

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.

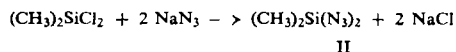
Dimethyldiazidosilan

Von Dr. W. Sundermeyer

Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

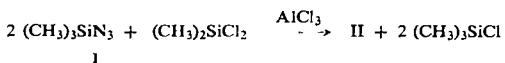
Die früher mitgeteilte Methode zur Darstellung von Pseudohalogen-Verbindungen des Siliciums aus Alkali-pseudohalogeniden und Chlorsilanen in Salzschnmelzen als Lösungsmittel [1] konnte auch zur Darstellung von Aziden verwendet werden. Trimethylchlorsilan reagiert mit Natriumazid, das beispielsweise in einer wasserfreien 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) 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:

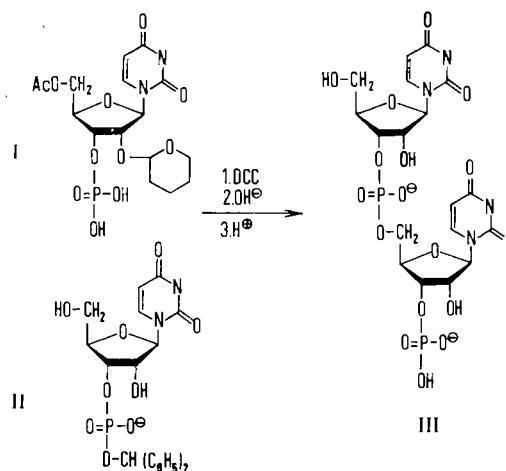
Die Darstellung von Uridyl-(3' → 5')-uridin-3'-phosphat

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, 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 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 $\text{pH} = 8,3$ (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.