

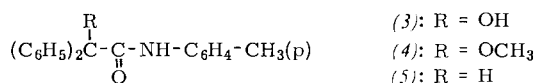
Die Synthese von Alkalifluoroxenaten(VI) gelang *R. D. Peacock, H. Selig* und *I. Sheft*. Geschmolzenes XeF_6 ($F_p = 46^\circ\text{C}$) reagiert mit MF ($M = \text{Cs, Rb}$) zu MXeF_7 ; diese Heptafluoroxenate(VI) zerfallen bei $>50^\circ\text{C}$ bzw. $>20^\circ\text{C}$ in XeF_6 und die bis 400°C stabilen Octafluoroxenate(VI), M_2XeF_8 . Von KF und NaF wird XeF_6 ebenfalls absorbiert; wahrscheinlich entstehen außer den Octafluoroxenaten (VI) keine Verbindungen, die bei Zimmertemperatur beständig sind. Die $<100^\circ\text{C}$ zerfallende Na-Verbindung kann zur Reindarstellung von XeF_6 dienen. LiF reagiert nicht mit XeF_6 . CsXeF_7 ist gelb, ebenso geschmolzenes XeF_6 ; die anderen Fluoroxenate(VI) und festes XeF_6 sind farblos. Die IR-Spektren von XeF_6 , MXeF_7 und von M_2XeF_8 ($M = \text{Cs, Rb, K, Na}$) sind deutlich verschieden. CsXeF_7 ist pseudotetragonal; Cs_2XeF_8 und Rb_2XeF_8 werden als die stabilsten Xe-Verbindungen angesehen. / *Proc. chem. Soc. (London) 1964, 285 / -Gn.* [Rd 195]

Hochschmelzende, kristalline Metalloxyde gewann *K. Th. Wilke* in schmelzflüssigen Lösungen aus Metallverbindungen, die bei höheren Temperaturen zerfallen (z. B. Oxalaten, Nitraten, Sulfaten). Als Medium für die Zersetzung eignen sich Alkalisalze, die nach der Reaktion mit Wasser weggelöst werden. Die Oxyde entstehen vorwiegend als dendritische oder skelettartige Kristalle. Es wurden Blättchen von maximal 5 mm Durchmesser und Nadeln mit maximal 15 mm Länge erhalten. Beispiele: CeO_2 aus $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ in NaCl als weiße, glänzende Kristalle in Haar- bis Nadelform; Fe_2O_3 aus FeSO_4 in Na_2SO_4 als dunkelrote Blätter, aus FeSO_4 in LiCl als grünschwarze Blätter; TiO_2 aus TiOSO_4 in Na_2SO_4 als gelbliches Kristallpulver. / *Z. anorg. allg. Chem. 330, 164 (1964) / -Kr.* [Rd 125]

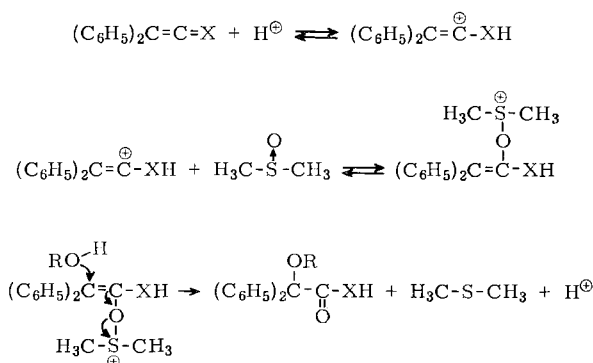
Das Diphenylphosphid-Anion, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^-$, herstellbar aus Diphenylphosphin und LiAlH_4 oder Butyl-Li, spaltet nach *F. G. Mann* und *M. J. Pragnell* nicht nur Anisol, sondern auch Benzylphenyläther (88 % Phenol, 82 % Benzylidiphenylphosphin), Allylphenyläther (78 % Phenol, 76 % Allyldiphenylphosphin) und Benzyl-p-hydroxyphenyläther (46 % Hydrochinon, 43 % Benzylidiphenylphosphin). Die Umsetzungen werden in siedendem Tetrahydrofuran vorgenommen. Werden $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^-$ und Tetrahydrofuran allein erhitzt, dann entsteht 4-Hydroxybutyl-diphenylphosphin (22 % nach 7 Std.). Brenzcatechinmethyläther liefert nach 10 Std. 18 % Brenzcatechin und 31 % o-Hydroxyphenoxymethyl-diphenylphosphin. Äthyläther wie Phenetol werden kaum angegriffen, so daß in Methoxy-äthoxy-Verbindungen Entmethylierung ohne nennenswerte Entäthylierung möglich ist. / *Chem. and Ind. 1964, 1386 / -Ma.* [Rd 127]

Ein Addukt aus Triphenylphosphinoxid und Wasserstoffperoxyd fanden *D. B. Copley, F. Fairbrother, J. R. Miller* und *A. Thompson*. Bei der Darstellung von Ph_3PO aus Triphenylphosphin und H_2O_2 in Methanol konnten sie die Lösungsmittel bei Zimmertemperatur im Vakuum abdestillieren und das Addukt $(\text{Ph}_3\text{PO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ als weiße Substanz isolieren ($F_p = 131^\circ\text{C}$, löslich in CHCl_3 , CH_3OH und $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$). Im Vakuum zerfällt das Addukt bei 160°C . In CH_3OH bildet es sich aus Ph_3PO und H_2O_2 zurück. Das IR-Spektrum des Addukts zeigt u. a. eine Bande bei 1180 cm^{-1} , die nicht als OH-Deformationsschwingung zu deuten ist, da sie auch bei $(\text{Ph}_3\text{PO})_2\cdot\text{D}_2\text{O}_2$ mit der gleichen Wellenzahl auftritt. Sie wurde einer P=O-Schwingung zugeordnet, die auch bei Ph_3PO mit einer um 15 cm^{-1} höheren Wellenzahl beobachtet wird. Die Verschiebung deutet darauf hin, daß das H_2O_2 über Wasserstoffbrücken je zwei Moleküle Ph_3PO verbindet. Das Fehlen einer Absorption bei $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ zeigt, daß kein Hydrat vorliegt. / *Proc. chem. Soc. (London) 1964, 300 / -Gn.* [Rd 196]

Die säurekatalysierte oxydative Solvolyse von Diphenylketen (1) und Diphenylketen-N-p-tolylimin (2) in Dimethylsulfoxyd (DMSO) beschreibt *I. Lillien*. Aus (1) und DMSO mit einigen Tropfen konz. HCl oder HClO_4 entsteht Benzilsäure (88-proz. Ausbeute), aus (2) entsprechend N-(p-Tolyl)- α -hydroxydiphenylacetamid (3) (91,5 %). Mischt man die Lösung von (2) in DMSO mit dem gleichen Volumen Methanol und säuert dann mit einigen Tropfen konz. HCl an, so kann man N-(p-Tolyl)- α -methoxydiphenylacetamid (4) (71 %) isolieren. Unter Ausschluß von Wasser (HCl-Gas in Äther/DMSO) bildet sich aus (2) (durch Hydrolyse des primären Ketenimin-HCl-Addukts beim Aufarbeiten) lediglich N-(p-tolyl)-diphenylacetamid (5) (66 %). (Alle Umsetzungen bei Zimmertemperatur.)

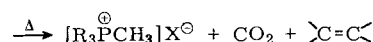
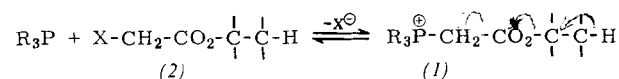


Folgender Reaktionsablauf ist wahrscheinlich
[X = N(C₆H₄)CH₃(p) oder O; R = H oder CH₃]:



/ *J. org. Chemistry 29, 1631 (1964) / -Bi.* [Rd 154]

Eine neue Olefinsynthese fanden *D. B. Denney, C. J. Rossi* und *J. J. Vill*. Die Pyrolyse der Phosphoniumsalze (1) bei 130 bis 225°C liefert ein von der Alkoholkomponente des Esters (2) abgeleitetes Olefin in hoher Ausbeute. Die Salze (1), die man durch Mischen von α -Halogenestern (2) und Tributyl- oder



R = C₄H₉, C₆H₅; X = Cl, Br

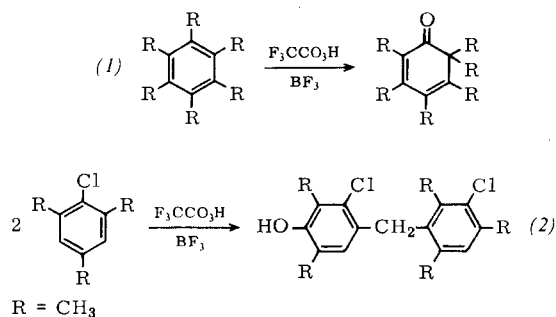
Triphenylphosphin erhält, können ohne Isolierung verwendet werden. Beispiele: Durch Pyrolyse des Salzes von Bromessigsäure-n-octylester mit Tributylphosphin entsteht bei 170°C /10 Torr in 4 Std. reines 1-Octen (Ausb. 72 %, bez. auf das Salz). Aus sek. Butylestern bilden sich bei 160°C 33 % 1-Buten, 48 % trans-2-Buten und 19 % cis-2-Buten (Gesamtausbeute: „ausgezeichnet“). Cyclohexylester geben 57 % Cyclohexen; cis-2-Phenylcyclohexylester gibt (bei 195°C /0,5 Torr) 83 % 1- und 17 % 3-Phenylcyclohexen, das trans-Isomere 65 % 1- und 35 % 3-Phenylcyclohexen. Aus tert.-Amylestern entstehen 32 % 2-Methyl-1-buten und 68 % 2-Methyl-2-buten (Gesamtausbeute 60 %). Allgemein gilt, daß

primäre Alkohole terminale Olefine ergeben; sekundäre und tertiäre Alkohole führen angenähert zum thermodynamischen Gleichgewichtsgemisch (im Gegensatz zur Ester- oder Xanthogenat-Pyrolyse der Alkohole). In manchen Fällen tritt Umlagerung ein; z.B. entsteht aus Cyclopropylcarbinol statt Methylencyclopropan Butadien. / *J. org. Chemistry* 29, 1003 (1964) / -Bi. [Rd 155]

Eine Filterlösung für die Hg-Resonanzlinie bei 1849 Å beschreiben *C. M. Wolff* und *R. Pertel*. Diese Spektrallinie fällt normalerweise bei photochemischen Experimenten nicht ins Gewicht, da sowohl gewöhnlicher Quarz als auch Luftsaurestoff bei dieser Wellenlänge beträchtlich absorbieren. (Um mit dieser Wellenlänge arbeiten zu können, muß für alle optischen Teile besonders gereinigter Quarz, z. B. Suprasil, verwendet und der Lichtweg entweder im Vakuum oder in Stickstoff verlaufen). Eine $3,2 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von 9.10-Dimethylantracen in Cyclohexan absorbiert in 1 mm Schichtdicke 99,9 % der benachbarten Hg-Resonanzlinie bei 2537 Å; bei 1849 Å läßt das Filter etwa 20 % der Intensität durch. / *J. opt. Soc. America* 54, 1168 (1964) / -Hz. [Rd 168]

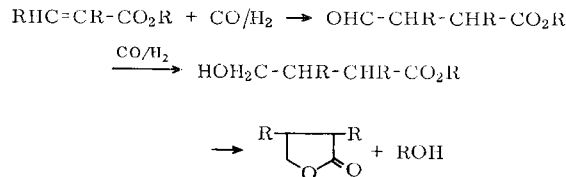
Zwei Molekulargewichtsbereiche bei Poly-4-vinylpyridin fanden *P. P. Spiegelman* und *G. Parravano*. Sie polymerisierten das Monomere durch Initiierung mit Butyllithium in Toluol oder Heptan zwischen -30 und $+30^\circ\text{C}$. Dabei fällt das Poly-4-vinylpyridin aus. Der dilatometrisch bestimmte Polymerisationsumsatz ist proportional der Monomerenkonzentration und $[\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Li}]^{1/2}$; die Aktivierungsenergie beträgt 12,7 kcal/Mol. Dieses Resultat läßt die Bildung eines Gleichgewichtskomplexes der wachsenden polymeren Anionen vermuten. Aus den Umsatzdaten wird geschlossen, daß ein Kettenende pro Molekül Initiator aktiviert wird und keine Kettenübertragung stattfindet. Bei der Fraktionierung durch Elutionschromatographie lassen sich zwei recht scharfe Molekulargewichtsbereiche ($3,2 \cdot 10^4$ und $1 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^6$) ermitteln. Wenn die Löslichkeitsgrenze der wachsenden Polymerkette überschritten ist, werden offenbar aktive Kettenenden im ausfallenden Polymeren eingeschlossen und können dort wegen der Abwesenheit von Monomerem nicht weiterwachsen. Die übrigbleibenden, offenliegenden aktiven Enden wachsen zu höhermolekularem Polymerem. / *J. Polymer Sci. A* 2, 2245 (1964) / -Hl. [Rd 182]

Peroxytrifluoressigsäure/Bortrifluorid ist nach *C. A. Buehler* und *A. J. Waring* ein kräftiges Oxydationsmittel, das sich besonders für aromatische Systeme eignet. Es kann als Lieferant der positiv geladenen Hydroxygruppe, OH^+ , betrachtet werden. Aromatische Kohlenwasserstoffe gehen mit diesem Oxydationsmittel durch direkte aromatische Substitution in Phenole über. Bereits substituierte Stellungen können angegriffen werden; es wurden auch Wagner-Meerwein-Umlagerungen



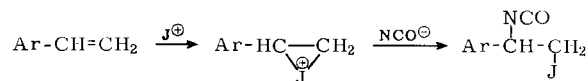
beobachtet. Aus vollständig substituierten aromatischen Verbindungen, z.B. Hexamethylbenzol (1), entstehen Cyclohexadienone. Das Reagens entfernt aus geeignet reaktionsfähigen Methylgruppen Wasserstoff als Hydrid, so daß sich Diphenylmethanderivate (2) bilden. / 148. Meeting Amer. chem. Soc. 1964, 20 U / -Ma. [Rd 152]

Über die Synthese von Lactonen durch Hydroformylierung ungesättigter Carbonsäureester berichten *J. Falbe*, *N. Huppel* und *F. Korte*. Aliphatische und alicyclische α,β - und β,γ -ungesättigte Ester geben in Gegenwart von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Katalysator (optimal 1–2 %) mit Synthesegas (CO/H_2 , 200–300 atm) bei 200–250 °C mono- bzw. bicyclische Lactone. Längerkettige α,β -ungesättigte Ester liefern infolge Isomerisierung während der Reaktion neben γ - auch δ -Lactone. Die Lactonbildung verläuft über drei Stufen. Beispiele: Acrylsäureäthylester \rightarrow γ -Butyrolacton, 88 % Ausbeute; Crotonsäureäthylester \rightarrow δ -Valerolacton, 67 %, und β -Methyl- γ -butyrolacton,



23 %; β,β -Dimethylacrylsäureäthylester \rightarrow β -Methyl- δ -valerolacton, 88 %; Sorbinsäureäthylester \rightarrow β -Propyl- γ -butyrolacton, 33 %, und γ -Äthyl- δ -valerolacton, 49 % / *Chem. Ber.* 97, 863 (1964) / -Ma. [Rd 130]

Neue Synthesen von Aziridinen, Carbamaten, Oxazolidonen und cis- oder trans-2-Aminoalkoholen sind nach *A. Hassner* durch Addition von Pseudohalogenen wie JNCO und JNO₂ an Olefine möglich. JNCO addiert sich stereospezifisch in trans-Stellung an offene Ketten und cyclische Olefine und



trans-diaxial an Stereoidolefine, wodurch die stereospezifische Einführung von N-Funktionen in organische Verbindungen ermöglicht wird. Die Additionen verlaufen über eine Jodonium-Ion-Zwischenstufe. / 148. Meeting Amer. chem. Soc. 1964, 29S / -Ma. [Rd 129]

Charge-transfer-Komplexe biochemisch wichtiger Substanzen untersuchten *L. D. Wright* und *D. B. McCormick*. Beispielsweise bilden 1-Tryptophan, p-Aminobenzoessäure, Flavian- und Pikrinsäure mit der doppelten Menge D-Riboflavin starke π -Komplexe, wie die mehr als 65-proz. Extinktionsabnahme dieser Substanzen bei Riboflavinzusatz beweist. 1.1.3-Tricyan-2-aminoprop-1-en bildet mit D-Riboflavin, Flavin-mononucleotid, Flavin-adenin-dinucleotid und Diphosphorpyridin-nucleotid stärkere Komplexe als mit Pyrimidin-Verbindungen. Komplexe zwischen Pyrimidin- und Flavin-Coenzymen ermöglichen wahrscheinlich den Wasserstoff- und Elektronentransport in biologischen Systemen. Dafür spricht, daß 1.1.3-Tricyan-2-aminoprop-1-en ein starker Hemmstoff der oxydativen Phosphorylierung ist. / *Experientia* 20, 501 (1964) / -Re. [Rd 167]

Die Aminosäuresequenz in der Umgebung des aktiven Zentrums der Leberalkoholdehydrogenase (Pferd) klärten *T. K. Li* und *B. L. Vallee* auf. Von den 28 Cystein-Molekülen des Enzyms lassen sich bei pH = 7,5 bei 22 °C in 165 min nur zwei mit ¹⁴C-Jodacetat carboxymethylieren, wobei die Enzymaktivität völlig verlorengeht. Das radioaktiv markierte Enzym wurde mit Succinyltrypsin in 36 bis 38 Peptide gespalten, obwohl nach dem Gehalt von 80 Lysin- und Argininen etwa die doppelte Zahl erwartet wurde. Zweidimensionale Elektrophorese und chromatographische Reinigung der Peptide zeigten, daß nur ein einziges radioaktiv war; es hatte die Sequenz Met-Val-Ala-Thr-Gly-Ileu-Cys-Arg. Die Ergebnisse lassen vermuten, daß das Enzym aus zwei ähnlichen oder identischen Peptidketten besteht. / *Biochemistry* 3, 869 (1964) / -Hö. [Rd 189]