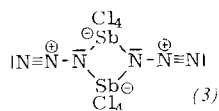


Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol zeigt für (2) das doppelte Molekulargewicht an. Eine plausible Erklärung hierfür ist in einer Dimerisierung über Stick-



stoffbrücken zu sehen (3), durch die das stark acide, fünfbindige Antimon die bevorzugte Koordinationszahl 6 erlangt [3]. Erwartungsgemäß ist (3) als  $\text{SbCl}_6^-$ -Abkömmling hydrolyse-beständiger als  $\text{SbCl}_5$ : 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)]  $\text{CH}_3\text{N}_3\cdot\text{SbCl}_5$  darstellen.

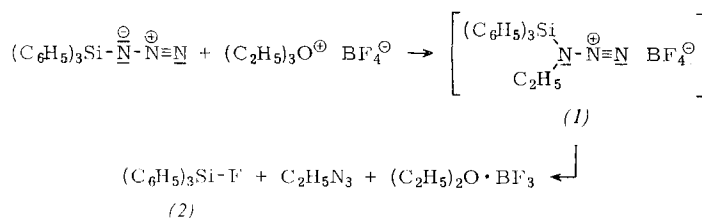
[3] Ähnliche Verhältnisse beobachtete P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 47 (1963), beim Dichlorborazid  $\text{Cl}_2\text{BN}_3$ : die Verbindung ist trimer.

## Die Reaktion von Triphenylsilylazid mit Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat [1]

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

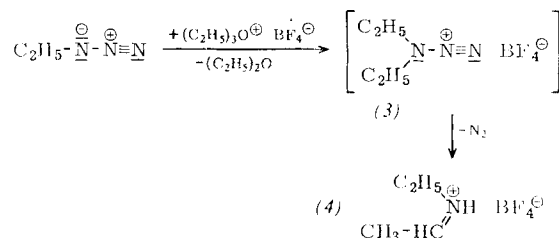
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Die Einwirkung von stöchiometrischen Mengen „Äthyl-Kationen“ in Form von Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat auf Triphenylsilylazid in Methylenchlorid bei 20 °C führte



nicht zu dem erhofften N-Diazoniumsalz (1). Dieses wird vermutlich intermediär gebildet, entzieht dann aber als starkes Silylierungsmittel dem Tetrafluoroborat ein Fluorid-Anion unter Bildung von Triphenylfluorsilan (2).

Überschüssiges Triäthyl-oxonium-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-tetraphenylborat ( $\text{Fp} = 131^\circ\text{C}$ ) gefällt werden [3]. Da sich bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen Triphenylsilylazid und Triäthyl-oxonium-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. Pritzkow u. G. Pohl, J. prakt. Chem. 20, 132 (1963), der Abbau von n-Butylazid mit Alkyl-Kationen.

[3] Die wasserabweisende Eigenschaft des Tetraphenylborats 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-tetraphenylborate sind — wie wir fanden — bequem aus Ammonium-tetraphenylboraten  $\text{R}_2\text{NH}_2^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  und Ketonen (Aldehyden) zugänglich. So fällt z. B. aus einer Lösung von  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$  in Aceton im Lauf einiger Tage  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_3)_2^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ ,  $\text{Fp} = 278-280^\circ\text{C}$  (Zers.), in prächtigen Quadern aus.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Chemische Synthese von Polypeptiden und hydrodynamische Eigenschaften ihrer Lösungen

G. Spach, Straßburg (Frankreich)

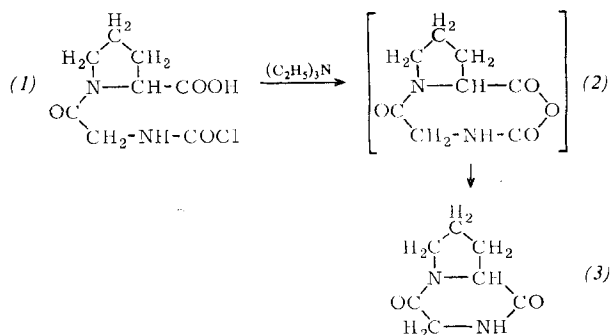
GDCh-Ortsverband Marburg, am 24. Januar 1964

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 3,0<sub>10</sub> mit drei Monomeren pro Windung vorliegen, während sie im festen Zustand eine  $\alpha$ -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. Benoît, J. molecular Biol. 7, 468 (1963).