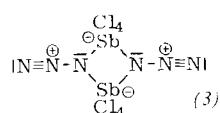


Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol zeigt für (2) das doppelte Molekulargewicht an. Eine plausible Erklärung hierfür ist in einer Dimerisierung über Stickstoffbrücken zu sehen (3), durch die das stark acide, fünfbindige Antimon die bevorzugte Koordinationszahl 6 erreicht [3]. Erwartungsgemäß 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.

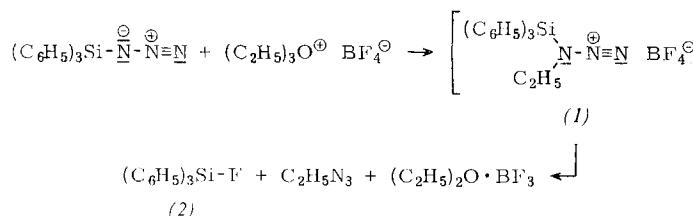
[3] Ähnliche Verhältnisse beobachtete P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 47 (1963), beim Dichlorborazid Cl_2BN_3 : die Verbindung ist trimer.

Die Reaktion von Triphenylsilylazid mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat [1]

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

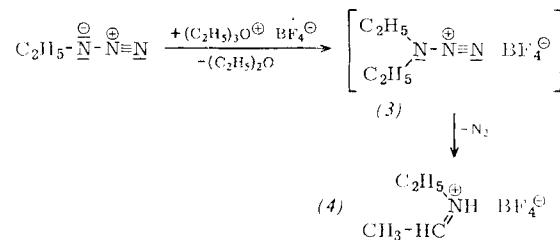
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

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, $\text{Fp} = 140-142^{\circ}\text{C}$, $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$. 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 ($\text{Fp} = 131^{\circ}\text{C}$) 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 Imoniumsalze 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. Imonium-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 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_3)_2^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$, $\text{Fp} = 278-280^{\circ}\text{C}$ (Zers.), in prächtigen Quadern aus.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Chemische Synthese von Polypeptiden und hydrodynamische Eigenschaften ihrer Lösungen

G. Spach, Straßburg (Frankreich)

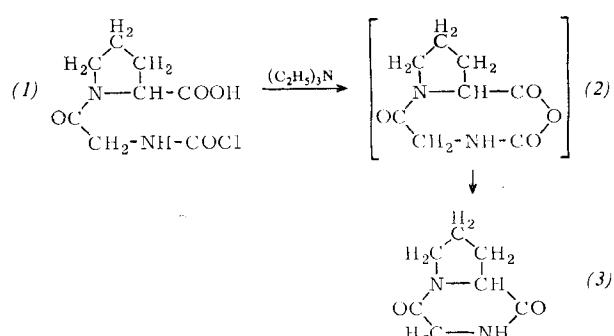
GDCh-Ortsverband Marburg, am 24. Januar 1964

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].

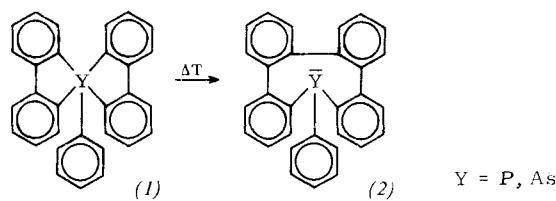


Das Polybenzyl-DL-glutamat tritt in vom Lösungsmittel des Polymeren abhängigen Formen A und B auf. Bei den aus

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

einigen hundert Å-Einheiten langen Stäbchen gebildeten Stäbchen-Ketten der Form A handelt es sich wahrscheinlich um ein Block-Mischpolymerisat, in dem die D- und L-Monomeren-Sequenzen alternieren. In erster Näherung kann man annehmen, daß die starren Stäbchen der Form B ein Gemisch aus Polybenzyl-L- und Polybenzyl-D-glutamat sind.

[VB 797]



Methanol-Luftsauerstoff-Elemente

W. Vielstich, Bonn

GDCh-Ortsverband Bonn, am 28. Januar 1964

Neben Glykol und Glycerin kann vor allem Methanol (einschließlich seiner Folgeprodukte) als flüssiger Brennstoff für galvanische Brennstoffelemente verwendet werden. Derartige Elemente eignen sich vor allem für die wartungsfreie Energieversorgung von Signalanlagen, Funkstationen, Notstrom-Aggregaten usw.

Die Arbeitsspannung liegt bei Zimmertemperatur zwischen 0,5 und 0,8 Volt. Pro Mol Methanol konnten bis zu 145 Ah entnommen werden (theoretischer Wert beim Umsatz bis zum Carbonat etwa 160 Ah). Somit ist es möglich, pro Liter Brennstoff-Elektrolytgemisch bis zu 1000 Ah zu speichern. Wichtig für die Praxis ist eine „harte Kennlinie“ (d. h. ein flacher Verlauf der Klemmenspannung als Funktion der Zeit oder der Methanol-Konzentration). Dies kann durch entsprechende Auswahl von Katalysatoren und Elektrolytzusammensetzung zwischen -10 und +30 °C erreicht werden.

Durch Aufnahme von Strom/Spannungs-Diagrammen mit der potentiostatischen Dreieckspannungsmethode wurden Aufschlüsse über Einzelschritte erhalten. Bei der anodischen Oxydation von Ameisensäure an Platin (saurer Elektrolyt) werden im Potentialbereich zwischen + 300 und + 600 mV gegen Wasserstoff Formiat-Radikale gebildet, die durch Adsorption an der Oberfläche die Elektrode passivieren. Die Bildung von Oxalat oder Kohlenmonoxid konnte ausgeschlossen werden.

Giner [1] beobachtete bei Bespülung einer Platin-Elektrode mit CO₂ im Potentialbereich 0 < φ < + 300 mV gegen Wasserstoff die Belegung der Elektrode mit einem oxydierbaren Reaktionsprodukt. Es konnte nun gezeigt werden, daß es sich auch hierbei um adsorbierte Formiat-Radikale und nicht um CO handelt.

[VB 792]

Neue Verbindungen aus Pentaaryl-Derivaten der Elemente der 5. Hauptgruppe

D. Hellwinkel, Heidelberg

Colloquium der Chemischen Institute der Universität Heidelberg, am 27. Januar 1964

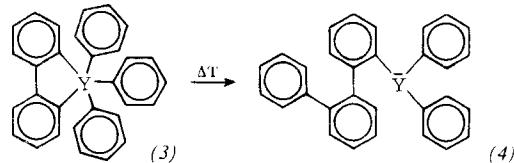
Phenyl-bis-biphenylen-phosphoran(arsen) (1) und Triphenyl-biphenylen-phosphoran(arsen) (3) [2] erleiden interessante thermische Umwandlungen. Unter Lösen zweier Kohlenstoff-Heteroelement-Bindungen und Neuknüpfung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Valenz bilden sich tertiäre Phosphine und Arsine (2) bzw. (4).

Bei der Thermolyse von Phenyl-bis-biphenylen-phosphoran (1) (Y = P) zu Phenyl-o-quaterphenylen-(2,2'')-phosphin (2) (Y = P) konnte eine Intermediärstufe, eine Molekülverbindung aus Phosphoran und Phosphin, gefaßt werden.

Elektrophile Agentien führen mit (1) stets zur Spaltung einer Biphenylen-Y-Bindung zu (5). Bemerkenswert ist die

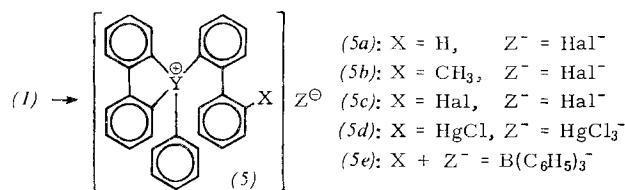
[1] J. Giner, *Electrochim. Acta* 8, 857 (1963); 9, 63 (1964).

[2] G. Wittig u. E. Kochendörfer, *Angew. Chem.* 70, 506 (1958); G. Wittig u. D. Hellwinkel, *Angew. Chem.* 74, 76 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 53 (1962).

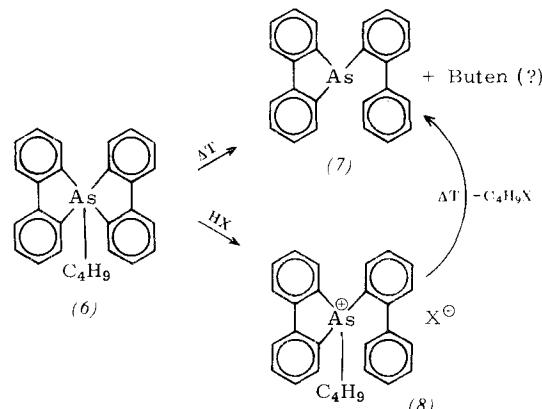


elektrophile Reaktionsbereitschaft des HgCl₂, die sich auch in der glatten Reaktion mit Pentaphenyl-phosphoran, -arsen und -antimon zu (C₆H₅)₄Y⁺HgCl₃⁻ ausdrückt.

In der Arsen-Reihe war es möglich, durch Reaktion der Spiro-bis-biphenylen-aronium-Halogenide [3] mit Methylolithium, Äthyllithium und Butyllithium Methyl-, Äthyl- und Butyl-bis-biphenylen-arsene darzustellen. Auch hier konnten bei thermischer Behandlung sowie mit elektrophilen Reagentien charakteristische Umwandlungen beobachtet werden [z. B. (6) in (7) bzw. (8)].



Methyl-bis-biphenylen-arsen reagierte mit Butyllithium zu Butyl-bis-biphenylen-arsen. Inwieweit hexavalente Übergangsstadien beteiligt sind, wird untersucht.



Zur Darstellung optisch aktiver pentavalenter Arsen-Verbindungen ließ man rechts- bzw. linksdrehendes Spiro-bis-4-methyl-biphenylen-aronium-jodid mit Phenyllithium reagieren. Es konnte jedoch nur racemisches Phenyl-bis-4-methyl-biphenylen-arsen isoliert werden.

Nach Röntgenstrukturanalysen bildet Pentaphenyl-antimon eine tetragonale Pyramide [4]; Pentaphenyl-phosphoran liegt als trigonale Bipyramide vor [5]; Phenyl-bis-biphenylen-antimon erwies sich ebenfalls als trigonal-bipyramidal [6].

[VB 801]

[3] G. Wittig u. D. Hellwinkel, *Angew. Chem.* 74, 782 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 598 (1962).

[4] P. J. Wheatley, *Proc. chem. Soc. (London)* 1962, 251.

[5] P. J. Wheatley, *Persönliche Mitteilung*.

[6] J. Weiss, *Persönliche Mitteilung*.