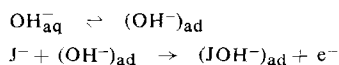


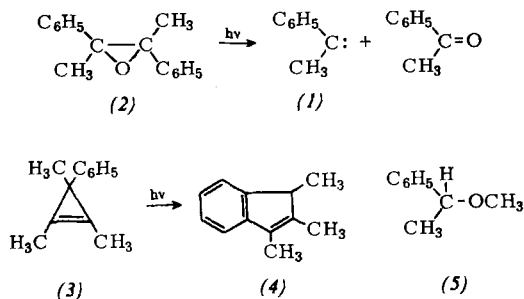
Zwei Konformere des 2,3,5,6-Tetraisopropyl-nitrobenzol-Radikalanions fanden T. M. McKinney und D. H. Geske ESR-spektroskopisch bei der elektrochemischen Reduktion. Die beiden Konformere unterscheiden sich in der Winkelorientierung der Nitrogruppe zur Ringebene. Die freie Umwandlungsenthalpie von der stärker zur schwächer verdrehten Form wurde in Acetonitril zu $\Delta G_{298} = (-5 \pm 1) \cdot 10^2$ cal/mol ermittelt. Das 2,4,6-Triisopropyl-nitrobenzol-Radikalanion zeigt keine Konformationsisomerie. / J. chem. Physics 44, 2277 (1966) / -Hz. [Rd 519]

Die elektrochemische Oxidation von Jodid zu Jodat an Graphitelektroden untersuchten R. Landsberg, R. Nitzsche und W. Geissler. Nach der Analyse der Stromspannungskurven der Jodatbildung ist die Durchtrittsreaktion bezüglich Jodid erster Ordnung; bezogen auf Hydroxid-Ionen ist die Reaktionsordnung 0,23 bei pH = 6 bis 10,6, bei höheren pH-Werten null. Daraus wird geschlossen, daß Jodid an hydroxidbedeckten Stellen entladen wird. Es wird der Reaktionsmechanismus



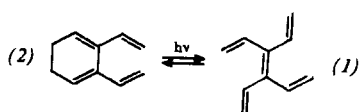
vorgeschlagen. / Electrochim. Acta 11, 495 (1966) / -Hz. [Rd 520]

Phenyl-methylcarben (1), bisher unbekannt, erhielt H. Kristinsson neben Acetophenon bei Bestrahlung von *trans*- α, α' -Dimethylstilbenoxid (2). Diese Fragmentierung verläuft analog der Photolyse von Stilbenoxid und Tetraphenylloxiran zu Phenylcarben bzw. Diphenylcarben. Die Bestrahlung von (2) (40 Std., 35 °C, Niederdruck-Hg-Lampe) in 2-Butin liefert 1,2,3-Trimethyl-3-phenylcyclopropen (10 %) (3), das



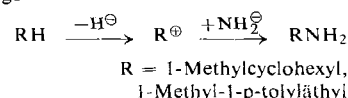
größtenteils photochemisch in 1,2,3-Trimethylinden (4) umgelagert wird. Die Photolyse von (2) in Methanol/Benzol führt zum α -Phenäthyl-methyläther (5) (50 %). / Tetrahedron Letters 1966, 2343 / -Ma. [Rd 528]

Tetravinyläthylen (1) wurde von L. Skattebøl durch Bestrahlung ($\lambda = 2537$ Å) einer 10-proz. Lösung des 2,3-Divinylcyclohexa-1,3-diens (2) in Pentan bei -78 °C in einer Ausbeute von 6 bis 7 % isoliert; daneben entstand ca. 25 % polymeres Material. Bestrahlen von (1) regenerierte (2); in Gegenwart eines Sensibilisators (Benzophenon) entstand



aber kein (1), sondern beschleunigt Polymeres. Die Konstitution von (1) ergab sich aus IR-, UV- und NMR-Spektrum. Aus dem hydrierten Rohprodukt ließ sich 3,4-Diäthylhexan isolieren. / Tetrahedron Letters 1966, 2257 / -Ma. [Rd 530]

Eine neue Synthese von tert. Alkyl-aminen beschreiben P. Kovacic, R. J. Hopper, S. S. Chaudhary, J. A. Levisky und V. A. Liepkalns. Die Aminierung von Methylcyclohexan und p-Cymol mit Trichloramin in Gegenwart von AlCl_3 bei 0 bis 10 °C in CH_2Cl_2 oder Äthylendichlorid liefert 1-Amino-1-methylcyclohexan (1) bzw. 1-Methyl-1-p-tolyläthylamin (2), wobei im letzten Fall tert. Butylbromid (äquimolar dem Katalysator) zuzusetzen ist. Die Mol-Verhältnisse bei den Aminierungen sind: Substrat:Trichloramin: $\text{AlCl}_3 = 1:0,1:0,2$. Ohne AlCl_3 entsteht kein basisches organisches Produkt, ohne tert. Butylhalogenid sinkt die Ausbeute stark. (1): Ausb. 83 %; (2): Ausb. 80 %, $K_p = 76-77^\circ\text{C}/5,2$ Torr. Es wird die Reaktionsfolge



angenommen. / Chem. Commun. 1966, 232 / -Ma.

[Rd 527]

Metastabile K^+ -Ionen durch Elektronenstoß wies Florence Fiquet-Fayard im Massenspektrometer nach. Die erste Spezies, die oberhalb $24,5 \pm 2$ eV auftritt, wird als K^+ der Konfiguration $3s^2 3p^5 4s$ gedeutet, dessen 4s-Elektron entgegengesetzten Spin zu dem in der 3p-Schale fehlenden hat, so daß der Zustand wegen der Auswahlregel $\Delta S = 0$ metastabil ist. Die zweite, zwischen 33,5 und 36,5 eV erscheinende Spezies wird dem Zustand $3s^2 3p^5 n$ zugeordnet, wobei n eine höhere Hauptquantenzahl als 4 ist. Die Wahrscheinlichkeit der Rückkehr des höher angeregten Elektrons wird mit steigendem n wesentlich kleiner. Das Auftrittspotential solcher Zustände liegt daher knapp unter der zweiten Ionisierungsspannung, die bei Kalium 36,15 V beträgt. / J. Chim. physique 63, 401 (1966) / -Hz. [Rd 518]

Die tRNS-Fraktionierung und -reinigung durch Verteilungschromatographie an Sephadex G 25 gelangen K. H. Muench und P. Berg. Das Verfahren führt bis zu 24-facher Anreicherung und 25- bis 40-proz. Reinheit in einem Durchgang (10-l-Säule für 3,5 g tRNS-Gemisch). Das zweiphasige Lösungsmittelgemisch besteht aus 6 Teilen 1,25 M Kaliumphosphat-Puffer (pH = 6,88), 2 Teilen 2-Äthoxyäthanol, 1 Teil 2-Butoxyäthanol, 0,01 Teil Triäthylamin und wenig 2-Mercaptoäthanol. Die Sephadex-Säulen wurden unter Verwendung der unteren Lösungsmittelphase gepackt und mit der oberen äquilibriert. Nach Aufbringen des tRNS-Gemischs wurde zunächst mit der oberen Phase, dann mit einem Gradienten der oberen Phase mit 0,01 bis 0,05 Teilen Triäthylamin eluiert. Zwischen diesem Gradienten und der unteren Phase variiert der Verteilungskoeffizient der tRNS von ca. 0,08 bis 0,8. Das Verfahren ist auch zur Trennung von aminosäure-spezifischer tRNS in reine Unterfraktionen geeignet. / Biochemistry 5, 970 (1966) / -Hö. [Rd 517]

Die Oxidfluoride AsOF_3 , SbOF_3 und SbO_2F stellten K. Dehnicke und J. Weidlein her. Die durch Umsetzung der Fluoridchloride AsF_3Cl_2 , SbF_3Cl_2 und SbFCl_4 mit Chlornitrat zugänglichen Fluoridnitratre $\text{AsF}_3(\text{ONO}_2)_2$, $\text{SbF}_3(\text{ONO}_2)_2$ und $\text{SbF}(\text{ONO}_2)_4$ liefern bei der thermischen Zersetzung die bisher unbekannten Oxidfluoride AsOF_3 , SbOF_3 und SbO_2F . AsOF_3 bildet einen weißen hygroskopischen, röntgenamorphen Festkörper, der in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich ist. Bei 240 °C findet Zersetzung ohne Schmelzen statt. Mit Pyridin bildet sich kein Addukt. SbOF_3 zeigt ähnliche Eigenschaften; es ist bis etwa 200 °C stabil, bildet aber im Gegensatz zu AsOF_3 mit Pyridin ein 1:1-Addukt. Die Zersetzung von SbO_2F beginnt erst bei 350 °C; mit Pyridin entsteht kein Addukt. Nach den IR-Spektren sind AsOF_3 und SbOF_3 über M-O-M-Brücken (M = As, Sb) assoziiert (Symmetrie C_{3v}), SbO_2F besitzt die Symmetrie Cs. / Z. anorg. allg. Chem. 342, 225 (1966) / -Sch. [Rd 534]