

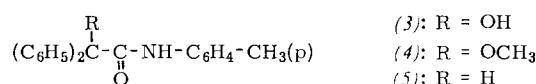
**Die Synthese von Alkalifluoroxenaten(VI) gelang R. D. Peacock, H. Selig und I. Sheft.** Geschmolzenes  $\text{XeF}_6$  ( $\text{Fp} = 46^\circ\text{C}$ ) reagiert mit MF ( $M = \text{Cs, Rb}$ ) zu  $\text{MXeF}_7$ ; diese Heptafluoroxenate(VI) zerfallen bei  $>50^\circ\text{C}$  bzw.  $>20^\circ\text{C}$  in  $\text{XeF}_6$  und die bis  $400^\circ\text{C}$  stabilen Octafluoroxenate(VI),  $\text{M}_2\text{XeF}_8$ . Von KF und NaF wird  $\text{XeF}_6$  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  $\text{XeF}_6$  dienen. LiF reagiert nicht mit  $\text{XeF}_6$ .  $\text{CsXeF}_7$  ist gelb, ebenso geschmolzenes  $\text{XeF}_6$ ; die anderen Fluoroxenate(VI) und festes  $\text{XeF}_6$  sind farblos. Die IR-Spektren von  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{MXeF}_7$  und von  $\text{M}'_2\text{XeF}_8$  ( $\text{M}' = \text{Cs, Rb, K, Na}$ ) sind deutlich verschieden.  $\text{CsXeF}_7$  ist pseudotetragonal;  $\text{Cs}_2\text{XeF}_8$  und  $\text{Rb}_2\text{XeF}_8$  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 Alkalialsätze, 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:  $\text{CeO}_2$  aus  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  in  $\text{NaCl}$  als weiße, glänzende Kristalle in Haar- bis Nadelform;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aus  $\text{FeSO}_4$  in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als dunkelrote Blätter, aus  $\text{FeSO}_4$  in  $\text{LiCl}$  als grünschwarze Blätter;  $\text{TiO}_2$  aus  $\text{TiOSO}_4$  in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  als gelbliches Kristallpulver. / Z. anorg. allg. Chem. 330, 164 (1964) / -Kr. [Rd 125]

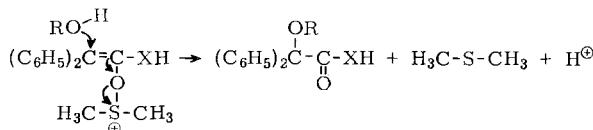
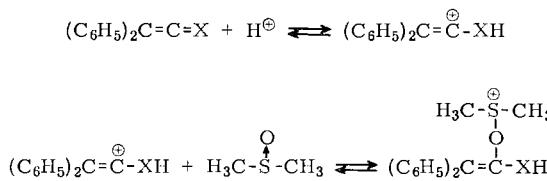
**Das Diphenylphosphid-Anion,  $(C_6H_5)_2P^-$ , herstellbar aus Diphenylphosphin und  $LiAlH_4$  oder Butyl-Li, spaltet nach F. G. Mann und M. J. Pragnell nicht nur Anisol, sondern auch Benzylphenyläther (88 % Phenol, 82 % Benzylidiphenylphosphin), Allylphenyläther (78 % Phenol, 76 % Allyldiphenylphosphin) und Benzyl-p-hydroxyphenyläther (46 % Hydrochinon, 43 % Benzylidiphenylphosphin). Die Umsetzungen werden in siedendem Tetrahydrofuran vorgenommen. Werden  $(C_6H_5)_2P^-$  und Tetrahydrofuran allein erhitzt, dann entsteht 4-Hydroxybutyl-diphenylphosphin (22 % nach 7 Std.). Brenzcatechinmethylenäther liefert nach 10 Std. 18 % Brenzcatechin und 31 % o-Hydroxyphenoxyethyl-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.**

**Ein Addukt aus Triphenylphosphinoxid und Wasserstoffperoxyd** fanden D. B. Copley, F. Fairbrother, J. R. Miller und A. Thompson. Bei der Darstellung von  $\text{Ph}_3\text{PO}$  aus Triphenylphosphin und  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Methanol konnten sie die Lösungsmittel bei Zimmertemperatur im Vakuum abdestillieren und das Addukt  $(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{H}_2\text{O}_2$  als weiße Substanz isolieren ( $\text{Fp} = 131^\circ\text{C}$ , löslich in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ). Im Vakuum zerfällt das Addukt bei  $160^\circ\text{C}$ . In  $\text{CH}_3\text{OH}$  bildet es sich aus  $\text{Ph}_3\text{PO}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  zurück. Das IR-Spektrum des Addukts zeigt u. a. eine Bande bei  $1180\text{ cm}^{-1}$ , die nicht als OH-Deformationsschwingung zu deuten ist, da sie auch bei  $(\text{Ph}_3\text{PO})_2\text{D}_2\text{O}_2$  mit der gleichen Wellenzahl auftritt. Sie wurde einer P=O-Schwingung zugeordnet, die auch bei  $\text{Ph}_3\text{PO}$  mit einer um  $15\text{ cm}^{-1}$  höheren Wellenzahl beobachtet wird. Die Verschiebung deutet darauf hin, daß das  $\text{H}_2\text{O}_2$  über Wasserstoffbrücken je zwei Moleküle  $\text{Ph}_3\text{PO}$  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 Dimethylsulfoxid (DMSO) beschreibt *I. Lillien*. Aus (1) und DMSO mit einigen Tropfen konz. HCl oder  $\text{HClO}_4$  entsteht Benzolsäure (88-proz. Ausbeute), aus (2) entsprechend N-(p-Tolyl)- $\alpha$ -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)- $\alpha$ -methoxydiphenylacetamid (4) (71 %) isolieren. Unter Ausschluß von Wasser ( $\text{HCl}$ -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.)

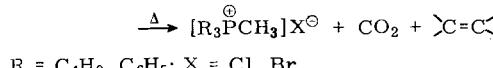
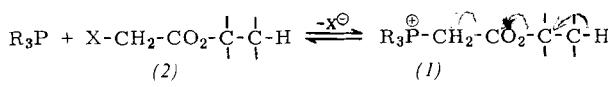


Folgender Reaktionsablauf ist wahrscheinlich  
[X = N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)CH<sub>3</sub>(p) oder O; R = H oder CH<sub>3</sub>]:



/ 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  $\alpha$ -Halogenestern (2) und Tributyl- oder



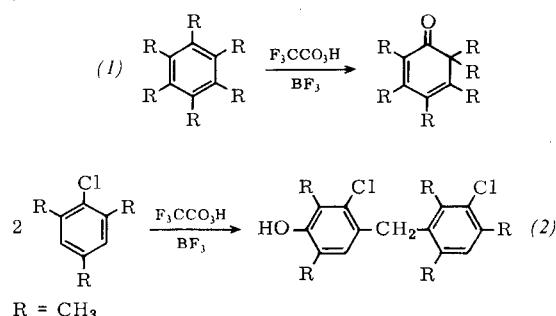
Triphenylphosphin erhält, können ohne Isolierung verwendet werden. Beispiele: Durch Pyrolyse des Salzes von Bromessigsäure-n-octylester mit Tributylphosphin entsteht bei 170 °C/10 Torr in 4 Std. reines 1-Octen (Ausb. 72 %, bez. auf das Salz). Aus sek. Butylestern bilden sich bei 160 °C 33 % 1-Buten, 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-butene und 68 % 2-Methyl-2-butene (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 Methylenecyclopropan 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 Luftsauerstoff 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-Dimethylanthracen 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]

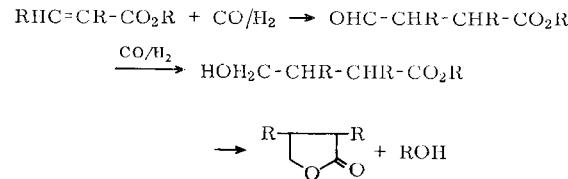
Zwei Molekulargewichtsbereiche bei Poly-4-vinylpyridin finden P. P. Spiegelman und G. Parravano. Sie polymerisierten das Monomere durch Initiierung mit Butyllithium in Toluol oder Heptan zwischen -30 und +30 °C. Dabei fällt das Poly-4-vinylpyridin aus. Der dilatometrisch bestimmte Polymerisationsumsatz ist proportional der Monomerenkonzentration und  $[n \cdot C_4H_9Li]^{1/2}$ ; die Aktivierungsenergie beträgt 12,7 kcal/Mol. Dieses Resultat lässt die Bildung eines Gleichgewichtskomplexes der wachsenden polymeren Anionen vermuten. Aus den Umsatzraten 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/Bor trifluorid 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,  $\text{OH}^+$ , 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



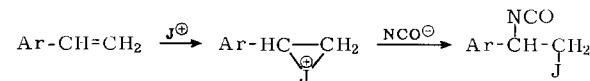
beobachtet. Aus vollständig substituierten aromatischen Verbindungen, z. B. Hexamethylbenzol (1), entstehen Cyclohexadienone. Das Reagens entfernt aus geeigneten reaktionsfähigen Methylgruppen Wasserstoff als Hydrid, so daß sich Diphenylmethanderivate (2) bilden. / 148. Meeting Amer. chem. Soc. 1964,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

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



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

Neue Synthesen von Aziridinen, Carbamatoren, Oxazolidonen und cis- oder trans-2-Aminoalkoholen sind nach A. Hassner durch Addition von Pseudohalogenen wie  $\text{JNCO}$  und  $\text{JNO}_2$  an Olefine möglich.  $\text{JNCO}$  addiert sich stereospezifisch in trans-Stellung an offene Ketten und cyclische Olefine und



trans-diaxial an Steroidolefine, 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-Aminobenzosäure, Flavian- und Pikrinsäure mit der doppelten Menge  $\text{D-Riboflavin}$  starke  $\pi$ -Komplexe, wie die mehr als 65-proz. Extinktionsabnahme dieser Substanzen bei Riboflavinzusatz beweist. 1,1,3-Tricyan-2-aminoprop-1-en bildet mit  $\text{D-Riboflavin}$ , Flavin-mononucleotid, Flavin-adenin-dinucleotid und Di-phosphorpyridin-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  $\text{pH} = 7,5$  bei 22 °C in 165 min nur zwei mit  $^{14}\text{C}$ -Jodacetat carboxymethylieren, wobei die Enzymaktivität völlig verloren geht. Das radioaktiv markierte Enzym wurde mit Succinyltrypsin in 36 bis 38 Peptide gespalten, obwohl nach dem Gehalt von 80 Lysin- und Argininresten 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]