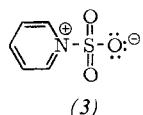


(2)

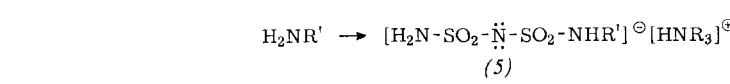
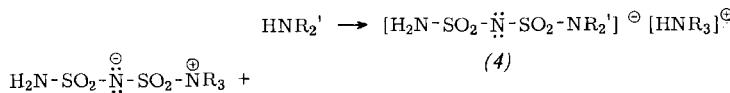


(3)

Die Struktur der Verbindungen (1a) bis (1c) folgt aus der Elementaranalyse, den IR- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und der fehlenden Leitfähigkeit frisch hergestellter Lösungen.

Die Verbindungen verhalten sich ähnlich wie die  $\text{SO}_3$ -Amin-Addukte, z.B. verdrängen stärkere Basen schwächere aus ihrer Bindung an das S-Atom. Mit flüssigem Ammoniak entsteht mit quantitativer Ausbeute das  $\text{NH}_4^+$ -Salz des Imidobissulfamids. Es konnte durch Überführung in das freie Imidobissulfamid (7a)<sup>[5]</sup> identifiziert werden.

Die Einwirkung von primären und sekundären Aminen auf die Verbindungen (1a) bis (1c) ermöglicht die Synthese von Trialkylammonium-Salzen einseitig mono- und di-N-substituierter Imidobissulfamide (4) und (5). Sie können mit Ionenaustauschern oder durch Umsetzung ihrer Silbersalze mit der berechneten Menge Salzsäure in die freien, bisher unbekannten, einseitig substituierten Imidobissulfamide (6) und (7) übergeführt werden (Ausbeute über 90%).



	R'	Fp (°C)
(6a)	$\text{C}_2\text{H}_5$	flüssig
(6b)	$\text{NR}_2' = \text{Piperidin}$	110–111
(7a)	H	167–168
(7b)	$\text{C}_6\text{H}_{11}$	124–125
(7c)	$\text{C}_6\text{H}_5$	154–155
(7d)	iso-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	97–100

Die Verbindungen (6) und (7) sind in Wasser und Äther gut löslich. Die wässrigen Lösungen reagieren stark sauer. Sulfat-Ionen können erst nach Zusatz von Natriumnitrit nachgewiesen werden. Die gut kristallisierenden Stoffe sind an der Luft beständig.

Eingegangen am 7. August 1967 [Z 605]

[\*] Prof. Dr. R. Appel und Dipl.-Chem. R. Helwerth  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

[1] III. Mitteilung „Zur Kenntnis des Sulfimids“. — II. Mitteilung: [2].

[2] R. Appel u. G. Berger, Z. anorg. allg. Chem. 327, 114 (1964).

[3] G. M. Atkins u. E. M. Burgess, J. Amer. chem. Soc. 89, 2502 (1967).

[4] C. Opitz u. D. Bücher, Tetrahedron Letters 43, 5263 (1966).

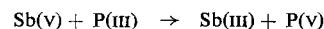
[5] A. V. Kirsanow u. M. Zolotow, Ž. obšč. Chim. 20, 1650 (1950); Chem. Abstr. 45, 1950 c-i (1951).

### Bis(triphenylphosphin)triazenium-tetrachloro-antimonat(III)<sup>[1]</sup> $[\text{Ph}_3\text{PNNNPPPh}_3]^+ \text{SbCl}_4^-$

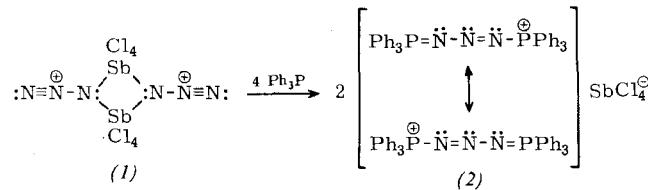
Von N. Wiberg und K. H. Schmid [\*]

Antimon-tetrachlorid-azid (1) enthält N-Diazonium-Gruppierungen<sup>[2]</sup>. Typisch für Diazonium-Gruppierungen an Kohlenstoff ist die Eigenschaft, Basen anzulagern. Um zu prüfen, ob diese Kupplungsfähigkeit auch der stickstoffgebundenen Diazonium-Gruppierung zukommt, setzten wir (1) mit Triphenylphosphin um.

Diese Reaktion führte jedoch nicht zum Kupplungsaddukt mit der Gruppierung  $\text{N}=\text{N}-\text{N}=\text{PPh}_3$ . Das Addukt entsteht wohl intermediär, zerfällt aber sofort zu Folgeprodukten. Der Reaktionsablauf wird durch folgende Redoxreaktion bestimmt:



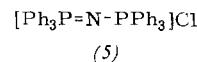
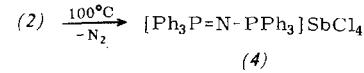
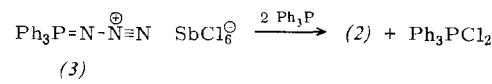
Setzt man (1) in Benzol mit  $\text{Ph}_3\text{P}$  im Molverhältnis 1:4 um (2 Std. bei 20 °C), so bildet sich unter Reduktion des Antimons und Oxidation des Phosphors in quantitativer



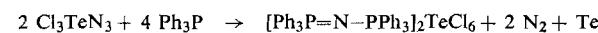
Ausbeute Bis(triphenylphosphin)triazenium-tetrachloroantimonat(III) (2)<sup>[3]</sup>, welches in reiner Form aus Benzol fällt.

Das Kation (2), ein Azavinyloges des schon länger bekannten Kations  $\text{Ph}_3\text{PNPPPh}_3^+$ <sup>[4]</sup>, ist das erste Beispiel einer Verbindung mit einer PNNNP-Gruppierung. Das Salz (2) bildet gelbe, in unpolaren Lösungsmitteln unlösliche, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lösliche Kristalle, die ab 90 °C unter Zersetzung schmelzen. Die Ladung des Kations verteilt sich gleichmäßig über die PNNNP-Gruppierung, wie dem aus nur einem Signal bestehenden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zu entnehmen ist.

Neben Zusammensetzung, Molekulargewicht, Löslichkeitsverhalten, IR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren spricht für die angegebene Konstitution die Tatsache, daß (2) auch aus (3)<sup>[5]</sup> mit Triphenylphosphin dargestellt werden kann und daß (2) bei 100 °C quantitativ unter Stickstoffentwicklung in die Verbindung (4) [ $\text{Fp} = 168\text{--}169$  °C] übergeht, die in das bereits bekannte Chlorid (5) [ $\text{Fp} = 268$  °C, Lit.<sup>[4]</sup>:  $\text{Fp} = 269\text{--}271$  °C] umgewandelt werden kann.



Bei der Umsetzung von Tellur-trichlorid-azid  $\text{TeCl}_3\text{N}_3$ <sup>[6]</sup> mit  $\text{Ph}_3\text{P}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erfolgen Bildung und thermischer Zerfall des Kations (2) offenbar gleichzeitig, weil die Reaktion schon bei Zimmertemperatur unter Stickstoffentwicklung quantitativ nach der Gleichung



abläuft. Möglicherweise katalysiert das entstehende Tellur die Zersetzung des Kations (2).

Eingegangen am 7. August 1967 [Z 606]

[\*] Priv.-Doz. Dr. N. Wiberg und Dr. K. H. Schmid  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
8 München 2, Meiserstraße 1

[1] 9. Mitteilung über anorganische Azide. — 8. Mitteilung:  
N. Wiberg, W.-Ch. Joo u. H. Henke, Inorg. nucl. Chem. Letters 3, 267 (1967).

[2] N. Wiberg u. K. H. Schmid, Chem. Ber. 100, 741 (1967).

[3] Bei der Reaktion von (1) mit  $\text{Ph}_3\text{P}$  im Molverhältnis (1:1 bis 2) entsteht u.a.  $[\text{Ph}_3\text{P} = \text{N}-\text{N}^\oplus \equiv \text{N}] \text{SbCl}_5 \text{N}_3^\ominus$  [5].

[4] R. Appel u. G. Büchler, Z. Naturforsch. 17b, 422 (1962).

[5] K. Bott, Angew. Chem. 77, 683 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 695 (1965).

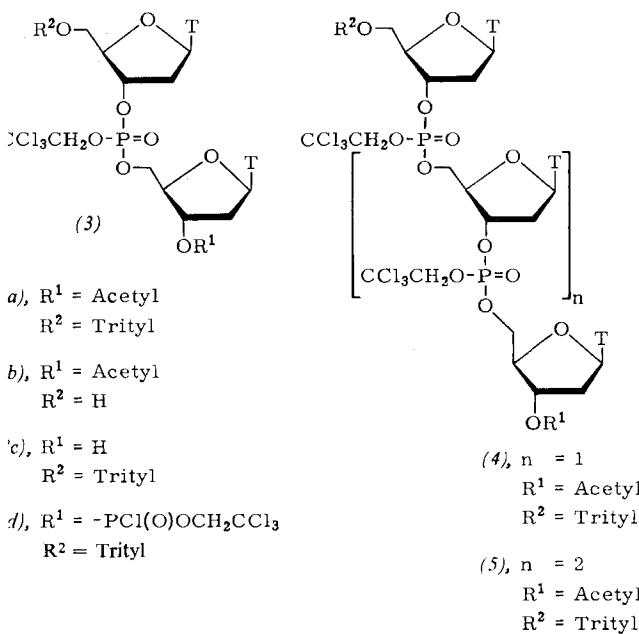
[6] Darstellung:  $\text{Cl}_4\text{Te} + (\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3 \rightarrow \text{Cl}_3\text{TeN}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ .

### Oligonucleotidsynthesen mit Phosphorsäure-( $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthylester)-dichlorid<sup>[1]</sup>

Von F. Eckstein und I. Rizk [\*]

Obwohl sich das Phosphorsäure-phenylester-dichlorid in der Phosphatid-Chemie zur Darstellung von unsymmetrischen Phosphorsäureestern bewährt hat, sind Phosphorsäure-monoester-dichloride in der Nucleotid-Chemie nur zur Synthese von symmetrischen Estern, z.B. Diuridin-(5' → 5')-phosphat, erfolgreich verwendet worden<sup>[2]</sup>.

Wir haben gefunden, daß sich Phosphorsäure-( $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthylester)-dichlorid (1)<sup>[3]</sup> zur schrittweisen Darstellung von Oligonucleotiden mit der gewünschten 3' → 5'-Verknüpfung eignet. 5'-Tritylthymidin (1 Äquiv.) in Chloroform wird innerhalb von 6 Std. unter Röhren zu einer Lösung von (1) (1,2 Äquiv.) und Pyridin (2,5 Äquiv.) in Chloroform getropft. Das Gemisch wird weitere 24 Std. gerührt. Tritylthymidin wird dabei zum nicht näher charakterisierten und nicht isolierten 5'-Tritylthymidin-3'-phosphorsäure-( $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthylester)-chlorid (2) phosphoryliert. Bis-(5'-tritylthymidin-3')-phosphorsäure-( $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthylester) bildet sich nur in Spuren. Die Lösung wird unter Feuchtigkeitsausschluß eingedampft, der Rückstand in wasserfreiem Pyridin aufgenommen und die Lösung mit 3'-O-Acetylthymidin (0,7 Äquiv.) versetzt. Nach 48 Std. bei Raumtemperatur wird das Pyridin abgedampft und das Reaktionsgemisch auf präparativen Dünnschichtplatten (Merck Kieselgel PF 254, Chloroform/



Methanol = 93:7) getrennt. Man erhält den Triester (3a)<sup>[4]</sup> ( $F_p = 127-130^\circ\text{C}$ ) mit 56 % Ausbeute (bezogen auf Acetylthymidin).

	RF [a]		RF [a]
5'-Tritylthymidin	0,70	(3c)	0,40
3'-Acetylthymidin	0,61	(4)	0,51
(3a)	0,83	(5)	0,48
(3b)	0,43		

[a] An Merck DC-Fertigplatten Kieselgel F<sub>254</sub>, Chloroform/Methanol = 93:7.

Spaltet man die Tritylgruppe ab (80-proz. Essigsäure, 100 °C, 15 min), so erhält man (3b). Setzt man an Stelle von 3'-Acetylthymidin (3b) in die beschriebene Reaktion ein, so erhält man nach der gleichen Aufarbeitung (4)<sup>[4]</sup> (40 % Ausbeute). Wir haben auch versucht, auf diese Weise aus zwei Dinucleotiden ein Tetranucleotid darzustellen: Spaltet man aus (3a) die Acetylgruppe ab (12-proz. Ammoniak, 1 Std., Raumtemperatur), so erhält man (3c) mit quantitativer Ausbeute. Der Triester wird unter diesen Bedingungen nicht hydrolysiert. (3c) wird mit (1) wie für (3a) beschrieben zu (3d) phosphoryliert. Nach Eindampfen der Lösung wird in wasserfreiem Pyridin aufgenommen und (3b) in Pyridin zugegeben. Nach zwölfstündigem Stehen bei 50 °C arbeitet man wieder durch präparative Dünnschichtchromatographie auf. Mit schlechter Ausbeute (3 %) erhält man so (5).

Die Verbindungen (3a), (4) und (5) lassen sich durch Entfernen der Trichloräthylgruppe (Zn-Staub in 80-proz. Essigsäure, 20 min, Raumtemperatur) sowie der Trityl- und Acetylgruppe (80-proz. Essigsäure, 100 °C, 15 min bzw. konz. Ammoniak, 2 Std., Raumtemperatur) mit ca. 80 % Ausbeute in die Nucleotide TpT, TpTpT bzw. TpTpTpT überführen. Diese konnten wir mit Phosphodiesterase aus Milz vollkommen zu Thymidin und Thymidin-3'-phosphorsäure im geforderten Verhältnis abbauen.

Eingegangen am 18. August 1967 [Z 599]

[\*] Dr. F. Eckstein und Dipl.-Chem. I. Rizk  
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin,  
Abteilung Chemie  
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[1] XV. Mitteilung in der Reihe „Synthese von Oligo- und Polynucleotiden“. — XIV. Mitteilung F. Kathawala u. F. Cramer, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] H. G. Khorana: Some Recent Developments in the Chemistry of Phosphate Esters of biological Interest. Wiley, New York, London 1961, S. 101.

[3] W. Gerrard, W. J. Green u. R. J. Phillips, J. chem. Soc. (London) 1954, 1148.

[4] F. Eckstein u. I. Rizk, Angew. Chem. 79, 684 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 695 (1967).

### Neue Hochtemperatur-Initiatoren<sup>[1]</sup>

Von Ch. Rüchardt und G. Hamprecht [\*]

$\alpha$ -Acyloxy-peroxycarbonsäure-tert.-butylester (2) wurden aus den Säurechloriden (1) und tert.-Butylhydroperoxid mit Pyridin erhalten. Sie gehören zu einer neuen Klasse wirksamer Tieftemperatur-Initiatoren<sup>[2]</sup>. Wir haben nun festgestellt, daß unter bestimmten Bedingungen aus den gleichen Komponenten (1) und tert.-Alkylhydroperoxid 2,5,5-trisubstituierte 2-tert.-Alkylperoxy-1,3-dioxolan-4-one (3) entstehen<sup>[3]</sup>. Diese übertreffen die meisten bekannten Peroxide an Stabilität [z.B. (3),  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $R^3 = \text{i-C}_3\text{H}_7$ ;  $t_{1/2} = 40$  min bei 172 °C in Dekalin] und bilden eine neue Klasse gut zugänglicher und sehr reaktionsfähiger Hochtemperatur-Initiatoren. Für den Ringschluß ist eine neuartige Nachbargruppenbeteiligung der  $\alpha$ -Acyloxygruppe bei der Acylierung<sup>[4]</sup> verantwortlich.

Wenn in (1) weder  $R^1$  noch  $R^2$  Wasserstoff ist, wird der Ringschluß durch Vergrößerung von  $R^1$  und  $R^2$ , kleine