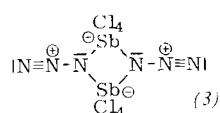


Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol zeigt für (2) das doppelte Molekulargewicht an. Eine plausible Erklärung hierfür ist in einer Dimerisierung über Stickstoffbrücken zu sehen (3), durch die das stark acide, fünfbindige Antimon die bevorzugte Koordinationszahl 6 erreicht [3]. Erwartungsgemäß ist (3) als  $\text{SbCl}_6^{\ominus}$ -Abkömmling hydrolyse-beständiger als  $\text{SbCl}_5$ : es bleibt, in Wasser gelöst, kurze Zeit unzersetzt.



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

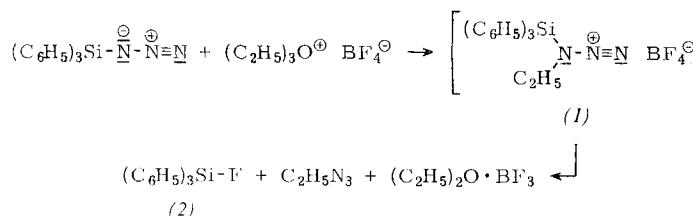
[3] Ähnliche Verhältnisse beobachtete P. I. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 47 (1963), beim Dichlorborazid  $\text{Cl}_2\text{BN}_3$ : die Verbindung ist trimer.

## Die Reaktion von Triphenylsilylazid mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat [1]

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

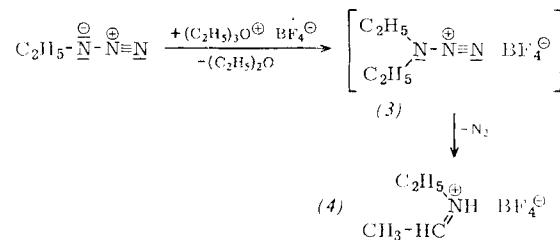
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

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



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

Überschüssiges Triäthyloxonium-tetrafluoroborat zersetzt das entstandene Äthylazid unter Stickstoffentwicklung [2].



N-Äthyl-N-äthylidenammonium-tetrafluoroborat (4) fällt in farblosen, hauchdünnen Blättchen an,  $F_p = 140-142$  °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-tetraphenyloborat ( $F_p = 131$  °C) gefällt werden [3]. Da sich bei der Umsetzung stöchiometrischer Mengen Triphenylsilylazid und Triäthyloxonium-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. Pritzow u. G. Pohl, J. prakt. Chem. 20, 132 (1963), der Abbau von n-Butylazid mit Alkyl-Kationen.

[3] Die wasserabweisende Eigenschaft des Tetraphenyloborats lässt Iminiumsalze 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. Iminium-tetraphenyloborate sind — wie wir fanden — bequem aus Ammonium-tetraphenyloboraten  $\text{R}_2\text{NH}_2^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$  und Ketonen (Aldehyden) zugänglich. So fällt z.B. aus einer Lösung von  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$  in Aceton im Lauf einiger Tage  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}(\text{CH}_3)_2^{\oplus}\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^{\ominus}$ ,  $F_p = 278-280$  °C (Zers.), in prächtigen Quadern aus.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

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

G. Spach, Straßburg (Frankreich)

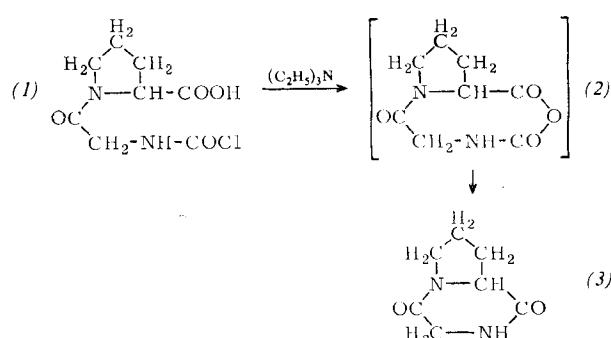
GDCh-Ortsverband Marburg, am 24. Januar 1964

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. Benoit, J. molecular Biol. 7, 468 (1963).