

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 ^1H -Resonanzspektrum der Phenylreste von I weist auf eine starke Beteiligung der d-Orbitale des Siliciums am π -Elektronensystem der Benzolkerne.

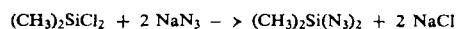
Dimethyldiazidosilan

Von Dr. W. Sundermeyer

Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Die früher mitgeteilte Methode zur Darstellung von Pseudo-halogen-Verbindungen des Siliciums aus Alkali-pseudohalogeniden und Chlorsilanen in Salzsämlzen als Lösungsmittel [1] konnte auch zur Darstellung von Aziden verwendet werden. Trimethylchlorsilan reagiert mit Natriumazid, das beispielsweise in einer wasserfreien $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ -Schmelze gelöst ist, bei $230\text{--}250^\circ\text{C}$ mit guter Ausbeute zum Trimethyldiazidosilan (II) ($K_p = 96^\circ\text{C}$, korrig.).

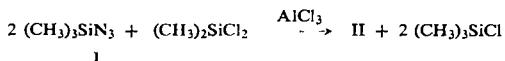
In gleicher Weise konnte mit ca. 60 % Ausbeute das Dimethyldiazidosilan (II) dargestellt werden [3,4].



II

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 $144,3^\circ\text{C}$ (korrig.) und ist ebenso wie I und wie Triorganooazidosilane, 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 Stickstoffwasserstoffssäure. Sein IR-Spektrum ähnelt dem des Dimethyldichlorsilans und weist zusätzlich charakteristische Banden bei $3436\text{(s)}, 2619\text{(s)}, 2146\text{(ss)}, 1322\text{(ss)}, 1157\text{(s)}, 1073\text{(s)}$ und $1020\text{(s)} \text{cm}^{-1}$ auf [*].

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



I

Die Ausgangsstoffe werden mit etwas Aluminiumchlorid unter ständiger Entfernung des gebildeten Trimethyldichlorsilans unter Rückfluß erhitzt.

Eingegangen am 20. August 1962 [Z 333]

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

[2] L. Birkofner 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. Sustmann 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:

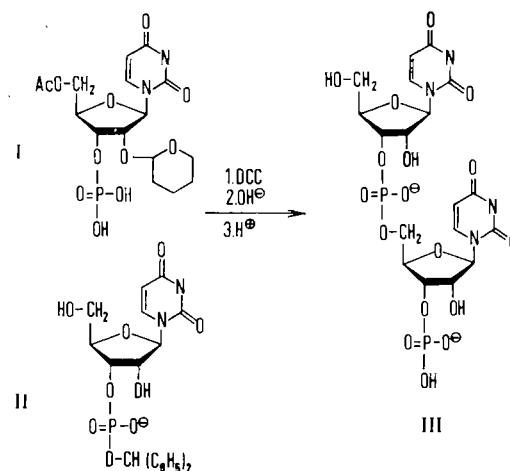
Die Darstellung von Uridyl-(3' \rightarrow 5')-uridin-3'-phosphat

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-tetrahydropyranyl-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, 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. währ. Dioxan + 5 ml konz. Ammoniak entfernt. Benzhydryl- und Tetrahydropyranyl-Gruppe ließen sich mit 5 ml 80-proz. Essigsäure bei 20°C in 15 Std. hydrolysieren.

Das Dinucleotid III wurde chromatographisch gereinigt. Ausbeute: 30 μMol (30 %), R_F -Wert (Isopropanol/ $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ = 7:1:2): 0,05 [6]. III wurde mit Ribonuclease bei $pH = 8,3$ (37°C , 6 Std.) zu 95 % abgebaut (hauptsächlich 3'-Uridylsäure, $R_F \approx 0,11$; wenig 2',3'-Uridin-cyclophosphat, $R_F = 0,31$). Damit ist bewiesen, daß 95 % des Dinucleotides die richtige 3' \rightarrow 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 & Sons, New York 1960.

[2] F. Cramer, H. J. Baldauf u. H. Küntzel, 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. Tennigk, Angew. Chem. 74, 387 (1962).

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