

mischen Transport (Methode B) zugänglich [1,2]. Verbindungen des gleichen Typs entstehen beim Erhitzen von Mischfällungen (Methode C) im System $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ [1]. Die obere Phasengrenze bei $\text{MO}_{2,479} \pm 0,001$ ist mit der Verbindung $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}(\text{MO}_{2,480})$, deren Struktur von Roth und Wadsley [3] bestimmt wurde, identisch. Auffallend ist die große Stabilität der unteren Phasengrenze $\text{MO}_{2,467}$; diese ließ sich als $(\text{Nb}^{\text{IV}}, \text{Nb})\text{O}_{2,467}$ (Methode A, B) ($\text{Ti}^{\text{IV}}, \text{Nb})\text{O}_{2,467}$ (Methode C) sowie beim Erhitzen der Oxydmenge (Methode D) als $(\text{Al}, \text{Nb})\text{O}_{2,467}$ [4], $(\text{Ga}, \text{Nb})\text{O}_{2,467}$ und $(\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Nb})\text{O}_{2,467}$ gewinnen.

Methode A liefert zwei weitere Phasen: $\text{NbO}_{2,453}$, das mit Norins $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ ($\text{NbO}_{2,454}$) [5] identisch ist, und $\text{NbO}_{2,460-2,466}$. Letztere gibt sehr ähnliche Guinieraufnahmen wie die neue Verbindung $(\text{Nb}, \text{W})\text{O}_{2,506-2,512}$ (Methode D). Möglicherweise entsprechen die oberen Grenzen beider Phasen den Gliedern einer neuen strukturverwandten Reihe $\text{M}_{3n+2}\text{O}_{8n-1}$ mit $n = 10$ und $n = 13$.

Als niedrigste Phase entsteht nach Methode A bei 1100°C $\text{NbO}_{2,417}(\text{I})$ und bei 1300°C $\text{NbO}_{2,417}(\text{II})$; beide sind auch nach Methode B zugänglich [1].

Oberhalb $\text{NbO}_{2,5}$ fanden wir im System $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{WO}_3$ (Methode D) die weitere neue Verbindung $(\text{Nb}, \text{W})\text{O}_{2,567}$. Die Guinieraufnahme zeigt eine nahe Verwandtschaft zu den Nachbarphasen $(\text{Nb}, \text{W})\text{O}_{2,538}$ und $(\text{Nb}, \text{W})\text{O}_{2,589}$, deren Strukturen von Roth und Wadsley [3] bestimmt wurden. Einer der Strukturreihen $\text{M}_{3n+1}\text{O}_{8n+1}$ oder $\text{M}_{4n+1}\text{O}_{11n}$, denen diese und weitere Phasen angehören [3], ist jedoch $(\text{Nb}, \text{W})\text{O}_{2,567}$ offenbar nicht zuzuordnen.

Die Zusammensetzung der Phase $(\text{Nb}, \text{W})\text{O}_{2,653} \pm 0,005$ (Methode D, $1000-1100^\circ\text{C}$) weicht vom Verhältnis $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{WO}_3$ ($= \text{MO}_{2,667}$) ab. Wahrscheinlich ist ein früher beschriebenes „ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{WO}_3$ “ [6] als $(\text{Nb}, \text{W})\text{O}_{2,653}$ zu beschreiben. Das entsprechende $(\text{Ta}, \text{W})\text{O}_{2,653}$ wurde ebenfalls gefunden.

[1] R. Gruhn u. H. Schäfer, *Naturwissenschaften* 50, 642 (1963).

[2] H. Schäfer, R. Gruhn, F. Schulte u. W. Mertin, *Bull. Soc. chim. France* 1965, 1161.

[3] R. S. Roth u. A. D. Wadsley, *Acta crystallogr.*, im Druck.

[4] Diese Phase entspricht „ $(\text{Al}, \text{Nb})\text{O}_{2,46}$ “ von G. K. Layden, *J. Amer. ceram. Soc.* 46, 506 (1963).

[5] R. Norin u. A. Magnéli, *Naturwissenschaften* 47, 354 (1960) sowie persönliche Mitteilung von R. Norin.

[6] L. I. Fiegel, G. P. Mohanty u. I. H. Healy, *J. chem. Engng. Data* 9, 365 (1964).

15

Massenspektrometrische Sequenzanalysen von acetylierten Peptiden aromatischer Aminosäuren

H.-F. Grützmacher, Hamburg

Durch Spaltung der $-\text{CO}-\text{NH}-$ oder der $-\text{CHR}-\text{CO}-$ Bindungen treten in den Massenspektren einfacher aliphatischer N-Acetylpeptide bevorzugt Aminoacylium- oder Iminium-Ionen auf. Diese Reaktionen können durch die Entfernung eines Elektrons aus der elektronenreichen Peptid-Gruppe beim Elektronenstoß gedeutet werden. Aromatische Systeme werden durch Elektronenstoß ebenfalls leicht ionisiert. Bei Anwesenheit von Phenylalanin, Tyrosin, Tryptophan oder Histidin in der Peptidkette kann die positive Ladung im Molekül-Ion auch von der aromatischen Seitenkette übernommen werden, was zur häufigen Bildung von „Seitenketten“-Ionen $\text{Ar}-\text{CH}_2^+$ führt. Die Intensität dieser Ionen ist bei N-terminaler Stellung der aromatischen Aminosäure besonders groß. Sie nimmt in der Reihe Phenylalanin < Histidin < Tyrosin < Tryptophan zu. Die gleiche Reihe ergibt sich aus den Massenspektren einfacher Aminosäurederivate. Die relative Intensität der sonst üblichen Aminoacylium- und Iminium-Ionen nimmt in der gleichen Reihenfolge ab. Eine zweite für die Massenspektren der N-Acetylpeptide aromatischer Aminosäuren typische Reaktion ist die Eliminierung der Amino-

gruppe der aromatischen Aminosäure zusammen mit dem anhaftenden Acylrest als neutrales Amidmolekül aus den Molekül- und Fragment-Ionen.

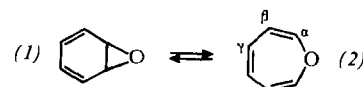
Aus den Massenzahlen dieser charakteristischen Ionen kann die Natur und die Stellung der aromatischen Aminosäure im Peptid bestimmt werden.

16

NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Kinetik des Benzoloxyd-Oxepin-Gleichgewichtes

H. Günther, Köln

Das von Vogel et al. [1] synthetisierte Oxepin zeigt bei Raumtemperatur ein Protonenresonanz-Spektrum, das weder mit der Struktur des Benzoloxys (1) noch mit der valenztautomerem monocyclischen Struktur (2) vereinbar ist. Die Absorptionen der γ -, β - und α -Protonen bei 3,9, 4,4 und 4,8 τ sowie die temperaturabhängigen Veränderungen des Spektrums werden jedoch durch die Annahme eines valenztautomerem Gleichgewichtes $(1) \rightleftharpoons (2)$ mit vergleichbaren Konzentrationen beider Formen befriedigend erklärt.



Durch NMR-Messungen in $\text{CF}_3\text{Br}/\text{Pentan}$ (2:1) zwischen -87 und -127°C konnte das Vorliegen einer Valenztautomerie gesichert werden. Nach zunehmender Verbreiterung aller Signale beobachtet man bei ca. -113°C eine beginnende Aufspaltung des α -Protonen-Signals. Bei -127°C schließlich ist das Spektrum eine Superposition der Spektren beider Verbindungen. Auf Grund der gefundenen Intensitätsverhältnisse läßt sich folgende Zuordnung treffen: $\tau_{(1)}^\alpha = 6,0$; $\tau_{(1)}^\beta = 3,7$; $\tau_{(1)}^\gamma = 3,7$; $\tau_{(2)}^\alpha = 4,3$; $\tau_{(2)}^\beta = 4,3$; $\tau_{(2)}^\gamma = 3,7$. Die relative chemische Verschiebung zwischen den α -Protonen in (1) und (2) beträgt $100,8 \pm 5,1$ Hz. Aus den Intensitätsverhältnissen der Absorptionen unterhalb des Aufspaltungspunktes sowie aus der chemischen Verschiebung der α -Protonen im gemittelten Spektrum ($\nu^\alpha = p_{(1)} \cdot \nu_{(1)}^\alpha + p_{(2)} \cdot \nu_{(2)}^\alpha$) oberhalb -110°C erhält man die Molenbrüche beider Formen und nach $K = p_{(2)}/p_{(1)}$ die Gleichgewichtskonstanten. Deren Temperaturabhängigkeit liefert als Wärmetönung der Reaktion $(1) \rightarrow (2)$ $\Delta H^0 = 1,7 \pm 0,4$ kcal/Mol. Die Lebensdauer $\tau_{(1)}$ des Benzoloxys wurde aus der Halbwertsbreite des Signals der α -Protonen im Gebiet des langsamen Austauschs unterhalb des Aufspaltungspunktes sowie im Gebiet des schnellen Austauschs oberhalb -110°C bestimmt. Die Linienbreite wurde für Feldinhomogenität und Spin-Spin-Kopplung mit den β -Protonen korrigiert. Aus 10 Meßpunkten erhielt man nach der Arrhenius-Gleichung für die Reaktion $(1) \rightarrow (2)$ eine Aktivierungsenergie von $E_a = 9,1 \pm 0,8$ kcal/Mol und einen Frequenzfaktor $A = 2,5 \times 10^{14}$. Die Rückreaktion ist durch die Größen $E_a' = 7,2 \pm 1,0$ kcal/Mol und $A' = 1,3 \cdot 10^{12}$ charakterisiert. Aus dem Verhältnis der Frequenzfaktoren ergibt sich für die Reaktion $(1) \rightarrow (2)$ eine Entropieänderung von $\Delta S^0 = 10$ cal-Grad $^{-1}$ -Mol $^{-1}$.

[1] a) E. Vogel, R. Schubart u. W. A. Böll, *Angew. Chem.* 76, 535 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 510 (1964); b) E. Vogel, W. A. Böll u. H. Günther, *Tetrahedron Letters* 1965, 609.

17

Äther der Sulphophthaleine

H. Haeußler, Seelze

Alkoholische Lösungen einiger Sulphophthaleine bleichen beim längeren Stehen aus, es bilden sich Äther. Diese Reaktion wurde am Beispiel des Phenolrots dünn-schichtchromatographisch untersucht. Dabei wurde die Gradient-Schicht-Technik von Stahl [1] benutzt.

[1] E. Stahl, *Chem.-Ing.-Techn.* 36, 942 (1964).