

Säure. Ihre Stabilität beruht zweifellos auf der Absättigung der oktaedrischen Konfiguration des sechswertigen Tellurs durch die 5 Fluorid-Ionen und das Hydroxyd-Ion als Liganden.

Eingegangen am 19. März 1964 [Z 698]

- [1] A. Engelbrecht u. B. Stoll, Z. anorg. allg. Chem. 292, 20 (1957).
- [2] Produkt der Firma Halocarbon Products Corp., Hackensack, N. Y. (USA).
- [3] L. Kolditz u. H. Preiss, Z. anorg. allg. Chem. 325, 263 (1963); weitere Literaturangaben in der Arbeit.

Komplexe zinnorganischer Verbindungen mit Aluminiumhalogeniden

Von Priv.-Doz. Dr. W. P. Neumann,
Dipl.-Chem. R. Schick [1] und Dr. R. Köster

Chemisches Institut der Universität Gießen und
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bei Alkylierungen am Zinn erhielt R. Köster [2] 1955 die kristallinen Komplexe (3) und (7). Bis dahin waren nur Verbindungen der Organozinnhalogenide mit Lewis-Basen bekannt [3]. Bei der Darstellung von Ausgangsmaterialien wie Zinntetraalkylen stießen wir ebenfalls auf diese Komplexe [4, 5]. Wir fanden für 0,1 M Lösungen in Benzol und Nitrobenzol bei 35°C relativ hohe Leitfähigkeiten von $33 \cdot 10^{-4}$ bzw. $86 \cdot 10^{-1}$ für (3) und $0,3 \cdot 10^{-4}$ bzw. $2,9 \cdot 10^{-1} \text{ Ohm}^{-1} \text{cm}^2$ für (7). Damit werden die vorgeschlagenen Formulierungen $[\text{R}_3\text{Sn}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ für (3) und $[\text{R}_2\text{SnCl}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ für (7) [2], zumindest als Gleichgewichtsform, gestützt [6].

Durch kurzes Erwärmen äquimolarer Mengen Organozinnhalogenid und Aluminium-halogenid auf 90–100°C (klare Schmelze), Abkühlen und Umkristallisieren des Produktes aus Benzol erhielten wir die in Tabelle 1 aufgeführten farblosen, meist in schönen Nadeln kristallisierenden Verbindungen. Wegen ihrer starken Feuchtigkeitsempfindlichkeit muß unter sorgfältigem Luftausschluß (Argon) gearbeitet werden.

Tabelle 1. Schmelzpunkte und kryoskopische Daten der Verbindungen (1) bis (9).

Verbindung	Fp [°C]	Mittleres Teilchengewicht [a]					
		Formelgewicht bei der Konzentration	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08
		Mol/l					
(1), $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl} \cdot \text{AlCl}_3$	91	1,04	1,40	—	—	—	—
(2), $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr} \cdot \text{AlBr}_3$	111	—	—	—	—	—	—
(3), $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl} \cdot \text{AlCl}_3$	23	1,09	1,52	2,48	3,50	4,51	5,52
(4), $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnBr} \cdot \text{AlBr}_3$	49	0,95	1,03	1,31	—	—	—
(5), $(\text{isoC}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl} \cdot \text{AlCl}_3$	90	0,92	0,98	1,15	1,37	1,63	—
(6), $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}_2 \cdot \text{AlBr}_3$	73	0,91	0,93	0,97	—	—	—
(7), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$	84	0,92	0,94	1,00	1,06	—	—
(8), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnBr}_2 \cdot \text{AlBr}_3$	72	0,94	0,96	0,98	—	—	—
(9), $(\text{nC}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$	55	—	0,96	1,01	1,05	—	—

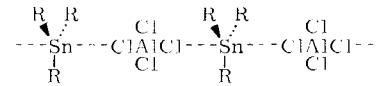
[a] Kryoskopisch in Benzol ermittelt.

Bei schonender Alkoholyse von (3) und (7) entweicht kein Gas; Alkylgruppen am Aluminium sind also nicht vorhanden. Wird (3) dagegen länger erhitzt, so entsteht wenig $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$. – Trialkylzinn-halogenid ist ein stärkerer Komplexbildner als Dialkylzinn-halogenid. Beispielsweise wird beim Erwärmen mit einer äquimolaren Menge

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ das $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ verdrängt und kann bei 11 Torr abdestilliert werden; (3) bleibt zurück. Ein Komplex aus $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}_3$ und AlCl_3 war nicht zu isolieren. Bei 90°C entweicht aus der Mischung rasch $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, zurück bleibt SnCl_2 . Zinntetraalkyle bilden mit AlCl_3 entgegen anderen Berichten [6] keine stabilen Komplexe.

Die Dialkylzinn-dihalogenid-Komplexe (6)–(9) ändern ihr mittleres Teilchengewicht in Benzol wenig mit der Konzentration; sie dissoziieren etwas (Tabelle 1). Die symmetrische Sn–C-Schwingung im IR-Spektrum des Dimethylzinndibromids bei 514 cm^{-1} spaltet sich im Komplex (6) in zwei etwa halb so starke Banden bei 508 und 521 cm^{-1} (Suspension in Nujol).

Das mittlere Teilchengewicht der Trialkylzinnhalogenid-Komplexe (1) und (3)–(5) in Benzol ist dagegen stark konzentrationsabhängig (Tabelle 1); es tritt Assoziation auf. Im IR-Spektrum von (2) stellten wir in Benzol mit steigender Konzentration eine Schwächung der symmetrischen Sn–C-Schwingung bei 512 cm^{-1} (gegenüber der asymmetrischen bei 543 cm^{-1}) und im festen Zustand (Suspension in Nujol) ein Verschwinden fest. Im Polymeren ist die $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe also ganz oder zumindest nahezu eben; am Zinn herrscht Pentakoordination:



Dies dürfte nach dem Ergebnis der Teilchengewichtsbestimmung auch für die übrigen Trialkylzinnhalogenid-Komplexe (1) und (3)–(5) gelten. Analoge Strukturen wurden u. a. auch bei Trialkylzinn-acylaten [7], -amiden [8] und -fluorosalzen [9] bewiesen oder angenommen.

Eingegangen am 24. März 1964 [Z 705]

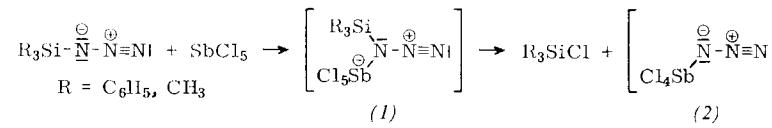
- [1] Vgl. R. Schick, Diplomarbeit, Universität Gießen, 1962.
- [2] R. Köster, zitiert unter [5] und bei H. Zeiss: Organometallic Chemistry, Reinhold, New York 1960, S. 247.
- [3] Zusammenfassung bei R. K. Ingham, S. D. Rosenberg u. H. Gilman, Chem. Reviews 60, 459 (1960).
- [4] W. P. Neumann, Liebigs Ann. Chem. 653, 157 (1962).
- [5] Vgl. W. P. Neumann, Angew. Chem. 75, 225 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 165 (1963).
- [6] O. A. Osipow u. O. E. Kaschireninow, J. allg. Chem. (russ.) 32, 1717 (1962), mischten Äthylzinnchloride mit AlCl_3 in Benzol, schließen aus physikalischen Daten (ohne Isolierung einer Substanz) auf das Vorliegen von 1:1-Komplexen und nehmen eine Hexakoordination am Zinn an. Die benzolischen Lösungen sollen keine Leitfähigkeit besitzen.
- [7] M. J. Janssen, J. G. A. Luijten u. G. J. M. van der Kerk, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 90 (1963), dort weitere Lit.; R. Okawara u. M. Ohara, Bull. chem. Soc. Japan 36, 623 (1963).
- [8] M. J. Janssen, J. G. A. Luijten u. G. J. M. van der Kerk, J. organometal. Chem. I, 286 (1964); dort weitere Lit.
- [9] B. J. Hathaway u. D. E. Webster, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 14; H. C. Clark u. R. J. O'Brien, ibid. 1963, 113; Inorg. Chem. 2, 1020 (1963).

Die Reaktion von Silylaziden mit Antimonpentachlorid [1]

Von Dr. N. Wiberg und cand. chem. K. H. Schmid

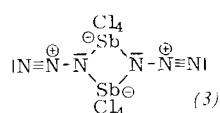
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Die Umsetzung von Antimonpentachlorid mit Triphenylsilylazid oder Trimethylsilylazid im Molverhältnis 1:1 bleibt nicht auf der Stufe des Additionsproduktes (1) stehen [2]; dieses zersetzt sich vielmehr augenblicklich unter Silylierung eines am Antimon gebundenen Chlorid-Ions [1]:



Tetrachloro-antimonazid (2) bildet nach der Sublimation im Hochvakuum (80–90°C) gelbe Kristalle, die bei 126–127°C unter allmählicher Zersetzung zu einer rot-orange aussehenden Flüssigkeit schmelzen. Bei weiterem Erwärmen verpufft das Azid. Im IR-Spektrum liegen $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ bei 2140 cm^{-1} , $\nu_s(\text{N}_3)$ bei 1180 cm^{-1} .

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol zeigt für (2) das doppelte Molekulargewicht an. Eine plausible Erklärung hierfür ist in einer Dimerisierung über Stickstoffbrücken zu sehen (3), durch die das stark acide, fünfbindige Antimon die bevorzugte Koordinationszahl 6 erreicht [3]. Erwartungsgemäß ist (3) als SbCl_6^{\ominus} -Abkömmling hydrolyse-beständiger als SbCl_5 : es bleibt, in Wasser gelöst, kurze Zeit unzersetzt.



stoffbrücken zu sehen (3), durch die das stark acide, fünfbindige Antimon die bevorzugte Koordinationszahl 6 erreicht [3]. Erwartungsgemäß ist (3) als SbCl_6^{\ominus} -Abkömmling hydrolyse-beständiger als SbCl_5 : es bleibt, in Wasser gelöst, kurze Zeit unzersetzt.

Eingegangen am 31. März 1964 [Z 716]

[1] 4. Mitteilung über Silylazide. — 3. Mitteilung: N. Wiberg u. K. H. Schmid, Angew. Chem. 76, 381 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, im Druck.

[2] J. Goubeau, E. Allenstein u. A. Schmidt konnten kürzlich [Chem. Ber. 97, 884 (1964)] $\text{CH}_3\text{N}_3\text{-SbCl}_5$ darstellen.

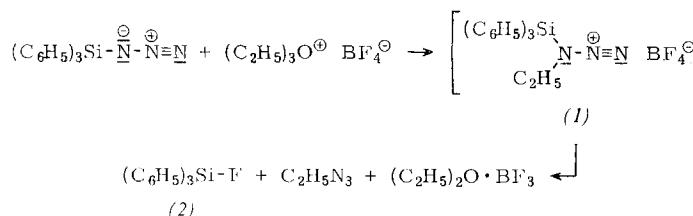
[3] Ähnliche Verhältnisse beobachtete P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 47 (1963), beim Dichlorborazid Cl_2BN_3 : die Verbindung ist trimer.

Die Reaktion von Triphenylsilylazid mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat [1]

Von Dr. N. Wiberg und cand. chem. K. H. Schmid

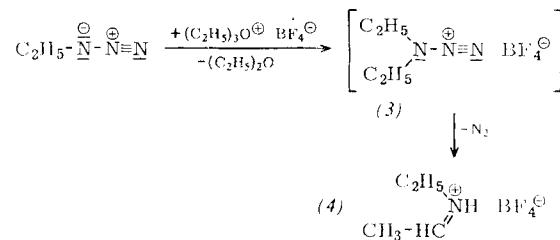
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Die Einwirkung von stöchiometrischen Mengen „Äthyl-Kationen“ in Form von Triäthyloxonium-tetrafluoroborat auf Triphenylsilylazid in Methylenchlorid bei 20 °C führte



nicht zu dem erhofften N-Diazoniumsalz (1). Dieses wird vermutlich intermedient gebildet, entzieht dann aber als starkes Silylierungsmittel dem Tetrafluoroborat ein Fluorid-Anion unter Bildung von Triphenylfluorsilan (2).

Überschüssiges Triäthyloxonium-tetrafluoroborat zersetzt das entstandene Äthylazid unter Stickstoffentwicklung [2].



N-Äthyl-N-äthylidenammonium-tetrafluoroborat (4) fällt in farblosen, hauchdünnen Blättchen an, $F_p = 140-142$ °C, $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$. Es ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und wird von Wasser hydrolysiert. Bei schnellem Arbeiten kann jedoch mit $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ aus Wasser das hydrolyse-beständige N-Äthyl-N-äthylidenammonium-tetraphenyloborat ($F_p = 131$ °C) gefällt werden [3]. Da sich bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen Triphenylsilylazid und Triäthyloxonium-tetrafluoroborat kein Stickstoff entwickelt, ist (1) — offenbar unter dem Einfluß der Triphenylsilylgruppe — stabiler als (3).

Eingegangen am 31. März 1964 [Z 713]

[1] 3. Mitteilung über Silylazide. — 2. Mitteilung: N. Wiberg, F. Raschig u. R. Sustmann, Angew. Chem. 74, 716 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 335 (1962).

[2] Analog verläuft nach W. Pritzow u. G. Pohl, J. prakt. Chem. 20, 132 (1963), der Abbau von n-Butylazid mit Alkyl-Kationen.

[3] Die wasserabweisende Eigenschaft des Tetraphenyloborats lässt Iminiumsalze mit diesem Anion zu hydrolyse-beständigen Substanzen werden. Tetrafluoroborate und Hexachloroantimonate [J. Goubeau, E. Allenstein u. A. Schmidt, Chem. Ber. 97, 884 (1964)] zeigen diese Eigenschaft nicht. Iminium-tetraphenyloborate sind — wie wir fanden — bequem aus Ammonium-tetraphenyloboraten $\text{R}_2\text{NH}_2^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ und Ketonen (Aldehyden) zugänglich. So fällt z.B. aus einer Lösung von $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ in Aceton im Lauf einiger Tage $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_3)_2^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$, $F_p = 278-280$ °C (Zers.), in prächtigen Quadern aus.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemische Synthese von Polypeptiden und hydrodynamische Eigenschaften ihrer Lösungen

G. Spach, Straßburg (Frankreich)

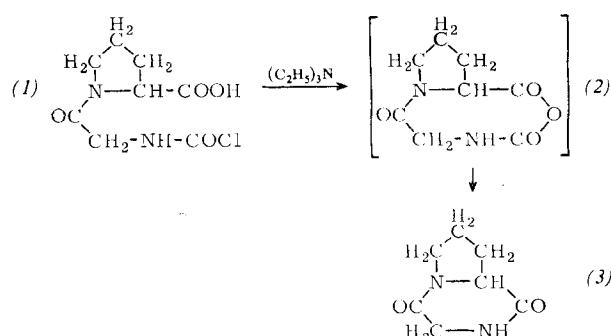
GDCh-Ortsverband Marburg, am 24. Januar 1964

Die Kondensation des Tripeptids L-Alanylglycylglycin mit Dicyclohexylcarbodiimid oder Äthylmetaphosphat liefert nur Produkte mit Polymerisationsgraden < 6. Um hochmolekulare Copolypeptide mit regelmäßig angeordneten Aminosäuren zu erhalten, wurde die Möglichkeit einer neuen Synthese erwogen, die über innere Anhydride analog den Leuchs-Anhydriden verläuft. In einem ersten Versuch wurde das Carbamylchlorid (1) durch Einwirkung von Phosgen auf Glycyl-L-prolin synthetisiert. Mit stöchiometrischen Mengen Triäthylamin entstand aus (1) das substituierte, Diketopiperazin (3) mit einer intramolekularen Peptidbindung über das wahrscheinlich wenig stabile, nicht isolierte Anhydrid (2) [1].

Die Untersuchung verdünnter Lösungen der Homopolypeptide Polybenzyl-L-glutamat und Polycarbobenzoxy-L-lysin in

[1] A. Brack, Dissertation, Universität Straßburg, 1963.

Dimethylformamid zeigte, daß die Moleküle in der Helixform des Typs 3,0₁₀ mit drei Monomeren pro Windung vorliegen, während sie im festen Zustand eine α -Helix-Konfiguration mit 3,6 Monomeren pro Windung annehmen [2].



Das Polybenzyl-DL-glutamat tritt in vom Lösungsmittel des Polymeren abhängigen Formen A und B auf. Bei den aus

[2] G. Spach, L. Freund, M. Daune u. H. Benoit, J. molecular Biol. 7, 468 (1963).