfdruck und Schmelzpunkte von XeF_2 und XeF_4 maßen *F. Schreiner, G. N. McDonald und C. L. Chernick*. Der Dampfdruck von XeF_2 läßt sich von 273 bis 388 °K durch die Gleichung

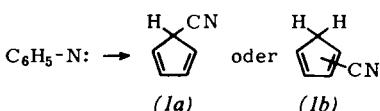
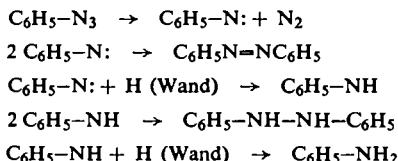
$$\log P = -3057, 67/T - 1,23521 \log T + 13,969736$$

darstellen, für XeF_4 durch

$$\log P = -3226, 21/T - 0,43434 \log T + 12,301738$$

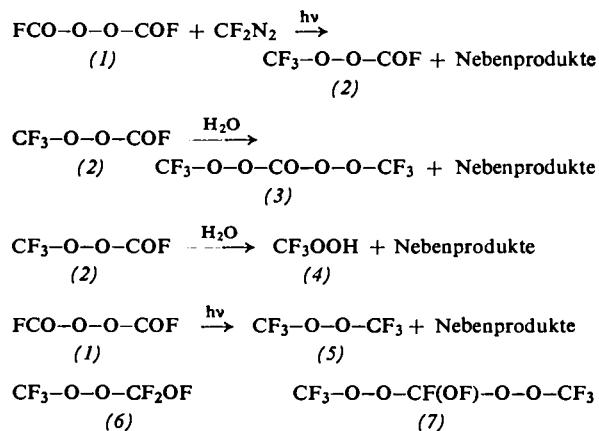
XeF_2 hat im gesamten untersuchten Temperaturbereich den höheren Dampfdruck. Die Tripelpunkte wurden als Haltpunkte in Erwärmungs- oder Abkühlungskurven ermittelt: Bei XeF_2 402,18 °K, bei XeF_4 390,25 °K. Aus den Dampfdruckgleichungen wurden bei 330 °K die Sublimationsenthalpien von $55,2 \pm 0,8 \text{ kJ/mol}$ für XeF_2 und $60,6 \pm 1,0 \text{ kJ/mol}$ für XeF_4 ermittelt. Für XeF_4 -Dampf bei 298,15 °K wurde die Standardentropie aus Dampfdruck und spezifischen Wärmen zu $305,2 \text{ J} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet; für festes XeF_2 bei 330 °K wird eine Entropie von $122,8 \text{ J} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ angegeben. / *J. physic. Chem.* 72, 1162 (1968) / –Hz. [Rd 889]

Die thermische Umlagerung von Phenylnitren in Cyclopentadien-carbonitril (1) untersuchten *E. Hedaya, M. E. Kent, D. W. McNeil, F. P. Lossing und T. McAllister*. Die während der Zersetzung von Phenylazid aufgenommenen Massenspektren ließen sich am besten mit der Annahme folgender Reaktionen erklären:



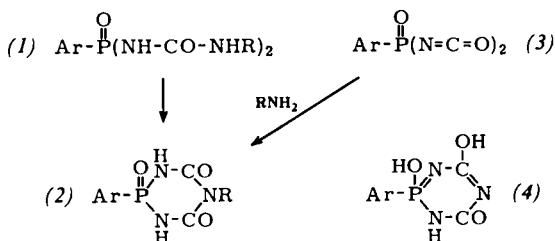
Bei größeren Ansätzen (Blitzlichtpyrolyse im Vakuum) ließ sich (1) auch chemisch charakterisieren. (1a) konnte nicht nachgewiesen werden. Es liegt offenbar (1b) vor, d.h. 1- und/oder 2-Cyclopentadien-carbonitril. Die Umlagerung verläuft wahrscheinlich über Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-ylidennitren. / *Tetrahedron Letters* 1968, 3415 / –Kr. [Rd 881]

Die neuen Fluorkohlenstoff-peroxide (2)–(7) stellte *R. L. Talbott* her. Bei der Photolyse einer äquimolaren Mischung von Bis(fluorformyl)peroxid (1) und Difluordiazin in einer Quarzapparatur entsteht u.a. Fluorformyl-trifluormethylperoxid (2), das durch Hydrolyse je nach den Bedingungen in Bis(trifluormethyl)bis(peroxy)carbonat (3) oder Trifluormethylhydroperoxid (4) übergeht. Bei längerer Photolyse liefert (1) Bis(trifluormethyl)peroxid (5).



Bei der Fluorierung von (2) bzw. (3) erhält man bei tiefer Temperatur Fluoroxydifluormethyl-trifluormethylperoxid (6) bzw. Fluoroxybis(trifluormethylperoxy)fluormethan (7). Die neuen Peroxide (2)–(7) sind farblose Gase oder Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck, die bei Zimmertemperatur einige Zeit beständig sind. / *J. org. Chemistry* 33, 2095 (1968) / –Kr. [Rd 879]

4,6-Dioxo-2-aryl-perhydro-1,3,5,2-triazaphosphorin-2-oxide (2) stellten *G. Tomaszewski, Ch. Berseck und G. Hilgetag* durch Thermolyse von Arylphosphonsäure-diureiden (1) sowie durch Umsetzung von Arylphosphonsäure-diisocyanaten (3) mit NH_3 oder primären Aminen her. Die zweite Methode ist vielseitiger und bringt bessere Ausbeuten.



Beispiele: (2) aus (1), $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{H}$ ($\text{Fp} = 250$ °C, Ausbeute 20%), $\text{R} = \text{CH}_3$ (236 °C, 75%); (2) aus (3), $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9$ (224–225 °C, 81%), $\text{Ar} = p\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$, $\text{R} = \text{CH}_3$ (220–221 °C, 95%). Die IR-Spektren von (2), $\text{R} = \text{H}$, lassen sich am besten unter der Annahme einer Tautomerie zwischen (2) und (4) deuten. / *Chem. Ber.* 101, 2037 (1968) / –Kr. [Rd 882]

Die Darstellung α,β -ungesättigter Ketone durch oxidative Decarboxylierung von γ -Oxocarbonsäuren mit Bleidioxid beschreiben *D. V. Hertzler, J. M. Berdahl und E. J. Eisenbraun*. Bei γ -Oxocarbonsäuren ohne Alkyl- oder Arylsubstituenten in α - oder β -Stellung betragen die Ausbeuten nicht über 40%; im günstigsten Fall (3-Benzoyl-2-phenylpropionsäure) wurden 84% Keton erhalten. / *J. org. Chemistry* 33, 2008 (1968) / –Kr. [Rd 878]