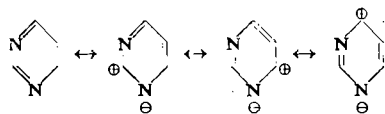


und Dussy [1] haben für die Fixierung von Trichlorpyrimidyl-Farbstoffen dieselbe Feststellung gemacht. Für die Geschwindigkeitskonstanten unter den von uns gewählten Fixierbedingungen ergaben sich die in Tabelle 3 angegebenen Werte.

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten für die Fixierung der in Abb. 4 beschriebenen Farbstoffe

Farbstoff mit dem Rest	k [min <sup>-1</sup> ]
VIII	11,4 · 10 <sup>-3</sup>
IX	2,16 · 10 <sup>-3</sup>
X	0,109 · 10 <sup>-3</sup>

Die Verminderung der Reaktivität beim Übergang vom Trichlorpyrimidyl-Rest (VIII) zu den Resten des sym. und asym. Trichlorpyrimidins (IX und X) findet seine Erklärung in den Eigenschaften des Pyrimidinkerns. Infolge der unterschiedlichen Elektronenaffinität der Stickstoff- und der Kohlenstoffatome sind die folgenden Resonanzformeln möglich:



Der Elektronenmangel in den Stellungen 2, 4 und 6 des Pyrimidinkerns bewirkt, daß Halogenatome in diesen

Positionen beweglich sind. Die 5-Stellung dagegen wird durch die beiden Heteroatome wenig beeinflusst. Ein Halogenatom in der 5-Stellung des Pyrimidinrings reagiert daher ebenso träge wie aromatisch gebundenes Halogen. Es bewirkt aber eine merkliche Aktivierung der Halogenatome in den Positionen 2, 4 und 6. Dieser aktivierende Einfluß des 5-ständigen Chloratoms ist der Grund für die bessere Reaktivität von Farbstoffen mit dem einwertigen Rest des Tetrachlorpyrimidins (VIII). Sehr viel stärker als durch ein 5-ständiges Chloratom wird die Beweglichkeit der Halogenatome in den Stellungen 2, 4 und 6 durch eine 5-ständige Nitrogruppe erhöht. Entsprechend zeigen Farbstoffe mit dem Rest des 5-Nitro-2.4.6-trichlorpyrimidins eine noch größere Reaktivität als Farbstoffe mit dem Rest des Tetrachlorpyrimidins. Andererseits ist die Reaktivität von Farbstoffen mit dem Rest des 5-Methyl-2.4.6-trichlorpyrimidins etwas geringer.

Farbstoffe mit dem Rest des 2.4.5-Trichlorpyrimidins (X) sind weniger reaktiv als analog gebaute Farbstoffe mit dem Rest des sym. Trichlorpyrimidins (IX). Dies beruht darauf, daß die Chloratome in den Stellungen 2 und 6 auch unter dem Einfluß des 5-ständigen Chloratoms in (X) nicht so reaktionsfähig werden, wie es das 4-ständige Chloratom in (IX) infolge der Resonanz des Pyrimidinkerns ist.

Eingegangen am 29. Mai 1962 [A 226]

## ZUSCHRIFTEN

### Hydrolytische Spaltung höherer Oxyde von Praseodym und Terbium

Von Prof. Dr. G. Brauer und Dipl.-Chem. B. Pfeiffer

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Brsg.

Höhere Praseodymoxye mit einer Zusammensetzung zwischen  $\text{PrO}_{1,50}$  und  $\text{PrO}_{1,83}$  hydrolysieren an feuchter Luft bei Raumtemperatur unter Valenzdisproportionierung. Dabei entstehen als getrennte und in sich wohlkristallisierte Verbindungen  $\text{Pr}(\text{OH})_3$  (Gitterkonstanten  $a = 6,47$ ,  $c = 3,78$  Å) und  $\text{PrO}_2$  ( $a = 5,394$  Å). Die Reaktion läßt sich durch Kochen mit Wasser unter Rückfluß beschleunigen. Sie kann für eine neuartige Reindarstellung von  $\text{PrO}_2$  ausgenutzt werden: man erhält reines  $\text{PrO}_2$  durch Auskochen von  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  mit 90-proz. Essigsäure.

Die Hydrolyse höherer Terbiumoxyde verläuft wesentlich träger und weniger einfach. Man benötigt eine Reaktionstemperatur über 200 °C und erhält die kristallisierten Phasen  $\text{Tb}(\text{OH})_3$  ( $a = 6,31$ ,  $c = 3,59$  Å),  $\text{TbO}_{1,823}$  [1] ( $a = 5,28$  Å) und  $\text{TbO}_2$  ( $a = 5,220$  Å). Reines  $\text{TbO}_2$  von streng formelmäßiger Zusammensetzung kann man durch Auskochen von  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  mit einem Gemisch aus gleichen Volumenteilen konz. Salzsäure und Eisessig gewinnen.  $\text{TbO}_2$  war bisher nur mit atomarem Sauerstoff zugänglich [1, 2].

Eingegangen am 6. August 1962 [Z 323]

[1] N. C. Baenziger, H. A. Eick, H. S. Schuldt u. L. Eyring, J. Amer. chem. Soc. 83, 2219 (1961).

[2] D. M. Gruen, W. C. Koehler u. J. J. Katz, J. Amer. chem. Soc. 73, 1475 (1951).

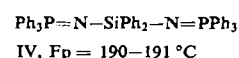
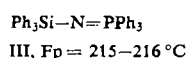
### Triphenylazidosilan und Diphenyldiazidosilan [1]

Von Dr. Nils Wiberg, cand. chem. F. Raschig und cand. chem. R. Sustmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Zur Darstellung von Triphenylazidosilan,  $\text{Ph}_3\text{SiN}_3$  (I) [1, 2] und Diphenyldiazidosilan,  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$  (II), wurde überschüssiges  $\text{NaN}_3$  in Pyridin bei Zimmertemperatur mit Triphenylchloresilan bzw. Diphenyldichloresilan umgesetzt [3]. Nach dreitägiger Reaktionsdauer war der Umsatz – titrimetrisch gemessen am Salzlückstand ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaN}_3$ ) – nahezu quantitativ. II,  $K_p = 85$  bis  $90^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr,  $n_D^{20} = 1,5887$ , ist eine glasklare Flüssigkeit und wie I [1] thermisch äußerst beständig [4]. Zweistündiges Erhitzen auf  $300^\circ\text{C}$  lieferte keinen Stickstoff. Sonnenlicht – stärker noch UV-Licht – verändern II.

I und II reagieren in Äther bei  $100^\circ\text{C}$  mit Triphenylphosphin im Molverhältnis 1:1 unter Stickstoffentwicklung zu N-Silylphosphinimininen (III und IV).



In beiden Fällen entsteht maximal nur 50 % der zu erwartenden Stickstoffmenge. Es müssen demnach in Nebenreaktionen weitere stickstoffhaltige Verbindungen entstehen (z. B. konnte Triphenylphosphinimoniumazid  $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH}_2]^+ \text{N}_3^-$  isoliert werden). Bei Zimmertemperatur verläuft die Reaktion von  $\text{PPh}_3$  mit I ohne Stickstoffentwicklung. Als Hauptprodukt wurde hierbei eine mit III isomere Verbindung  $\text{Ph}_3\text{SiNP}$  (V) gefunden (die Bande der  $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung fehlt im

IR-Spektrum). Die Struktur von III und IV konnte durch Abbau mit trockenem Chlorwasserstoff in Benzol gestützt werden.

Eingegangen am 7. August 1962 [Z 328]

[1] 2. Mitteilung über Silylazide. 1. Mitteilung: *N. Wiberg* et al. *Angew. Chem.* 74, 388 (1962).

[2] *R. West* et al., *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1763 (1962).

[3] Auch Phenyltrichlorsilan setzt sich in der angegebenen Weise um. Das erhaltene Azid ist noch unrein.

[4] Das  $^1\text{H}$ -Resonanzspektrum der Phenylreste von I weist auf eine starke Beteiligung der d-Orbitale des Siliciums am  $\pi$ -Elektronensystem der Benzolkerne.

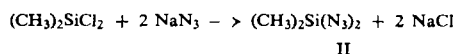
## Dimethyldiazidosilan

Von Dr. W. Sundermeyer

Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium  
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

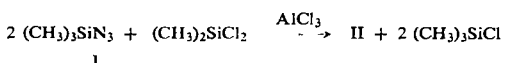
Die früher mitgeteilte Methode zur Darstellung von Pseudohalogen-Verbindungen des Siliciums aus Alkali-pseudohalogeniden und Chlorsilanen in Salzschnmelzen als Lösungsmittel [1] konnte auch zur Darstellung von Aziden verwendet werden. Trimethylchlorsilan reagiert mit Natriumazid, das beispielsweise in einer wasserfreien  $\text{ZnCl}_2$ -KCl-Schnmelze gelöst ist, bei 230–250 °C mit guter Ausbeute zum Trimethylazidosilan (I) [2] ( $K_p = 96^\circ\text{C}$ , korr.).

In gleicher Weise konnte mit ca. 60 % Ausbeute das Dimethyldiazidosilan (II) dargestellt werden [3, 4].



Während man bei den Phenylazidosilanen auf Grund der Mesomerieverhältnisse und des starken Doppelbindungsanteils der Si–N-Bindung analog zu den Phenyl-silylaminen und -silanolen eine Beständigkeit hätte vermuten können, ist die Existenz von (II) überraschend. Die Verbindung siedet unzersetzt bei 144,3 °C (korr.) und ist ebenso wie I und wie Triorganoazidosilane, die Phenylreste enthalten [5, 6], thermisch bemerkenswert stabil. II ist nicht schlagempfindlich, verbrennt jedoch, auf offenem Löffel gezündet, im Gegensatz zu I unter Verpuffung. Luftfeuchtigkeit hydrolysiert die Verbindung schnell zu Dimethylpolysiloxanen und Stickstoffwasserstoffsäure. Sein IR-Spektrum ähnelt dem des Dimethyldichlorsilans und weist zusätzlich charakteristische Banden bei 3436(s), 2619(s), 2146(ss), 1322(ss), 1157(s), 1073(s) und 1020(s)  $\text{cm}^{-1}$  auf [\*].

Nahezu quantitativ erhält man II auch durch Umsetzung von I mit Dimethyldichlorsilan.



Die Ausgangssubstanzen werden mit etwas Aluminiumchlorid unter ständiger Entfernung des gebildeten Trimethylchlorsilans unter Rückfluß erhitzt.

Eingegangen am 20. August 1962 [Z 333]

[1] *W. Sundermeyer*, *Z. anorg. allg. Chem.* 313, 290 (1962).

[2] *L. Birkofer* u. *A. Ritter*, *Angew. Chem.* 74, 293 (1962); vgl. [5].

[3] Vgl. hierzu *E. Wiberg* u. *H. Michaud*, *Z. Naturforsch.* 9b, 500 (1954).

[4] Während der Drucklegung berichteten *N. Wiberg*, *F. Raschig* u. *R. Susmann* über die erfolgreiche Darstellung des Diphenyldiazidosilans: *Angew. Chem.* 74, 716 (1962).

[5] *R. West* u. *J. S. Thayer*, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 1763 (1962).

[6] *N. Wiberg* u. *F. Raschig*, *Angew. Chem.* 74, 388 (1962).

[\*] s = schwach, ss = sehr stark.

## Eine neue Methode zur Synthese von Ribo-oligonucleotiden:

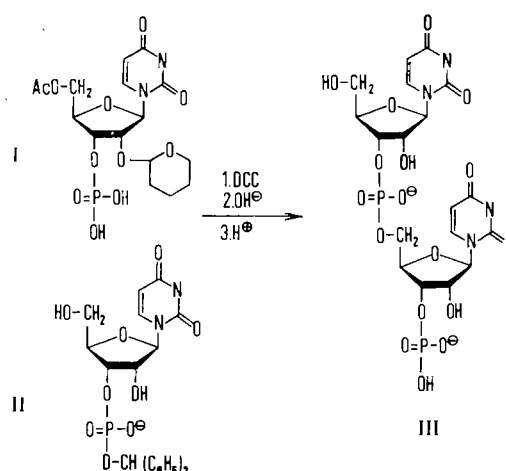
### Die Darstellung von Uridyl-(3' → 5')-uridin-3'-phosphat

Von Prof. Dr. F. Cramer und Dipl.-Chem. K. H. Scheit

Institut für Organische Chemie der TH. Darmstadt

Für die schrittweise Synthese von Desoxy-ribo-oligonucleotiden [1, 2] sind mehrere Methoden bekannt; in der Reihe der Ribo-oligonucleotide ist man dagegen bisher nur zu einem Dinucleosidphosphat gelangt [3, 4]. Wir teilen die erste schrittweise Synthese eines Dinucleotides der Ribose-Reihe mit:

Ausgangsmaterial ist einerseits 5'-O-Acetyl-2'-O-tetrahydropyran-yl-uridin-3'-phosphat (I, Pyridiniumsalz) [4]. Die Stellung der Substituenten in I wurde durch Veresterung mit Methanol, Abspaltung der Schutzgruppen in 5'- und 2'-Stellung und völlige Spaltung der Methylester-Bindungen mit Ribonuclease bewiesen. Zweite Komponente ist der Benzhydrylester der 3'-Uridylsäure [5] (II,  $\text{NH}_4^+$ -Salz). In II ist



die Phosphorsäure durch Substitution geschützt und die 2'-OH-Gruppe infolge der Größe des Benzhydryl-Restes nicht acylierbar. Je  $10^{-4}$  Mol von I und II wurden in 1 ml Pyridin mit einem 7-fachen Überschuß von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) zum geschützten Dinucleotid kondensiert. Nach 4 Tagen wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die Acetylgruppe wurde durch einstündiges Behandeln mit 5 ml 50-proz. wäbr. Dioxan + 5 ml konz. Ammoniak entfernt. Benzhydryl- und Tetrahydropyran-yl-Gruppe ließen sich mit 5 ml 80-proz. Essigsäure bei 20 °C in 15 Std. hydrolysieren.

Das Dinucleotid III wurde chromatographisch gereinigt. Ausbeute: 30  $\mu\text{Mol}$  (30 %),  $R_F$ -Wert (Isopropanol/ $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O} = 7:1:2$ ): 0,05 [6]. III wurde mit Ribonuclease bei  $\text{pH} = 8,3$  (37 °C, 6 Std.) zu 95 % abgebaut (hauptsächlich 3'-Uridylsäure,  $R_F = 0,11$ ; wenig 2',3'-Uridin-cyclophosphat,  $R_F = 0,31$ ). Damit ist bewiesen, daß 95 % des Dinucleotides die richtige 3' → 5'-Internucleotid-Bindung besitzen.

Eingegangen am 8. August 1962 [Z 325]

[1] *H. G. Khorana*: Some Recent Developments in the Chemistry of Phosphate Esters of Biological Interest. J. Wiley u. Sons, New York 1960.

[2] *F. Cramer*, *H. J. Baldauf* u. *H. Kuntzel*, *Angew. Chem.* 74, 77 (1962).

[3] *M. Smith*, *D. H. Rammler*, *I. H. Goldberg* u. *H. G. Khorana*, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 430 (1962).

[4] *J. Smrt* u. *F. Šorm*, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* 27, 83 (1962).

[5] *F. Cramer*, *H. Neunhoeffer*, *K. H. Scheit*, *G. Schneider* u. *J. Tennigkeit*, *Angew. Chem.* 74, 387 (1962).

[6] Zusatz b. d. Korrektur (30. Aug. 1962): Inzwischen konnte Uridyl-(3' → 5')-adenosyl-3'-phosphat auf die gleiche Weise in 39% Ausb. dargestellt werden.