

Die Reindarstellung von Xenonhexafluorid gelingt nach *J. Sheft, T. M. Spittler und F. H. Martin* über eine Additionsverbindung mit Natriumfluorid. Das durch Fluorierung von Xenon mit überschüssigem Fluor erhaltene XeF_6 enthält stets noch XeOF_4 , XeF_4 und XeF_2 . Zur Reinigung kondensiert man in einem Nickelgefäß 10 g dieses Produktes auf 10 g NaF auf, erwärmt 2 h auf 50 °C und läßt über Nacht bei Raumtemperatur stehen. Dann wird fraktioniert verflüchtigt, wobei zunächst bei Zimmertemperatur XeOF_4 und bei 50 bis 55 °C hauptsächlich XeF_2 und XeF_4 entweichen. Als dritte Fraktion verflüchtigt sich bei 125 °C sehr reines XeF_6 (Ausb. 8 g = 80 %). Das feste weiße XeF_6 wird bei 43–43,5 °C gelb und schmilzt bei 47,7 ± 0,2 °C zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder kristallin und weiß wird. NaF löst sich in überschüssigem XeF_6 . Dampft man die gelbe Lösung bei 50 °C im Vakuum ein, so hinterbleibt eine fahlgelbe $\text{XeF}_6\text{-NaF}$ -Additionsverbindung. / Science (Washington) 145, 701 (1964) / – Ko.

[Rd 162]

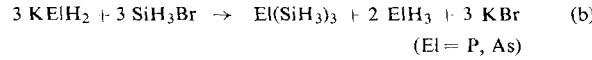
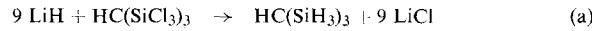
Die Spektren im fernen Infrarot bis 200 μ von 12 organischen Flüssigkeiten registrierten *H. R. Wyss, R. D. Werder und H. Günthard*. Es handelt sich um Benzol, Chlor- und Brombenzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid, Schwefelkohlenstoff, Nujol, n-Hexan, Cyclohexan und Pyridin. Für die Spektren der ersten acht Substanzen werden Bandenzuordnungen vorgeschlagen; die Absorptionskurven zeigen, daß alle diese Flüssigkeiten als Lösungsmittel für spektroskopische Untersuchungen im fernen Infrarot geeignet sind. Als Materialien für Küvettenfenster eignet sich bis 170 cm⁻¹ CsJ, im längerwelligen Gebiet Teflon oder Quarz. Polyäthylen ist zwar ebenfalls durchlässig, quillt aber meistens in organischen Lösungsmitteln. / Spectrochim. Acta 20, 573 (1964) / – Hz.

[Rd 59]

Die Lösung einer intermetallischen Verbindung, Li_3Bi , in einer Salzschnmelze beobachteten erstmals *M. S. Foster, C. E. Crouthamel, D. M. Gruen und R. L. McBeth*. Eine Li-Bi-Legierung mit 70 Atom-% Li bildet zwischen 100 und 600 °C im $\text{LiCl}\text{-LiF}$ -Eutektikum (He-Atmosphäre) klare, tiefrote Lösungen. Das Li/Bi-Verhältnis der gelösten Verbindung beträgt 3. Das Spektrum der roten Lösung ist bei 525 °C durch eine intensive Absorptionsbande charakterisiert, deren langwellige Kante bei 16300 cm⁻¹ (2 eV) liegt. / J. physic. Chem. 68, 980 (1964) / – Ma.

[Rd 72]

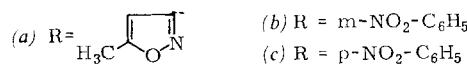
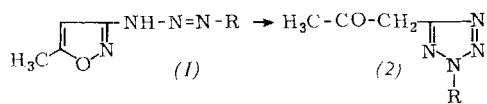
Neue Trisilylverbindungen haben *E. Amberger und H. D. Boeters* synthetisiert. Sie isolierten $\text{HC}(\text{SiH}_3)_3$, das nach (a) mit LiAlH_4 als Katalysator entsteht, sowie $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ und $\text{As}(\text{SiH}_3)_3$, die sich nach (b) unterhalb –100 °C in Dimethyläther bilden, und $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_3$, das nach (c) durch Reaktion in Dimethyläther erhalten werden kann. $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ ist bereits bekannt. Mono- und Disilylverbindungen entstanden hierbei



nicht. Die Trisilylverbindungen sind farblose, an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeiten, die durch 33-proz. Natronlauge in $\text{HC}(\text{SiO}_2\text{Na})_3$, PH_3 , AsH_3 bzw. Sb sowie H_2 und Nebenprodukte zersetzt werden; $\text{Sb}(\text{SiH}_3)_3$ zerfällt bereits merklich beim Aufbewahren. / Chem. Ber. 97, 1999 (1964) / – Gn.

[Rd 164]

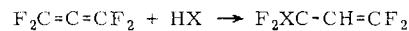
Eine neuartige Umwandlung von 3-Diazoaminoisoxazolen in Tetrazole beschreiben *H. Kano und E. Yamazaki*. 1,3-Bis-[5-methyl-3-isoxazolyl]-triazen (1a), erhalten aus 5-Methyl-3-aminoisoxazol und NaNO_2 in 10-proz. HCl , gibt beim Erwärmen in alkalischer Lösung unter exothermer Reaktion



2-[5-Methyl-3-isoxazolyl]-5-acetyl-tetrazol (2a), $\text{Fp} = 147$ bis 149 °C, Ausbeute 81 %. (1b) und (1c) liefern analog (2b) bzw. (2c) (94,5 bzw. 56 % Ausbeute). / Tetrahedron 20, 461 (1964) / – Ma.

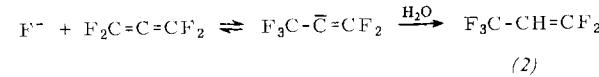
[Rd 74]

Reaktionen von Perfluorallen, die über ionische Zwischenstufen verlaufen, untersuchten *R. E. Banks, R. N. Haszeldine und D. R. Taylor*. Im Gegensatz zu Perfluoroleinen verbindet sich Perfluorallen (1) glatt und quantitativ in Abwesenheit von Licht, Katalysatoren und Lösungsmitteln mit Halogenwasserstoffen zu 1:1-Addukten:



(1) $\text{X} = \text{F}$ (2), Cl, Br

Mit überschüssigem wasserfreiem HF entsteht im Autoklaven bei –72 °C, 12 Std. und anschließendem Erwärmen auf 20 °C 2H-Pentafluorpropen (2) in 99-proz. Ausbeute, mit HCl bei 20 °C 3-Chlor-1,1,3,3-tetrafluorpropen (99 %), mit HBr bei –45 °C 3-Brom-1,1,3,3-tetrafluorpropen (89 %). Allen reagiert rasch mit HCl bei –78 °C in Gegenwart von BiCl_3 zu einem Gemisch von $\text{H}_3\text{C-CCl=CH}_2$ und $\text{H}_3\text{C-CCl}_2\text{-CH}_3$ (100 %). (1) gibt mit einem Überschuß von Cl_2 im Dunkeln bei –72 °C, 12 Std. und anschließendem Erwärmen auf 20 °C, 7 Tage, $\text{F}_2\text{ClC-CCl=CF}_2$ (99 %), während im Sonnenlicht bei 25 °C, 6 Std. nur 5 % dieser Verbindung und 92 % $\text{F}_2\text{ClC-CCl}_2\text{-CF}_2\text{Cl}$ entstehen. (1) geht wie Perfluorolefine nucleophile Reaktionen ein. Mit feuchtem CsF entsteht bei 100 °C (2):



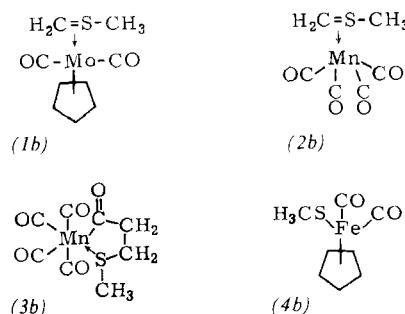
Mit Methanol bildet sich bei –24 bis 20 °C $\text{H}_3\text{C-O-CF}_2\text{-CH=CF}_2$. Bei Reaktionen, die über ionische Zwischenstufen verlaufen, liegt (1) demnach als $\delta^+ \delta^-$ $\text{F}_2\text{C=C=CF}_2$ polarisiert vor. / Proc. chem. Soc. (London) 1964, 121 / – Ma.

[Rd 69]

Kristallines Polyvinylcyclobutan und Polyvinylcycloheptan synthetisierten *C. G. Overberger und Mitarbeiter*. Vinylcyclobutan wurde aus Cyclobutancarbonsäurechlorid in einer Gesamtausbeute von 13 % hergestellt und durch präparative Gaschromatographie gereinigt. Die Polymerisation mit Triisobutylaluminium/TiCl₄ (2:1) als Katalysator (7 Tage/75 °C) ergab 24 % des Polymeren, das bei 228 °C erweicht und hochkristallin ist. Vinylcycloheptan ($\text{Kp} = 160$ °C; $n_D^{25} = 1,4589$) wurde erstmalig aus Cycloheptylbromid in 40-proz. Ausbeute synthetisiert. Die Polymerisation mit Triisobutyl-

aluminium/TiCl₄ (3:2) (7 Tage/72 °C) lieferte 9,8 % hochkristallines Polymeres (Fp = 300 °C). / J. Polymer Sci. A 2, 755 (1964) / -Re. [Rd 94]

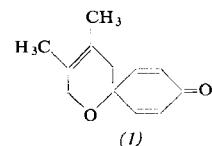
Die Herstellung von Carbonylen der Übergangsmetalle, die durch π -Bindungen zwischen Schwefel und Metall stabilisiert sind, beschreiben R. B. King und M. B. Bisnette. Aus den Carbonyl-Anionen und Chloralkylmethylenulfiden werden die Carbonyle (1a)–(4a) erhalten, die durch Erhitzen auf 70 °C oder durch UV-Bestrahlung eine Carbonylgruppe verlieren. Für die Carbonyle (1b) und (2b) werden auf Grund der IR- und NMR-Spektren Strukturen vorgeschlagen, in denen die H₃CSCH₂-Gruppe wie eine Alkylgruppe drei Elektronen zur π -Bindung mit dem Metall beisteuert.



- (1a) M = Mo, n = 1, x = 3, y = 1
- (2a) M = Mn, n = 1, x = 5, y = 0
- (3a) M = Mn, n = 2, x = 5, y = 0
- (4a) M = Fe, n = 2, x = 2, y = 1

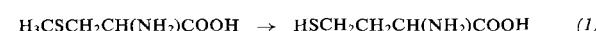
Die sehr starke Bande im IR-Spektrum des Carbonyls (3b) bei 1622 cm⁻¹ wird vermutlich durch eine als Acylrest vorliegende Carbonylgruppe erzeugt. Das bei der Bestrahlung von (4a) neben anderen Produkten entstehende Carbonyl H₃CS–Fe(CO)₂C₅H₅ (4b) ist das erste Beispiel eines Methylthio-Derivats eines Übergangsmetalls, bei dem der Schwefel mit nur einem Metallatom koordiniert ist. / J. Amer. chem. Soc. 86, 1267 (1964) / -Re. [Rd 92]

Die Wirkung von Licht auf das Diels-Alder-System Benzo-1,4-chinon/2,3-Dimethyl-1,3-butadien untersuchten J. A. Barltrop und B. Hesp. Nach Bestrahlung der O₂-freien Lösung von Benzochinon in Dimethylbutadien < 0 °C mit $\lambda > 300 \text{ m}\mu$ oder besser mit $\lambda > 400 \text{ m}\mu$ wurde chromatographisch eine Fraktion abgetrennt, deren Hauptkomponente ein 1:1-Addukt von Chinon und Dien war, Fp = 39–42 °C, und dem



auf Grund von NMR- und IR-Spektrum eine Spiropyran-Struktur (1) zuerteilt wird (Ausbeute 33%). Die Verbindung wird durch Anregung des n \rightarrow π^* -CO-Übergangs von Benzochinon gebildet. / Proc. chem. Soc. (London) 1964, 195 / -Ma. [Rd 75]

Optisch reines L-Homocystin wurde in 92-proz. Ausbeute von D. B. Hope und J. F. Humphries dargestellt. Bis zu 30 g L-Methionin pro Ansatz können mit Na in flüssigem NH₃ umgelagert werden. Die bei anderen Verfahren eintretende basenkatalysierte Racemisierung wird durch Zusatz von



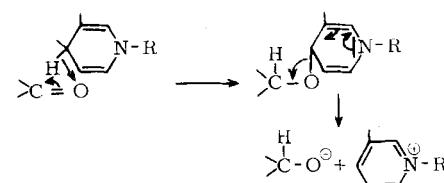
NH₄Cl völlig unterdrückt. Das so erhaltene L-Homocystein (1) wird mit K₃[Fe(CN)₆] zu L-Homocystin oxydiert. $[\alpha]_{D}^{20} = +77,0^\circ$ (c = 1 in 1 N HCl). / J. chem. Soc. (London) 1964, 869 / -Re. [Rd 134]

Lipotropin, ein neues Hypophysenhormon, wurde von Y. Birk und C. H. Li in Schafshypophysen bei der Ausarbeitung einer besseren Isolierungsmethode für ACTH durch Zufall entdeckt. Das neue Hormon hat ein Molekulargewicht von 6600 und besteht aus einer einzigen Peptidkette von 59 Aminosäuren mit Glutaminsäure am Amino- und Lysin am Carboxyl-Ende. Die Aufgabe des neuen Hormons scheint es zu sein, festes Depotfett für die Energieerzeugung zu mobilisieren. Es wurde daher Lipotropes Hormon (LPH) oder Lipotropin genannt. Den Autoren gelang es auch, dieses biologisch aktive Peptid im Blutstrom nachzuweisen. / J. biol. Chemistry 239, 1048 (1964) / -Sch. [Rd 67]

Di- und Tripeptide werden durch Reaktion von Aminosäureestern mit Hydroxamsäure-Derivaten von N-Carbobenzyoxyaminosäuren erhalten, wie E. Hoffmann und I. Faiferman berichten. Zunächst werden die N-Cbo-Aminosäureester mit NH₂OH in 70-proz. Ausbeute in die Hydroxamsäure-Derivate überführt. Durch Kochen dieser Verbindungen mit Aminosäureestern in Dioxan oder Dioxan/Äthanol erhält man unter Abspaltung von Hydroxylamin die Peptidester in Ausbeuten zwischen 30 und 80 %. Diese Ester können ihrerseits mit NH₂OH aktiviert und weiter umgesetzt werden. Hergestellt wurden N-Benzoyl- und N-Cbo-Triglycyläthylester sowie Di- und Tripeptidester aus Glycin und Alanin. / J. org. Chemistry 29, 748 (1964) / -Re. [Rd 93]

Die Proteinkomponenten des T2-Bakteriophagenschwanzes untersuchten N. Sarkar, S. Sarkar und L. M. Kozloff. Es war möglich, das kontraktile Protein der Phagenschwanzhülle zu isolieren. Die ganze Hülle hat ein Molekulargewicht von 8·10⁶; sie besteht fast nur aus Aminosäuren und hat 144 Untereinheiten mit einem Molekulargewicht von je 55 500. Jede Untereinheit enthält einen Histidinrest, an dem wahrscheinlich ATP angreift, um eine Kontraktion einzuleiten. Der Kern des Schwanzes, ein Protein, konnte ebenfalls isoliert werden. Er hat ein Molekulargewicht von 487000 und die Form eines steifen, innen hohlen Stabes von etwa 1000 Å Länge und 100 Å Durchmesser, der aus fünf umeinander gewickelten Peptidketten besteht. Die fünf SH-Gruppen des Kernes sitzen wahrscheinlich am Ende der Peptidketten und scheinen für die Bindung mit der Endplatte wichtig zu sein. Die Funktion des Kernes ist nicht ganz klar. Er mag ein Ppropf sein, der bei der Kontraktion der Hülle herausfällt, doch andererseits ist im Zentrum der kabelartigen Struktur genug Raum für das Durchgleiten des etwa 24 Å dicken DNS-Fadens des Phagen. / Biochemistry 3, 511, 517 (1964) / -Sch. [Rd 64]

Ein NADH-Modell kann fast quantitativ Carbonylgruppen nicht-enzymatisch reduzieren, wie D. C. Dittmer und R. A. Fouty mitteilten. Die Autoren rührten 2 Äquivalente Hexachloraceton und 1 Äquivalent 1-Benzyl-1,4-dihydronicotinamid in Formamid bei Zimmertemperatur und erhielten nach zwei Stunden Hexachlorisopropylalkohol in 97 % Ausbeute. Die Anwesenheit von Radikalfängern hatte keinen Einfluß auf die Reaktion. Ein Mechanismus wird vorgeschlagen, bei dem in einem Charge-transfer-Komplex aus



Carbonyl- und Dihydropyridin-Verbindung ein Wasserstoffatom von C-4 direkt auf den Carbonylkohlenstoff übergeht. / J. Amer. chem. Soc. 86, 91 (1964) / -Sch. [Rd 66]