

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) enthielt, 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) enthielt, 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).

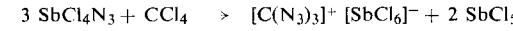
[7] C. H. W. Hirs, J. biol. Chemistry 219, 611 (1956).

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 energiereichen Azidogruppe zu verschiedenen Folgereaktionen imstande^[1]. Läßt man das aus SbCl₅ und Trimethylsilylazid^[2], Chlorazid^[3] oder Stickstoffwasserstoffssäure^[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 hygrokopische, 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 Grundgerüstes
CN₃ von [C(N₃)₃]⁺ und [C(NH₂)₃]⁺ in cm⁻¹.

Klasse	Typ	[C(N ₃) ₃] ⁺	[C(NH ₂) ₃] ⁺
E	$\nu_{\text{as}}\text{CN}_3$	1565	1670
A ₁	$\nu_{\text{s}}\text{CN}_3$	1030	1010
A ₁	γCN_3	788	720
E	δCN_3	529	530

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

Die für C_{3v}-Symmetrie zu erwartenden vier Azidvalenzschwingungen des Ions [C(N₃)₃]⁺ liegen bei 2285 ($\nu_{\text{as}}, \text{A}_1$), 2190 ($\nu_{\text{as}}, \text{E}$), 1221 ($\nu_{\text{s}}, \text{A}_1$) 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).

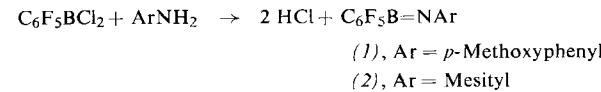
[8] F. D. Marsh u. M. E. Hermes, J. Amer. chem. Soc. 86, 4506 (1964).

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:



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-Diazaboretidine^[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 osmotometrische 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-Anisidinhydrochlorid 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-