

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 NaBH<sub>4</sub> (0,3×10<sup>-3</sup> 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 NaBH<sub>4</sub> (0,3×10<sup>-3</sup> 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 H<sub>2</sub>S 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. dtsh. 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).

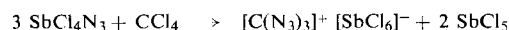
## Triazidocarbonium-hexachloroantimonat

[C(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> [SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>

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<sup>[1]</sup>. Läßt man das aus SbCl<sub>5</sub> und Trimethylsilylazid<sup>[2]</sup>, Chlorazid<sup>[3]</sup> oder Stickstoffwasserstoffsäure<sup>[4]</sup> zugängliche [SbCl<sub>4</sub>N<sub>3</sub>]<sub>2</sub> mit siedendem CCl<sub>4</sub> 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(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> die Symmetrie C<sub>3v</sub>, 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 sp<sup>2</sup>-Hybridisierung, deren Resonanzstabilisierung der des Guanidiniumkations

Eigenschwingungen des Grundgerüsts  
CN<sub>3</sub> von [C(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> und [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> in cm<sup>-1</sup>.

Klasse	Typ	[C(N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	[C(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
E	ν <sub>as</sub> CN <sub>3</sub>	1565	1670
A <sub>1</sub>	ν <sub>s</sub> CN <sub>3</sub>	1030	1010
A <sub>1</sub>	γ CN <sub>3</sub>	788	720
E	δ CN <sub>3</sub>	529	530

entspricht. Entsprechend stimmen die charakteristischen IR-Absorptionen des CN<sub>3</sub>-Gerüsts vernünftig mit denen des Guanidiniumions<sup>[5]</sup> überein.

Die für C<sub>3v</sub>-Symmetrie zu erwartenden vier Azidvalenzschwingungen des Ions [C(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> liegen bei 2285 (ν<sub>as</sub>, A<sub>1</sub>), 2190 (ν<sub>as</sub>, E), 1221 (ν<sub>s</sub>, A<sub>1</sub>) und 1050 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>s</sub>, E). Die für das Anion [SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup> im IR-Bereich aktiven, sehr charakteristischen Absorptionen<sup>[6]</sup> der Klasse F<sub>1u</sub> liegen bei 339 (ν<sub>as</sub>) und 172 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>as</sub>).

Eine zu [C(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> isoelektronische Verbindung N≡C—N=C(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, der wahrscheinlich eine analoge Struktur zukommt, ist aus BrCN und NaN<sub>3</sub> zugänglich<sup>[7,8]</sup>.

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).

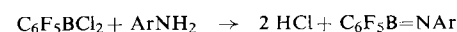
[8] F. D. Marsh u. M. E. Hermes, J. Amer. chem. Soc. 86, 4506 (1964).

## 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 (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>B—N-*p*-Anisyl)<sub>2</sub> (3), ein weiterer Vertreter aus der Reihe der 1,3,2,4-Diazadiboretidine<sup>[1-3]</sup>, 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<sup>-1</sup> mit einer Nebenbande bei 1710 cm<sup>-1</sup>, die wir den <sup>11</sup>BN- und <sup>10</sup>BN-Valenzschwingungen zuordnen. Aus der Beobachtung, daß die BN-Schwingung (nicht aber ihr Oberton bei 3400 cm<sup>-1</sup>) 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 C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-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*-Anisidinhydrochlorid und in C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>BCl<sub>2</sub> 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-

lose, aus Benzol umfällbare Kristalle der Formel  $C_{19}H_{13}O_5N_3F_5B$ , die wohl das Produkt einer Diels-Alder-Reaktion mit (1) als Dienophil sind.

Eingegangen am 13. Juli 1966 [Z 285]

[1] M. F. Lappert u. M. K. Majumdar, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 88.

[2] P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 53 (1963).

[3] P. I. Paetzold, P. P. Haberer u. R. Müllbauer, J. organomet. Chem., im Druck.

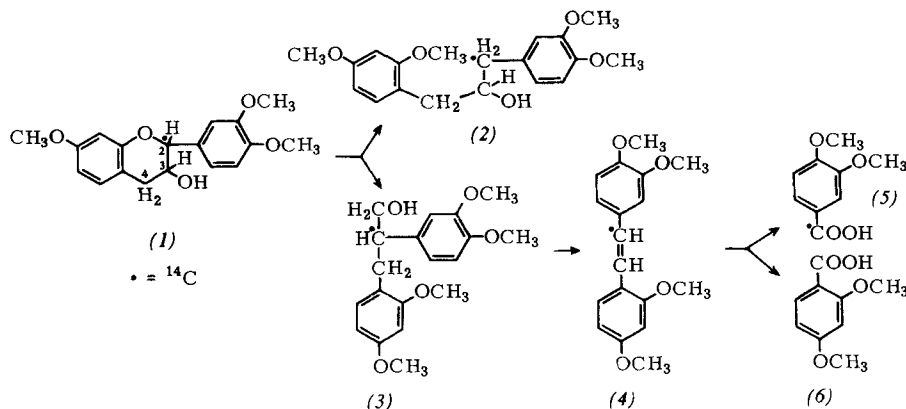
## Mechanismus der Umlagerung von Flavan-Derivaten bei der Reduktion mit $LiAlH_4/AlCl_3$

Von Doz. Dr. K. Weinges und Dipl.-Chem. F. Nader

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

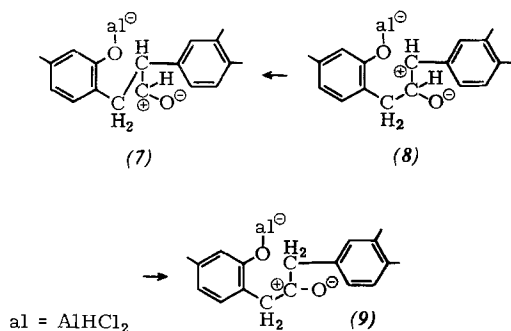
Reduziert man Flavane, die eine 4'-Methoxygruppe und eine freie OH-Gruppe an C-3 besitzen, mit  $LiAlH_4/3AlCl_3$ , so entsteht neben einem 1,3-Diaryl-2-propanol-Derivat unter Umlagerung das Derivat eines 2,3-Diaryl-1-propanols<sup>[1]</sup>. Wir haben den Verlauf der Umlagerung an  $[2-^{14}C]$ -7,3',4'-Trimethoxy-3-flavanol (1) untersucht.

Bei der Reduktion mit  $LiAlH_4/3AlCl_3$  in Tetrahydrofuran entstehen aus (1) die Verbindungen (2) und (3) (Molver-



hältnis 2,3 : 1, Gesamtausbeute 61 %), wenn man nach der Reduktion mit Diazomethan in Äther methyliert. Um die Stellung des  $^{14}C$  zu ermitteln, wurde (3) zur Säure oxidiert und diese nach Curtius abgebaut. Das entstandene Amin ergab bei der Hofmann-Eliminierung das Stilben (4), dessen Oxidation zur Veratrumsäure (5) und Dimethyl-resorcyssäure (6) führte. Die Säuren konnten als Diphenylmethylester getrennt werden. Nur die Veratrumsäure (5) war radioaktiv, d.h. bei der Umlagerung muß das C-Atom 4 des Flavanols von C-3 nach C-2 wandern.

Das aus  $LiAlH_4/3AlCl_3$  entstehende Dichloralan  $AlHCl_2$  dürfte (1) am Benzyläthersauerstoff unter Bildung des Carboniums (8) angreifen, aus dem sich die stabileren Carboniumionen (7) und (9) bilden. Das Ion (7) entsteht



durch Wanderung von C-4, wobei die Nucleophilie dieses C-Atoms für die Ausbeute an (3) eine große Rolle spielt (das Molverhältnis (2):(3) beträgt 1,2 : 1, wenn an C-5 eine weitere  $OCH_3$ -Gruppe steht). Das Ion (9) entsteht durch Hydrid-Wanderung. Daß es tatsächlich auftritt, beweist die Reduktion von (1) mit  $LiAlD_4/3AlCl_3$ . Massenspektroskopisch und NMR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß das Deuterium in der Verbindung (2) im Atomverhältnis 3:2 an den C-Atomen 2 und 3 (Flavan-Numerierung) steht.

Eingegangen am 13. Juli 1966 [Z 291]

[1] J. W. Clark-Lewis, J. chem. Soc. (London) 1960, 2433.

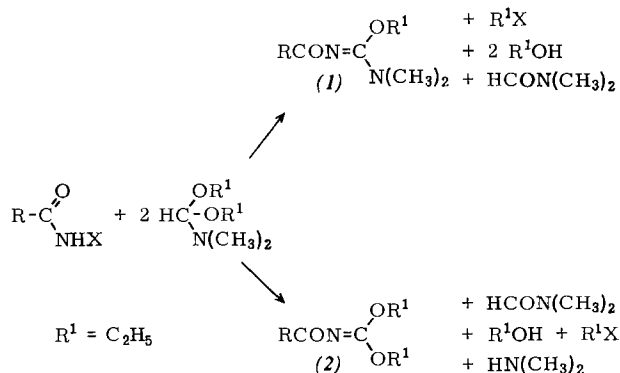
## Darstellung von O,N-Acetalen der Acylisocyanate

Von Prof. Dr. H. Brederick, Dr. G. Simchen und Dipl.-Chem. H. Porkert

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Zahlreiche Substanzklassen, die für die Bildung von Additionsverbindungen mit tertiären Aminen in Frage kommen, können *N,N*-Dialkylformamidacetale am Formylkohlenstoffatom substituieren<sup>[1,2]</sup>.

Wir setzten jetzt *N*-Halogencarbonsäureamide (als Nitren-Vorstufen) mit *N,N*-Dialkylformamidacetalen um und erhielten in exothermer Reaktion mit guten Ausbeuten, formal



R	X	(1)		(2)	
		Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]
CH <sub>3</sub>	Cl	75	52/0,1	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	39	55–56/0,1	15	45–48/0,1
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	44	72–75/0,1	20	58–60/0,1
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Cl	41	80–85/1,0	21	56/0,1
CH <sub>3</sub>	Br	67	52/0,1	—	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	51	55–57/0,1	—	—
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Br	53	80–84/1,0	—	—