

des Maximums im UV-Spektrum gemessen werden kann. Offenbar wird hier die glykosidische Bindung gespalten, da ein ähnlicher pK -Wert ebenfalls bei der Hydrolyse von AMP zu Adenin und Ribose-5-phosphat auftritt. (Dissoziation des Protons von N_9). Dies wird auch durch das Auftreten einer Carbonylgruppe nach der Hydrolyse bestätigt.

Da die durch die Hydrolyse von A entstandene Verbindung B noch alle drei Komponenten des Nucleotids, Adenin, Zucker und Phosphatgruppe, enthält, ist also durch die Bestrahlung eine neue Bindung zwischen Adenin und Ribose gebildet worden. Die Verknüpfungsstelle muß C_8 sein, da im Protonenresonanz-Spektrum von A das Signal des Protons an C_8 des Adeninrestes fehlt. Die Bindung an C_8 wird auch dadurch bestätigt, daß das UV-Spektrum von B dem von synthetischem 8-Hydroxymethyladenin entspricht.

Über methodische Einzelheiten und weitere Ergebnisse wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Die Arbeit wurde durch eine Unterstützung des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung gefördert.

Eingegangen am 5. April 1966

[1] SHOLES, G., u. J. J. WEISS: Exptl. Cell Research, Suppl. 2, 219 (1952). — [2] HEMS, G.: Radiation Research 13, 777 (1960).

Eine Verteilungsreaktion des Fluorid-Ions

RUDOLF BOCK, HANS-JOACHIM SEMMLER und KARL BEHREND
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität, Mainz.

Fluorid kann selektiv aus sauren wäßrigen Lösungen mit siliciumorganischen Verbindungen (Triäthylsilanol, Triäthylsiliciumchlorid u. a.) in organischen Lösungsmitteln ausgeschüttelt und dann nach verschiedenen Methoden, z. B. durch Gaschromatographie oder indirekte Titration, bestimmt werden.

Eingegangen am 6. April 1966

Über die Ammoniakate des Urantetrafluorids

H. J. BERTHOLD und H. KNECHT

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität, Mainz

Im Anschluß an unsere Untersuchungen über die Reaktion von Ammoniak mit UCl_3 und UCl_4 [1] wurde die Einwirkung von NH_3 auf wasserfreies UF_4 untersucht. Gasförmiges Ammoniak reagiert bei Zimmertemperatur nicht mit UF_4 . Dagegen erfolgt auch bei tagelanger Extraktion von UF_4 mit flüssigem Ammoniak bei tiefen Temperaturen keinerlei Einwirkung. Die von GORE [2] beobachtete geringfügige Löslichkeit des UF_4 in flüssigem NH_3 kann nicht bestätigt werden. Wir nehmen an, daß das von GORE verwendete UF_4 geringe Mengen UO_2F_2 enthalten hat. UF_4 ist in flüssigem Ammoniak praktisch unlöslich.

Läßt man UF_4 mit flüssigem NH_3 im Bombenrohr bei Zimmertemperatur unter Druck (etwa 10 Atm.) reagieren, so bildet sich unter geringfügiger Volumenzunahme und Farbvertiefung ein Ammoniakat des UF_4 . Die blaugrünen Präparate besitzen nach dem Absieden des Ammoniaks gegen einen Überdruck von 30 mm Hg unabhängig von der Reaktionsdauer (2 Tage bis 6 Monate) 4,2—4,6 Mole NH_3 . Eine Ammonolyse des UF_4 wurde nicht beobachtet [3].

Der Abbau eines Ammoniakats der Zusammensetzung $UF_4 \cdot 4,5 NH_3$ im strömenden Stickstoff (70 ml/min) bei 45° C ergab, daß nach 5 min bereits 0,4, nach 15 min 0,9, nach 1 Std 2,5 und nach 1½ Std etwa 3 Mole NH_3 abgegeben worden waren. Die weitere NH_3 -Abgabe erfolgte sehr langsam und führte nach etwa 14 Std zum hellgrünen Monoammoniakat.

$UF_4 \cdot NH_3$ wurde auch durch Vakuumabbau (10^{-4} Torr) des höheren Ammoniakats bei 25° C nach Versuchszeiten von 1 Std sowie von 2½ Std erhalten. Das letzte Mol NH_3 konnte auch bei 100° C im Vakuum innerhalb von 1 Std nur etwa zur Hälfte entfernt werden.

Erhitzte man die Ammoniakate auf 300—400° C, so wurde das gesamte NH_3 abgegeben und UF_4 zurückgebildet.

Die blaugrünen Ammoniakate der Zusammensetzung $UF_4 \cdot 4,2$ — $4,6 NH_3$ sind kristallin und besitzen ein charakteristisches, linienreiches Beugungsdiagramm. Beim Stehen an der Luft geben sie unter Farbaufhellung einen Teil ihres Ammoniaks ab und sind nach einigen Stunden röntgenamorph. Die

auf verschiedenen Wegen hergestellten hellgrünen UF_4 -Monoammoniakate sind röntgenamorph und erleiden an der Luft keine sichtbare Veränderung.

Wasser zersetzt die höheren Ammoniakate unter Bildung von löslichem Ammoniumfluorid und amorphem, schwarzem Uran(IV)oxidhydrat, das nach dem Trocknen im Röntgendiagramm stark verbreiterte Linien des UO_2 zeigt. Das Monoammoniakat liefert bei der Zersetzung neben Ammoniumfluorid einen kristallinen, grauen Rückstand, der selbst nach gründlichem Auswaschen noch Fluor und Stickstoff enthält. Die Analysen der getrockneten Produkte entsprachen keiner stöchiometrisch zusammengesetzten Verbindung.

Die Untersuchungen über Bildung, Stabilität und Struktur des unter Druck in flüssigem Ammoniak dargestellten UF_4 -Ammoniakats werden fortgesetzt.

Eingegangen am 9. April 1966

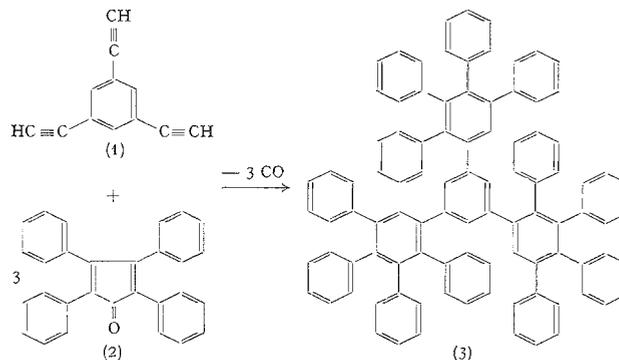
[1] BERTHOLD, H. J., u. H. KNECHT: Angew. Chemie 77, (a) 453, (b) 428 (1965), Intern. Edit. 4, (a) 431, (b) 433 (1965). — [2] GORE, G.: Proc. Roy. Soc. (London) 21, 144 (1873); siehe auch FRANKLIN, E. C., u. C. A. KRAUS: Am. Chem. J. 20, 820 (1898). — [3] Erhitzt man UF_4 im NH_3 -Strom auf Temperaturen oberhalb etwa 600° C, so erfolgt Ammonolyse unter Bildung höherer Urannitride.

Umsetzung von 1,3,5-Triäthynyl-benzol mit Cyclonen

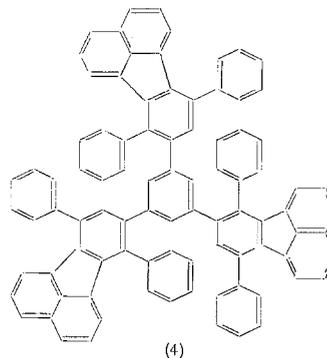
W. RIED und D. FREITAG*

Institut für Organische Chemie der Universität, Frankfurt/Main

1,3,5-Triäthynyl-benzol [1] (1) setzt sich mit Cyclonen unter CO-Eliminierung quantitativ zu 1,3,5-Triphenyl-benzol-Abkömmlingen um; aus (1) und Tetracyclon [2] (2) entsteht 1,3,5-Tris-[(vic. tetraphenyl)-phenyl]-benzol (3), das in farblosen Nadeln kristallisiert und bei 357—358° schmilzt.



Mit Acecyclyon [3] bildet sich analog (4), das zwischen 291 und 300° schmilzt. Die hellgelben Nadeln zeigen in Substanz und in Lösung blaugrüne Fluoreszenz.



Über die Umsetzungsprodukte mit weiteren Cyclonen wird an anderer Stelle berichtet.

Eingegangen am 1. April 1966

* Teil der laufenden Dissertation D. FREITAG, Frankfurt a. M. 1966. [1] HÜBEL, W., u. R. MERÉNYI: Angew. Chemie 74, 781 (1962). — [2] DILTHEY, W., u. F. QUINT: J. prakt. Chem. 128, 139 (1930). — [3] DILTHEY, W., I. HORST u. W. SCHOMMER: J. prakt. Chem. 143, 189 (1935)