

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. Wollsekreariats, London; jetzt Ciba A.G., Basel. — 1) B. Drucker u. S. G. Smith, Nature [London] 175, 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-silylestern

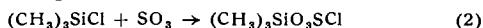
### Über Säuren des Schwefels, XIV<sup>1)</sup>

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

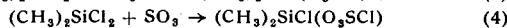
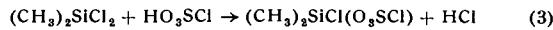
Wir haben dargestellt und untersucht:

Chlorsulfonsäure-trimethylsilylester (I) wurde nach zwei Verfahren gewonnen: 1. Quantitativ durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen von Trimethyl-chlorsilan und Chlorsulfosäure ohne Lösungsmittel bei Raumtemperatur und Feuchtigkeitsausschluß:  $(CH_3)_3SiCl + HO_3SCl \rightarrow HCl + (CH_3)_3SiO_3SCl$  (1)  
2. Ebenfalls quantitativ beim langsamen Eindestillieren von reinem  $SO_3$  in gut gekühltes Trimethyl-chlorsilan unter Röhren und sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß:



I ist eine farblose, leicht bewegliche und thermisch recht stabile Flüssigkeit ( $K_p 168-9^\circ C$ ;  $K_{p12} 66^\circ C$ ). Der Fp von I, das aus Äther in Form langer Nadeln kristallisiert, liegt bei  $-26^\circ C$ . 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 Chlorsulfosäure oder von Schwefeltrioxyd mit einem Überschuß an Dimethyl-dichlorsilan:



Dimethylsilyl-bis-chlorsulfosäureester (III) wird durch die gleichen Reaktionen, jedoch mit den doppelten Mengen Chlorsulfosäure 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  $K_{p12} 68^\circ C$  und III  $K_{p12} 101^\circ C$  bzw.  $K_{p760} 173^\circ C$ .

Die Darstellung der Chlorsulfosäureester des Methylsilantriols ist schwierig. Die Einlagerung von  $SO_3$  in  $CH_3SiCl_3$  verläuft im Vakuum bereits unterhalb  $100^\circ C$  wieder rückläufig. Ebenso geben die Produkte aus Methyl-trichlorsilan und Chlorsulfosäure bei der Destillation  $SO_3$  ab. Nur der Mono-chlorsulfosäureester (IV) konnte rein erhalten werden:  $CH_3SiCl_2(O_3SCl)$ ; ( $K_{p12} 66^\circ C$ ).

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 Chlorsulfosäure und ihrer Alkyester bieten sich die beschriebenen Silylester als lösliche, neutrale Sulfurierungsmittel für aliphatische und aromatische Verbindungen an.

Eingegangen am 16. Oktober 1958 [Z 679]

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

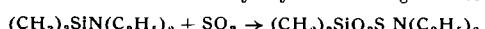
## Reaktion von Schwefeltrioxyd mit Trimethyl-silyl-diäthylamin

### Über Säuren des Schwefels, XV<sup>1)</sup>

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 Diäthylamidosulfosäure-trimethylsilylester umlagern können:



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

keit vom  $K_{p13}$   $108^\circ C$ , die von Wasser sofort zu Trimethylsilanol und Diäthylamido-sulfosäure 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  $SO_3$ <sup>1,2)</sup>.

Eingegangen am 16. Oktober 1958 [Z 680]

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

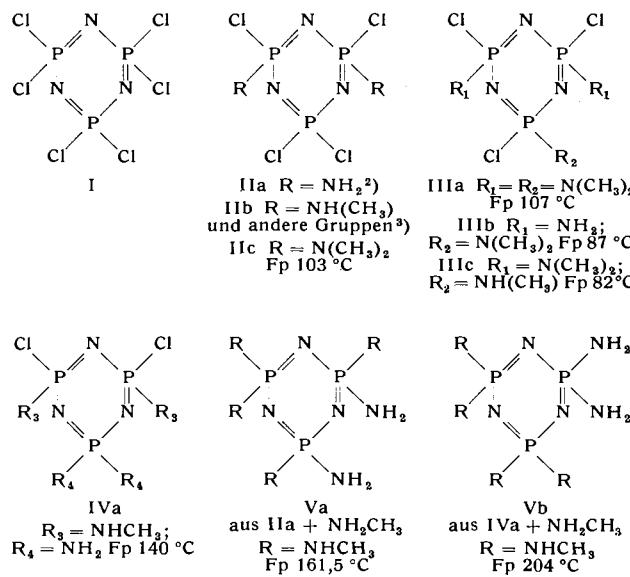
## Reaktionen des trimeren Phosphornitrichlorids

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

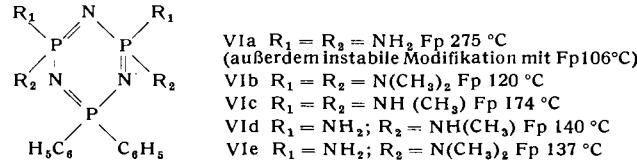
### I. Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg

Die Chloratome, die an das ebene quasi-aromatische Ringsystem<sup>1)</sup> des trimeren Phosphornitrichlorids 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 Phenyllierung mit Hilfe von Aluminiumchlorid, bei der H. Bode und H. Bach<sup>4)</sup> 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]

<sup>1)</sup> 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. — <sup>2)</sup> Vgl. z. B. H. N. Stokes, Amer. chem. J. 17, 275 [1895]. — <sup>3)</sup> H. Bode, H. Bülow u. G. Lienau, Chem. Ber. 87, 547 [1948]. — <sup>4)</sup> H. Bode u. H. Bach, ebenda 75, 215 [1942].