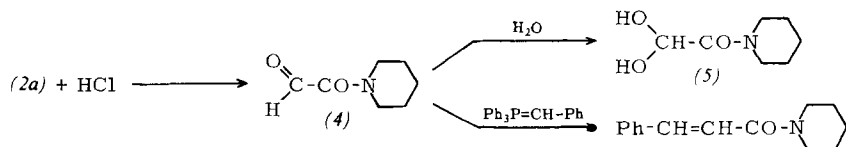


1722 cm^{-1} ; flüssig, ohne Lösungsmittel). Diese Verbindung ist im Gegensatz zu den instabilen Estern der Glyoxylsäure beständig. Sie bildet ein stabiles Hydrat (5) ($\text{Fp} = 86$ bis 89°C ; Säureamidbande: 1653 cm^{-1} , OH-Bande: 3362 cm^{-1}



(H-Brücken); KBr-Preßling). Mit Benzyliden-triphenylphosphoran reagiert sie zu Zimtsäurepiperidid ($\text{Fp} = 119$ bis 120°C ; Lit.^[4]: 122°C ; keine Depression mit authentischem Produkt).

α -Hydroxy- α -piperidino-essigsäurepiperidid (2a):

0,1 mol Dichloressigsäure-methylester und 0,5 mol Piperidin werden 2 Std. auf 110°C erhitzt. Nach dem Abkühlen extrahiert man das Gemisch dreimal mit je 50 bis 60 ml wasserfreiem Äther und dampft die ätherische Lösung im Vakuum ein. Das rohe (1a) wird in 50 ml heißem Dimethylformamid gelöst und mit 120 ml Wasser und 0,5 ml 2 N HCl versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich (2a) aus. Es wird aus Dimethylformamid/Wasser umkristallisiert, $\text{Fp} = 60$ bis 61°C .

Glyoxylsäure-piperidid (4):

0,1 mol (2a) werden in 100 ml wasserfreiem Äther gelöst und tropfenweise bei 0°C mit 24 ml 16-proz. ätherischer HCl (0,1 mol) versetzt. Das ausgefallene Piperidinhydrochlorid wird abgetrennt. Die Lösung engt man ein und destilliert im Hochvakuum, $\text{Kp} = 74$ bis $76^\circ\text{C}/0,02$ Torr.

Eingegangen am 14. Juli 1966 [Z 286]

[1] Für die Aufnahme und Diskussion der Spektren danken wir Dr. D. Kunath, Berlin-Adlershof.

[2] H. Groß, J. Gloede u. J. Freiberg, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[3] Bisher wurden Glyoxylsäureamide nicht in freier Form, sondern entweder als Hydrate oder als 2,4-Dinitrophenylhydrazone durch Umsetzung von *N,N*-disubstituierten Formamiden mit Lithiumacetylid [G. H. Whitfield, Brit. Pat. 793 807; Chem. Abstr. 53, 227 (1959); Brit. Pat. 797 604; Chem. Abstr. 53, 5137 (1959)] oder Alkalimetallen [H. Bredereck, F. Effenberger u. R. Gleiter, Angew. Chem. 77, 964 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 951 (1965)] dargestellt.

[4] B. Herstein, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 2265 (1889).

Eliminierung von Schwefelwasserstoff aus Ferredoxin und Cysteinmethylester^[1]

Von Prof. Dr. Ernst Bayer und Dipl.-Chem. W. Parr

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Nachdem wir festgestellt hatten, daß aus Cysteinestern und Cysteinpeptiden bei Gegenwart von Eisensalzen leicht Schwefelwasserstoff eliminiert wird^[1], haben wir den „labilen Schwefel“ im Ferredoxin, der von Rabinowitz et al.^[2] als „anorganischer Schwefel“ angesehen wird, auf eine H_2S -Abspaltung aus den Cysteinresten des Ferredoxins zurückgeführt. Malkin und Rabinowitz^[3] haben dieser Ansicht kürzlich widersprochen, da sie im Gegensatz zu unseren Befunden weder aus Cysteinmethylester noch aus Glutathion H_2S entwickeln und darüber hinaus im Ferredoxin kein Dehydroalanin nachweisen konnten. – Dieser Widerspruch ist schwer verständlich, da die β -Eliminierung von H_2S aus Cysteinmethylester ein sehr einfaches Experiment ist und wir Dehydroalanin nach der H_2S -Abspaltung mit drei unabhängigen Methoden im Ferredoxin nachweisen können.

Unter folgenden Bedingungen^[**] läßt sich aus Cysteinmethylester bei Gegenwart von Eisensalzen 1 mol H_2S pro mol Eisensalz abspalten:

Zur Bildung des Cysteinmethylester-Eisen-Komplexes werden die Lösungen von 17,1 mg Cysteinmethylesterhydrochlorid in 1 ml sauerstofffreiem dest. Wasser und von 19,6 mg Mohrschem Salz in 1 ml sauerstofffreiem dest. Wasser in

einem 25-ml-Rundkolben mit Rückflußkühler zusammengegeben. Nach Zugabe von 5 ml 0,5 M Tris-HCl-Puffer ($\text{pH} = 7,30$) wird 15 bis 20 min unter Rückfluß bei aufgesetztem Peligotrohr, das mit 7 ml *p*-Aminodimethylanilin-Reagens (0,5 g *p*-Aminodimethylanilinhydrochlorid in 500 ml 5,5 N HCl) gefüllt war, gekocht. Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffes^[4] entfernt man das Peligotrohr und spült den Rückflußkühler mit 15 ml dest. Wasser. Die abgekühlte Probe (Lösung und Niederschlag) wird in einen 500-ml-Meßkolben, in dem sich 260 ml 1,3-proz. Zinkacetatlösung und 10 ml 12-proz. Natronlauge befinden, gefüllt. Anschließend gibt man 50 ml *p*-Aminodimethylanilinhydrochlorid-Lösung, worin auch die Reagenslösung aus dem Peligotrohr enthalten ist, zu und verschließt den Kolben. Dann schüttelt man, bis sich der Niederschlag gelöst hat. Nach etwa 10 min gibt man 10 ml 0,023 M FeCl_3 -Lösung in 1,2 N HCl zu. Dann läßt man 15 min stehen und füllt anschließend mit dest. Wasser bis zur Eichmarke auf. Nach 30 min wird die Extinktion bei 670 $\text{m}\mu$ bestimmt. Gefunden wurden in über 50 Bestimmungen $1,60 \pm 0,10$ mg H_2S entsprechend einem molaren Verhältnis eingesetztes Eisensalz: $\text{H}_2\text{S} = 1:0,94 \pm 0,06$. Das ist genau das im Ferredoxin festgestellte Verhältnis von Eisen zu „labilem Schwefel“.

Führt man die Reaktion ohne Mohrsches Salz aus, so werden nur $0,38 \pm 0,05$ mg H_2S erhalten. Das zeigt, daß die Reaktion durch die Bildung des Eisenkomplexes katalysiert wird. Da Ferredoxin ein Eisenkomplex eines cystein-reichen Polypeptides ist, muß eine analoge Reaktion angenommen werden. Eine H_2S -Eliminierung tritt auch ein, wenn der Eisenkomplex des Cysteinmethylesters ohne Kochen durch Zusammengeben der Lösungen und 16- bis 24-stündiges Stehenlassen im Becherglas bei Raumtemperatur gebildet wird. Infolge unvollständiger Bildung des Chelates und infolge von Nebenreaktionen liegen die Ausbeuten dann aber nur bei 20 % des nach obiger Vorschrift erhaltenen Wertes. Die Eliminierung von H_2S aus Cysteinmethylester bedarf der Basenkatalyse nicht und verläuft schon in neutralem Milieu.

Bei der Eliminierung von H_2S aus Ferredoxin entsteht ein Dehydroalanylpeptid, aus dem bei der Totalhydrolyse Brenztraubensäure erhalten werden sollte. Malkin und Rabinowitz^[3] konnten nach einstündigem Erhitzen von Ferredoxin mit 3 N HCl im Wasserbad keine Brenztraubensäure nachweisen. Behandelt man Ferredoxin dagegen – wie bei der Proteinhydrolyse üblich – 24 Std. unter Stickstoff bei 110°C mit 6 N HCl, so erhält man aus 1 mg Ferredoxin 27,5 μg Brenztraubensäure, die enzymatisch mit Lactat-Dehydrogenase und NADH bestimmt worden ist. In Anbetracht der Labilität von Dehydroalanin unter den Bedingungen der Hydrolyse ist die Ausbeute von etwa 30 % Brenztraubensäure (berechnet auf 5 mol eliminiertes H_2S je mol Ferredoxin vom Molekulargewicht 6000) befriedigend, erlaubt aber keine quantitativen Schlüsse.

Ein wesentlich besserer Weg zum Nachweis des Dehydroalansins ist die Reduktion des Dehydroalanylpeptids zum Alanylpeptid mit NaBH_4 und die anschließende Ausführung einer Aminosäureanalyse^[5,6]. In dem Maße wie sich der Cysteingehalt verringert, muß sich der Alaningehalt vergrößern.

Wenn man 1 mg Ferredoxin aus *Clostridium pasteurianum* unter den von Pigman et al.^[6] angegebenen Bedingungen mit NaBH_4 behandelt, anschließend mit Perameisensäure entsprechend der Vorschrift von Hirs^[7] umsetzt und mit

2 ml 6 N HCl 24 Std. bei 110 °C hydrolysiert, erhält man für Cystein und Alanin folgende Werte:

1 mg Ferredoxin, 5 Tage bei 22 °C in 1 ml 0,2 N NaOH, die 11,3 mg NaBH₄ (0,3×10⁻³ mol) enthält, anschließend mit Perameisensäure oxidiert und dann hydrolysiert:

Cysteinsäure: 0,176 µmol Alanin: 1,410 µmol

1 mg Ferredoxin, 8 Tage bei 5 °C in 1 ml 0,1 N NaOH, die 11,3 mg NaBH₄ (0,3×10⁻³ mol) enthält, anschließend mit Perameisensäure oxidiert und dann hydrolysiert:

Cysteinsäure: 0,246 µmol Alanin: 1,308 µmol

1 mg Ferredoxin, nur mit Perameisensäure behandelt und anschließend hydrolysiert:

Cysteinsäure: 0,772 µmol Alanin: 0,974 µmol

Man sieht, daß bei der Eliminierung von H₂S etwa 0,4 µmol Cystein in Alanin umgewandelt werden. Die anderen Aminosäuren bleiben dabei unverändert.

Eingegangen am 7. Juli 1966 [Z 292]

[*] 2. Mitteilung über Ferredoxin. — 1. Mitteilung: [1].

[1] E. Bayer, W. Parr u. B. Kazmaier, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 298, 196 (1964).

[2] W. Lovenberg, B. B. Buchanan u. J. C. Rabinowitz, J. biol. Chemistry 238, 3899 (1963).

[3] R. Malkin u. J. C. Rabinowitz, Biochemistry 5, 1262 (1966).

[4] J. K. Fogo u. H. Popowsky, Analytic. Chem. 21, 732 (1949); vgl. auch [2].

[**] Studenten im organisch-chemischen Anfängerpraktikum danken wir für die Ausführung von Reihenuntersuchungen.

[5] R. Carubelli, V. P. Bhavanandan u. A. Gottschalk, Biochim. biophysica Acta 101, 67 (1965).

[6] K. Tanaka, M. Bertolini u. W. Pigman, Biochem. biophys. Res. Commun. 16, 404 (1964).

[7] C. H. W. Hirs, J. biol. Chemistry 219, 611 (1956).

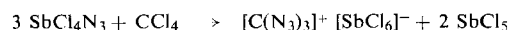
Triazidocarbonium-hexachloroantimonat

[C(N₃)₃]⁺ [SbCl₆]⁻

Von Dipl.-Chem. U. Müller und Priv.-Doz. Dr. K. Dehnicke

Laboratorium für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

Azidhalogenide von Schwermetallen sind infolge der energie-reichen Azidogruppe zu verschiedenen Folgereaktionen imstande^[1]. Läßt man das aus SbCl₅ und Trimethylsilylazid^[2], Chlorazid^[3] oder Stickstoffwasserstoffsäure^[4] zugängliche [SbCl₄N₃]₂ mit siedendem CCl₄ reagieren (4 Std.), so entsteht das bisher unbekannte Triazidocarboniumkation als



Hexachloroantimonat mit 90 % Ausbeute. Man isoliert die Verbindung durch Filtration. Sie bildet gelblich-weiße, schwach hygroskopische, in unpolaren Lösungsmitteln unlösliche, gegen Schlag und rasches Erhitzen empfindliche Kristallnadeln, die bei 145 °C unter Zersetzung schmelzen.

Nach dem IR-Spektrum besitzt das Kation [C(N₃)₃]⁺ die Symmetrie C_{3v}, wobei die drei α-N-Atome mit dem Kohlenstoffatom eine Ebene bilden, während die Azidogruppen an den α-N-Atomen als Scheitelatomen gleichsinnig gewinkelt sind. Dadurch entsteht am C-Atom eine sp²-Hybridisierung, deren Resonanzstabilisierung der des Guanidiniumkations

Eigenschwingungen des Grundgerüsts
CN₃ von [C(N₃)₃]⁺ und [C(NH₂)₃]⁺ in cm⁻¹.

Klasse	Typ	[C(N ₃) ₃] ⁺	[C(NH ₂) ₃] ⁺
E	ν _{as} CN ₃	1565	1670
A ₁	ν _s CN ₃	1030	1010
A ₁	γ CN ₃	788	720
E	δ CN ₃	529	530

entspricht. Entsprechend stimmen die charakteristischen IR-Absorptionen des CN₃-Gerüsts vernünftig mit denen des Guanidiniumions^[5] überein.

Die für C_{3v}-Symmetrie zu erwartenden vier Azidvalenzschwingungen des Ions [C(N₃)₃]⁺ liegen bei 2285 (ν_{as}, A₁), 2190 (ν_{as}, E), 1221 (ν_s, A₁) und 1050 cm⁻¹ (ν_s, E). Die für das Anion [SbCl₆]⁻ im IR-Bereich aktiven, sehr charakteristischen Absorptionen^[6] der Klasse F_{1u} liegen bei 339 (ν_{as}) und 172 cm⁻¹ (δ_{as}).

Eine zu [C(N₃)₃]⁺ isoelektronische Verbindung N≡C—N=C(N₃)₂, der wahrscheinlich eine analoge Struktur zukommt, ist aus BrCN und NaN₃ zugänglich^[7,8].

Eingegangen am 11. Juli 1966 [Z 284]

[1] K. Dehnicke, Angew. Chem., im Druck.

[2] N. Wiberg u. K. H. Schmid, Angew. Chem. 76, 380 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 444 (1964).

[3] K. Dehnicke u. U. Müller, Angew. Chem. 76, 385 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 448 (1964); Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[4] A. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

[5] R. Mecke u. W. Kutzelnigg, Spectrochim. Acta 16, 1225 (1960).

[6] I. R. Beattie u. M. Webster, J. chem. Soc. (London) 1963, 38.

[7] C. V. Hart, J. Amer. chem. Soc. 50, 1922 (1928).

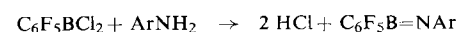
[8] F. D. Marsh u. M. E. Hermes, J. Amer. chem. Soc. 86, 4506 (1964).

Monomere Borimide

Von Dr. P. I. Paetzold und Dipl.-Chem. W. M. Simson

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Aus Pentafluorphenylbordichlorid und der äquimolaren Menge an aromatischem Amin entstehen in siedendem Benzol im Verlauf von 2 Tagen neben der berechneten Menge an HCl die monomeren Borimide (1) und (2) mit 73 bzw. 83 % Ausbeute:



(1), Ar = *p*-Methoxyphenyl

(2), Ar = Mesityl

Neben (1) entsteht mit 13 % Ausbeute das dimere (C₆F₅B—N-*p*-Anisyl)₂ (3), ein weiterer Vertreter aus der Reihe der 1,3,2,4-Diazadiboretidine^[1-3], während die Bildung von (2) wohl aus sterischen Gründen nicht von der Bildung dimerer Anteile begleitet ist. Die Verbindungen (1), (2) und (3) wurden durch die Elementaranalyse sowie durch kryoskopische und osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol charakterisiert.

Das Ramanspektrum von (1) enthält eine intensive Bande bei 1703 cm⁻¹ mit einer Nebenbande bei 1710 cm⁻¹, die wir den ¹¹BN- und ¹⁰BN-Valenzschwingungen zuordnen. Aus der Beobachtung, daß die BN-Schwingung (nicht aber ihr Oberton bei 3400 cm⁻¹) IR-inaktiv ist, folgern wir, daß die BN-Bindung in (1) unpolar und daß die BN-Schwingung von den polaren Nachbargruppen unabhängig ist. Als Ursache der Unpolarität der BN-Bindung ist der starke Elektronenzug durch die C₆F₅-Gruppe anzusehen, durch den nicht nur negative Ladung von N-Atom abgezogen wird, sondern auch die beiden möglichen BN-π-Bindungen gestärkt werden.

Die Verbindung (1) bildet mit Pyridin in Benzol eine farblose, kristalline 1:1-Verbindung. Durch Behandeln mit einer Lösung von HCl in Diäthyläther läßt sich (1) in *p*-Anisidindihydrochlorid und in C₆F₅BCl₂ zerlegen, wobei letzteres nur in mäßigen Ausbeuten erhalten wird. Bei der Umsetzung von (1) mit 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure-dimethylester in Dioxan erhält man unter Freisetzung von Stickstoff farb-