

der Hauptsache aus den oben angeführten 4 Tyrosinpeptiden besteht. Somit scheint das Polypeptid A hauptsächlich aus dem Polypeptid B und den 4 Tyrosinpeptiden aufgebaut zu sein.

Eingegangen am 9. Oktober 1958 [Z 677]

*) Ehemals Stipendiat des Internat. Wollsekretariats, London; jetzt Ciba A.G., Basel. — 1) B. Drucker u. S. G. Smith, Nature [London] 165, 197 [1950]; B. Drucker, Ruth Hainsworth u. S. G. Smith, Shirley Inst. Mem. 26, 191 [1953]; F. Lucas, J. T. B. Shaw u. S. G. Smith, Nature [London] 178, 861 [1956]. — 2) E. Waldschmidt-Leitz, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 298, 239 [1954], 300, 49 [1955].

Zur Kenntnis von Chlorsulfonsäure-silylethern Über Säuren des Schwefels, XIV¹⁾

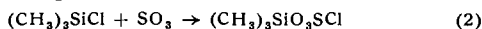
Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Wir haben dargestellt und untersucht:

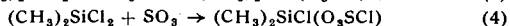
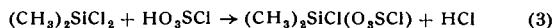
Chlorsulfonsäure-trimethylsilylester (I) wurde nach zwei Verfahren gewonnen: 1. Quantitativ durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Trimethyl-chlorsilan und Chlorsulfonsäure ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur und Feuchtigkeitsausschluß: $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} + \text{HO}_3\text{SCI} \rightarrow \text{HCl} + (\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{SCI}$ (1)

2. Ebenfalls quantitativ beim langsamen Eindestillieren von reinem SO_3 in gut gekühltes Trimethyl-chlorsilan unter Rühren und sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß:

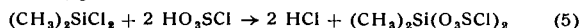


I ist eine farblose, leicht bewegliche und thermisch recht stabile Flüssigkeit (Kp 168–9 °C; Kp₁₂ 66 °C). Der Fp von I, das aus Äther in Form langer Nadeln kristallisiert, liegt bei –26 °C. Die Verbindung raucht stark an feuchter Luft und wird von Wasser in stürmischer Reaktion zu HCl, H_2SO_4 und Silanol hydrolysiert.

Chlorsulfonsäure-dimethylchlorsilylester (II) entsteht praktisch quantitativ, wie I entweder durch Umsetzung von Chlorsulfonsäure oder von Schwefeltrioxyd mit einem Überschuß an Dimethyl-dichlorsilan:



Dimethylsilyl-bis-chlorsulfonsäureester (III) wird durch die gleichen Reaktionen, jedoch mit den doppelten Mengen Chlorsulfonsäure oder SO_3 zu stöchiometrischen Mengen Dimethyl-dichlorsilan, gebildet:



II und III sind ebenfalls farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die an feuchter Luft stark rauchen und von Wasser sofort zu HCl, H_2SO_4 und Silicon zersetzt werden; II Kp₁₂ 68 °C und III Kp₁₂ 101 °C bzw. Kp₇₆₀ 173 °C.

Die Darstellung der Chlorsulfonsäureester des Methylsilantriols ist schwierig. Die Einlagerung von SO_3 in CH_3SiCl_3 verläuft im Vakuum bereits unterhalb 100 °C wieder rückläufig. Ebenso geben die Produkte aus Methyl-trichlorsilan und Chlorsulfonsäure bei der Destillation SO_3 ab. Nur der Mono-chlorsulfonsäureester (IV) konnte rein erhalten werden: $\text{CH}_3\text{SiCl}_2(\text{O}_3\text{SCI})$; (Kp₁₂ 66 °C).

I bis IV lösen sich gut in trockenen organischen Lösungsmitteln (Benzol, Äther, Tetrahydrofuran). Mit Wasser, Alkoholen, Schwefelwasserstoff und Ammoniak entstehen Derivate der Schwefelsäure, Alkylschwefelsäure, Polythionsäuren und Amidosulfonsäure.

Analog zur sulfurierenden Wirkung der Chlorsulfonsäure und ihrer Alkylester bieten sich die beschriebenen Silylester als lösliche, neutrale Sulfurierungsmittel für aliphatische und aromatische Verbindungen an.

Eingegangen am 16. Oktober 1958 [Z 679]

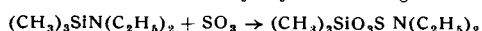
¹⁾ XIII. Mittell.: M. Schmidt u. Mitarb., s. diese Ztschr. 70, 594 [1958].

Reaktion von Schwefeltrioxyd mit Trimethylsilyl-diäthylamin Über Säuren des Schwefels, XV¹⁾

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Wir haben Trimethyl-silyldiäthylamin mit SO_3 glatt zu einem Diäthylamidol-sulfonsäure-trimethylsilylester umlagern können:



Die Umsetzung verläuft stark exotherm und praktisch quantitativ. Der gebildete Ester ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssig-

keit vom Kp₁₃ 108 °C, die von Wasser sofort zu Trimethylsilanol und Diäthylamido-sulfonsäure hydrolysiert wird. Er ist in den üblichen trockenen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die beschriebene Reaktion vervollständigt die bisher von uns aufgefundenen Umlagerungsreaktionen von Alkylsilan-Derivaten mit SO_3 ^{1,2)}.

Eingegangen am 16. Oktober 1958 [Z 680]

¹⁾ XIV. Mittell.: M. Schmidt u. H. Schmidbaur, diese Ztschr. 70, 657 [1958]. — ²⁾ M. Schmidt u. H. Schmidbaur, diese Ztschr. 70, 469 [1958].

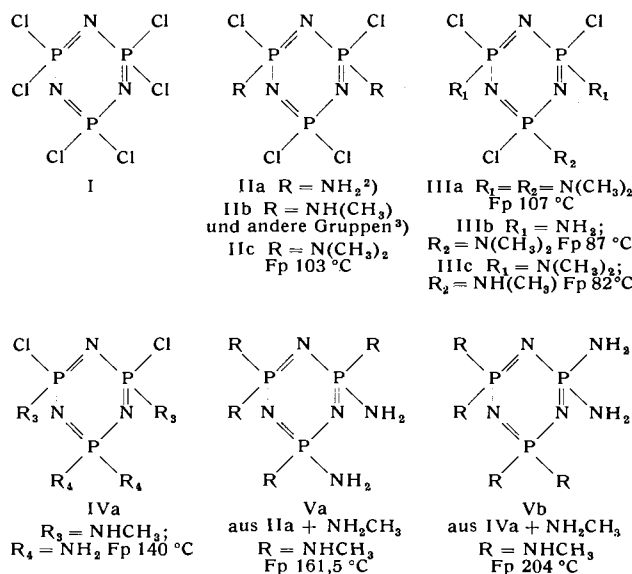
Reaktionen des trimeren Phosphornitrilchlorids

Von Prof. Dr. MARGOT BECKE-GOEHRING
und Dipl.-Chem. K. JOHN

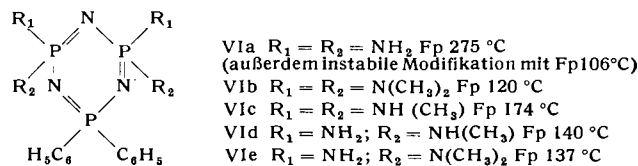
I. Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts
der Universität Heidelberg

Die Chloratome, die an das ebene quasi-aromatische Ringsystem¹⁾ des trimeren Phosphornitrilchlorids gebunden sind, lassen sich durch andere Reste substituieren.

Nucleophile Reagentien setzen sich mit I so um, daß 2, 3, 4 oder 6 Cl-Atome ersetzt werden. Besonders leicht lassen sich die beiden ersten Cl-Atome substituieren (II). Durch weitere Reaktion zu III zeigt sich bereits, daß die Substitution nicht prinzipiell paarweise eintritt, wie man lange vermutet hat. Durch vertauschte Reihenfolge bei der weiteren Substitution lassen sich die Isomeren Va und Vb herstellen. Die Auffindung dieser Isomerie macht es sehr wahrscheinlich, daß zunächst Substitution in 1- und 3-Stellung stattfindet. Durch Resonanzeffekte werden dann die Cl-Atome in 5-Stellung gelockert und können entweder teilweise (III) oder vollständig (IV) durch basische Gruppen substituiert werden. Umsetzung mit stärkeren Lewis-Basen führt zum Ersatz der beiden restlichen Cl-Atome in 1- und 3-Stellung (V).



Diese Substitutionsreaktionen verlaufen prinzipiell anders als die Phenylierung mit Hilfe von Aluminiumchlorid, bei der H. Bode und H. Bach⁴⁾ die paarige Substitution bewiesen haben. Die Einführung von zwei Phenyl-Resten setzt die Reaktionsfähigkeit stark herab; trotzdem können auch hier neben den von Bode und Mitarb. hergestellten Diamiden die Tetramide (VI) erhalten werden.



Eingegangen am 9. Oktober 1958 [Z 676]

¹⁾ Vgl. z. B. L. W. Daasch, J. Amer. chem. Soc. 76, 3403 [1954]; L. O. Brockway u. W. M. Bright, ebenda 65, 1551 [1943]; J. R. Van Wazer, D. P. Ames, E. Fluck, L. Groeneweghe, Symposium on Nuclear Spectroscopy, San Francisco 1958. — ²⁾ Vgl. z. B. H. N. Stokes, Amer. chem. J. 17, 275 [1895]. — ³⁾ H. Bode, H. Bütow u. G. Lienau, Chem. Ber. 81, 547 [1948]. — ⁴⁾ H. Bode u. H. Bach, ebenda 75, 215 [1942].