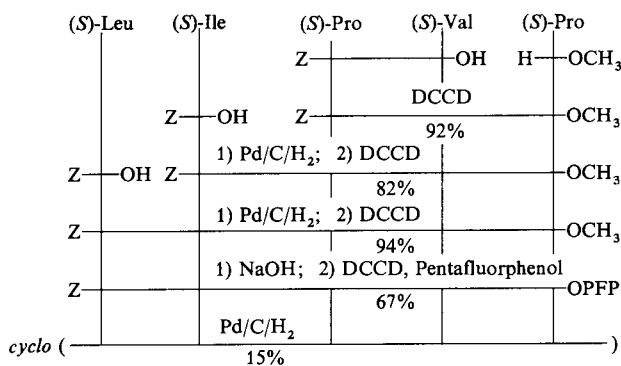


Schema 1. Synthese von 1 (dimer). Z = Benzylloxycarbonyl, DCCD = Di-cyclohexylcarbodiimid, HOBr = Hydroxybenzotriazol, PFP = Pentafluorophenyl.



Schema 2. Synthese von 2.

beute ließ sich ein Fenestan-A-Dimer isolieren (Tabelle 1). Monomeres Fenestin B wurde in 15% Ausbeute erhalten (Tabelle 1). Es ergaben sich starke Differenzen zwischen den NMR- und den Massenspektren des natürlichen Fenestin B und des Syntheseprodukts. Wie erwartet, zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Signale der  $\alpha$ -H-Atome der Aminosäureeinheiten sowohl beim synthetischen Cyclopentapeptid als

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen 1 (dimer) und 2. Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AM 500 aufgenommen, die Massenspektren mit einem MAT 8500 (Aufnahmetechnik LSIMS, Ionisation mit Caesium).

1 (dimer):  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.83\text{--}0.98$  (sh, 12 H), 1.25–2.20 (sh, 11 H), 2.30 (m, 1 H), 3.45–3.70 (sh, 4 H), 3.89 (dt,  $J = 9.7, 7.0$  Hz, 1 H), 4.20 (dd,  $J = 8.8, 6.0$  Hz, 1 H), 4.30 (m, 1 H), 4.43 and 4.56 (je t,  $J = 8.0$  Hz, 1 H), 4.61 (dd,  $J = 10.3, 8.1$  Hz, 1 H), 4.73 (m, 1 H), 5.42 (d,  $J = 6.6$  Hz, 0.3 H), 7.17 (d,  $J = 7.2$  Hz, 0.7 H), 7.40 (d,  $J = 10.3$  Hz, 0.7 H), 7.81 (d br,  $J = 9.4$  Hz, 0.3 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , entkoppelt):  $\delta = 11.58, 12.19, 14.43, 15.88, 20.86, 21.86, 22.98, 23.36, 24.67, 24.75, 25.35, 25.40, 25.44, 25.59, 25.92, 26.08, 27.44, 27.77, 29.04, 29.42, 35.38, 36.39, 40.86, 41.50, 46.58, 46.72, 46.99, 47.62, 51.06, 53.59, 54.46, 58.44, 62.12, 62.84, 64.27, 169.10, 169.15, 171.10, 171.21, 171.49, 172.60, 172.78, 173.70.  $m/z$ : 843, 842 ( $M^{+}$ ), 631, 535, 534, 421 ( $M^{+}$ ), 393, 379, 369, 325, 317, 308, 277, 275, 242, 225, 211, 186, 183, 167, 165, 133.$

2:  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.82$  (d,  $J = 6.7$  Hz, 3 H), 0.85 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3 H), 0.94 (d,  $J = 6.8$  Hz, 6 H), 0.99 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3 H), 1.02 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3 H), 1.24 (m, 1 H), 1.43 (m, 1 H), 1.48–1.56 (sh, 2 H), 1.64 (m, 1 H), 1.74–2.02 (sh, 7 H), 2.13–2.25 (sh, 2 H), 2.32 (m, 1 H), 3.47–3.55 (sh, 2 H), 3.64–3.71 (sh, 2 H), 3.99 (dd,  $J = 6.8, 3.4$  Hz, 1 H), 4.16 (t,  $J = 9.0$  Hz, 1 H), 4.42 (dd,  $J = 8.7, 2.2$  Hz, 1 H), 4.46 (dd,  $J = 8.5, 3.0$  Hz, 1 H), 4.63 (dd,  $J = 13.5, 11.5, 9.7, 4.0$  Hz, 1 H), 5.64 (d br,  $J = 3.1$  Hz, 1 H), 6.37 (d br,  $J = 8.8$  Hz, 1 H), 7.56 (d br,  $J = 9.4$  Hz, 1 H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , entkoppelt):  $\delta = 11.41, 15.40, 18.33, 19.15, 21.61, 22.52, 22.55, 23.43, 24.78, 25.16, 30.94, 32.16, 32.26, 37.74, 39.55, 46.87, 47.24, 52.38, 56.94, 57.66, 60.53, 61.36, 169.42, 171.26, 171.65, 171.79, 171.84.  $m/z$ : 521, 520 ( $M^{+}$ ), 407, 369, 324, 317, 275, 242, 225, 211, 197, 183, 167, 149, 133.$

auch beim Cyclooctapeptid im Bereich von  $\delta = 4.0\text{--}4.65$ . Die Signale der  $\delta$ -H-Atome der beiden Prolinreste von 2 findet man bei  $\delta = 3.5\text{--}3.7$ , die NH-Signale bei  $\delta = 5.64, 6.37$  sowie 7.56 (siehe Tabelle 1). Letztere sind deutlich durch Kopplung mit den  $\alpha$ -H-Atomen aufgespalten. Die für den Naturstoff publizierten  $^1\text{H}$ -NMR-Daten unterscheiden sich deutlich von diesem Spektrum, besonders hinsichtlich der Lage der  $\alpha$ -H-Atome der Aminosäureeinheiten (3.9–4.09). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der beiden Verbindungen sind überwiegend in guter Übereinstimmung. Größere Differenzen im Bereich von  $\delta = 2.7\text{--}4.8$  treten vor allem bei einzelnen Resonanzen auf, die im Naturstoff den Prolinkohlenstoffatomen zugeordnet sind. Auch das zwischen den Prolinresten befindliche Valin ist davon betroffen. Die für Fenestin B angegebene Struktur ist infolgedessen falsch, und die für Fenestin A erscheint uns fraglich.

Ein eingegangen am 14. Dezember 1989 [Z 3688]

CAS-Registry-Nummern:

1, 118984-46-6; 1 (dimer), 126134-57-4; 2, 118984-47-7; Z-Ile-OH, 3160-59-6; H-Pro-OCH<sub>3</sub>, 2577-48-2; Z-Leu-OH, 2018-66-8; Z-Ile-Pro-OCH<sub>3</sub>, 40290-70-8; Z-Ile-Pro-OH, 13211-37-5; Z-Pro-OCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, 111110-78-2; H-Pro-OCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, 126134-58-5; Z-Ile-Pro-Pro-OCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, 126134-59-6; Z-Pro-Pro-OCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, 51782-86-6; Z-Leu-Ile-Pro-Pro-OCH<sub>2</sub>CCl<sub>3</sub>, 126134-60-9; Z-Leu-Ile-Pro-Pro-OPFP, 126134-61-0; Z-Pro-Val-OH, 21285-27-8; Z-Ile-Pro-Val-Pro-OCH<sub>3</sub>, 126134-62-1; Z-Leu-Ile-Pro-Val-Pro-OCH<sub>3</sub>, 126134-63-2; Z-Leu-Ile-Pro-Val-Pro-OPFP, 126134-64-3.

- [1] A. Closse, R. Huguenin, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 533.
- [2] M. Kawai, D. H. Rich, J. D. Walton, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 111 (1983) 398.
- [3] S. Takayama, A. Isogai, M. Nakata, H. Suzuki, A. Suzuki, *Agric. Biol. Chem.* 48 (1984) 839.
- [4] A. Hirota, A. Suzuki, K. Aizawa, S. Tamura, *Agric. Biol. Chem.* 37 (1973) 955.
- [5] K. Umehara, K. Nakahara, S. Kiyoto, M. Iwami, M. Okamoto, H. Tanaka, M. Kohsaka, H. Aoki, H. Imanaka, *J. Antibiot.* 36 (1983) 478.
- [6] a) J. M. Waiswiz, M. G. van der Hoeven, J. van Peppen, W. C. M. Zwenne, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 4520; b) J. M. Waiswiz, M. G. van der Hoeven, J. F. Hölscher, B. Te Nijenhuis, *ibid.* 79 (1957) 4522; c) J. M. Waiswiz, M. G. van der Hoeven, B. Te Nijenhuis, *ibid.* 79 (1957) 4524.
- [7] G. E. Templeton, *Microb. Toxins* 8 (1972) 160.
- [8] Y. Kono, J. M. Gardner, S. Takeuchi, *Agric. Biol. Chem.* 50 (1986) 2401.
- [9] S. Omar, L. Tenenbaum, L. V. Manes, P. Crews, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 5489.
- [10] D. H. Rich, P. Mathiaparanam, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4037.
- [11] D. Schipper, *J. Antibiot.* 36 (1983) 1076.
- [12] K. Wüthrich: *NR in Biological Research, Peptides and Proteins*, Elsevier, Amsterdam 1976, S. 51.
- [13] U. Schmidt, A. Lieberknecht, H. Griesser, J. Talbiersky, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3261.

## Steuerung der Aren-Nitrierung durch Tonminerale \*\*

Von Christine Collet, Alfred Delville und Pierre Laszlo\*

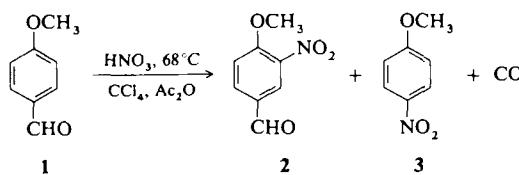
Professor Paul von Ragué Schleyer  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Tonminerale können zu effizienten Katalysatoren für organische Reaktionen abgewandelt werden<sup>[1–3]</sup>. Kaolinite sind bisher selten für derartige Zwecke verwendet worden<sup>[2]</sup>,

[\*] Prof. Dr. P. Laszlo, C. Collet, Dr. A. Delville  
Laboratoire de chimie fine aux interfaces, Université de Liège  
Sart Tilman par B-4000 Liège (Belgien)  
und Ecole Polytechnique  
F-91128 Palaiseau (Frankreich)

[\*\*] Wir danken Professor Jacques Thorez und Herrn Diano Antenucci, Universität Liège, für die Röntgendiffraktogramme.

obwohl sie in ihren Schichten so polare Verbindungen wie Wasser<sup>[4]</sup>, Formamid<sup>[5]</sup>, *N*-Methylformamid<sup>[5]</sup>, Dimethylsulfoxid<sup>[6, 7]</sup> und Dimethylselenoxid<sup>[7]</sup> einlagern. Aus diesem Grund untersuchten wir das Katalysepotential von Kaoliniten für Reaktionen, die über stark polare Übergangszustände ablaufen. Unser Ziel war dabei die Diskriminierung zwischen Übergangszuständen unterschiedlicher Polarität und sterischer Anforderung. Wir wählten als Modellsystem die Nitrierung von *p*-Anisaldehyd **1**.



Der Methoxysubstituent dirigiert die Nitrierung in die *ortho*- und die *para*-Positionen<sup>[8]</sup>. Im ersten Fall verliert das entstehende Wheland-Intermediate lediglich ein Proton; als Produkt bildet sich **2**. Im zweiten Fall (Nitrierung *ipso* zur formylsubstituierten Position 4) ist die Abgabe protonierten Kohlenmonoxids Voraussetzung für die Bildung des Produkts **3**. Dementsprechend entstehen unter homogenen Reaktionsbedingungen nur sehr geringe Mengen an **3** (Tabelle 1). Die beiden Wheland-Intermediate, die zu den

Tabelle 1. Anteil an gebildetem *p*-Nitroanisol ( $\pm 1.2\%$ ) in Abhängigkeit von eingesetztem Feststoff (0.15 g pro mmol **1**) [a].

Fester Träger	3 [%]
ohne	1.1
Kieselgel	2.3
Kieselgur	1.6
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ auf Kieselgur	2.2
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ auf saurem Aluminiumoxid	2.1
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	1.3
K10	9.6
Claycop [3]	10
K10-Cu <sup>2+</sup>	13
K10-Al <sup>3+</sup>	15
K10-Ti <sup>4+</sup>	16
K10-Zr <sup>4+</sup>	21
Kaolinit	27 [b]

[a] 1.5 g des Feststoffs + 10 mmol **1** + 3.1 mL  $\text{Ac}_2\text{O}$ , d.h. ein Überschuss im Verhältnis zu  $\text{HNO}_3$ , und restlichem Wasser im Mineral [12], werden in dieser Reihenfolge zu 25 mL  $\text{CCl}_4$  gegeben und 15 min unter Rückfluß erhitzt, während 0.5 mL rauchende  $\text{HNO}_3$  (Merck, p.a., 99.5% min.) tropfenweise zugefügt werden. [b] Neben 73% **2**.

Produkten **2** und **3** führen, sind mit berechneten Dipolmomenten von 4.49 bzw. 5.57 D stark polar<sup>[9, 11]</sup> (MINDO-3<sup>[15]</sup>). Daher erwarteten wir, daß die hohe Acidität ( $H_0 = -6$  bis  $-8$ )<sup>[16]</sup> und vielleicht auch das intensive elektrische Feld an der Grenzfläche eines Montmorillonit-Minerals<sup>[17, 18]</sup> den Reaktionsweg **1**  $\rightarrow$  **3** begünstigen würden (Tabelle 1): In Gegenwart von Montmorillonit K10<sup>[1-3]</sup> erhöht sich der Anteil an **3** im Produktgemisch **2** + **3** um mehr als eine Größenordnung und nimmt weiter zu, wenn die Brønsted-Acidität an der Oberfläche durch die Lewis-sauren interstitiellen Kationen erhöht wird<sup>[1, 2]</sup>. Noch deutlicher begünstigt ein Kaolinit (ebenfalls ein Tonmineral mit stark saurer Oberfläche,  $H_0 = -3$  bis  $-6$ )<sup>[16]</sup> die *ipso*-Nitrierung: Die Ausbeute an **3** steigt auf 27% – eine drastische Erhöhung um den Faktor 25 im Vergleich zu homogenen Bedingungen!

Abbildung 1 zeigt, wie der Prozentsatz an **3** von der eingesetzten Menge Kaolinit abhängt: Eine solche Kurve, die

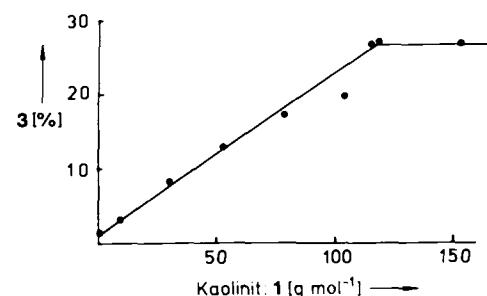


Abb. 1. Prozentsatz an gebildetem **3** in Abhängigkeit von der Menge an Kaolinit in g pro Menge an **1** in mol.

stark an eine Langmuir-Isotherme erinnert, spricht für eine einzige Art katalytischer Zentren. Selbst bei sehr vorsichtiger Schätzung beträgt die Zahl der katalytischen Cyclen mindestens 300<sup>[20]</sup>. Eine vermehrte Bildung von **3** wird nur bei Phyllosilikaten wie Montmorillonit K10 und Kaoliniten beobachtet. Bei genauer Anpassung der Menge des Nitrierungsmittels an die Menge des Aldehyd-Substrats wird die Umsetzung unter Berücksichtigung geringer Verluste in Form nitroser Gase nahezu quantitativ. Keine nennenswerte Umsetzung (Tabelle 1) erfolgt an der Oberfläche mikroporöser Feststoffe wie Aluminiumoxid oder Kieselgel.

Für diese Effekte scheint keine Intercalation notwendig zu sein<sup>[21]</sup>. Wahrscheinlich beruht die Zunahme der Nitrierung in *para*-Stellung um den Faktor 10 mit Montmorillonit und um den Faktor 25 mit Kaolinit darauf, daß die entstehende Kohlenmonoxid-Abgangsgruppe<sup>[11]</sup> im adsorbierten Zustand protoniert wird.

Ein eingegangen am 13. November 1989 [Z 3630]

CAS-Registry-Nummern:

1, 123-11-5; 2, 31680-08-7; 3, 100-17-4; Kaolinit, 1318-74-7.

- [1] P. Laszlo, *Science (Washington D.C.)* 235 (1987) 1473–1477.
- [2] P. Laszlo in P. Laszlo (Hrsg.): *Preparative Chemistry Using Supported Reagents*, Academic Press, San Diego 1987, S. 3.
- [3] A. Cornélis, P. Laszlo, *Aldrichimica Acta* 21 (1988) 97–103.
- [4] a) P. Costanzo, R. F. Giese, M. Lipsicas, *Clays Clay Miner.* 32 (1984) 419–428; b) M. Lipsicas, C. Straley, P. Costanzo, R. F. Giese, *J. Colloid Interface Sci.* 107 (1985) 221–230.
- [5] M. Lipsicas, R. Raythatha, R. F. Giese, P. Costanzo, *Clays Clay Miner.* 34 (1986) 635–644.
- [6] J. G. Thompson, C. Cuff, *Clays Clay Miner.* 33 (1985) 490–500.
- [7] M. Raupach, P. F. Barron, J. G. Thompson, *Clays Clay Miner.* 35 (1987) 208–219.
- [8] K. Schofield: *Aromatic Nitration*, Cambridge University Press, Cambridge 1980.
- [9] Die Aren-Nitrierung eines aktivierten Substrats wie **1** hat einen späten Übergangszustand mit Ähnlichkeit zum Wheland-Intermediate [8], eine Feststellung, die von kürzlich vorgeschlagenen SET-Mechanismen nicht widerlegt wurde [10].
- [10] a) C. L. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5516–5518; b) L. Eberson, F. Radner, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 53–59; c) M. J. Thompson, *Tetrahedron* 45 (1989) 191–202; d) J. F. Johnston, J. H. Ridd, J. P. B. Sandall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 244–246.
- [11] Der Anteil an **3** verändert sich nicht, wenn die Reaktion unter Stickstoff- oder Kohlenmonoxid-Überdruck (20 bar) ausgeführt wird; dies schließt den Verlust von Kohlenmonoxid im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus.
- [12] Acetanhydrid spielt für die Dehydratisierung sowohl des Minerals als auch des Nitrierungsmittels eine Rolle. Unter solchen Bedingungen [13] ist wahrscheinlich Acetylinitrat die nitrierende Species [14]. Darüber hinaus könnte Essigsäure als Base für ein extrem saures Proton dienen, der  $\text{pK}_a$ -Wert der konjugierten Säure beträgt in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.58.
- [13] J. B. Menke, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 44 (1925) 141–149.
- [14] M. A. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 5332–5333; A. Cornélis, L. Delaude, A. Gerstmann, P. Laszlo, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 5657–5660.
- [15] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1294–1301.

- [16] H. A. Benesi, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 5490–5494.  
 [17] Die Größe des elektrischen Feldes wurde nach dem Gesetz von *Gauß* in einer Entfernung von 6 Å von einer Mineralschicht mit einer für ein Smectit (Upton-Bentonit) passenden Ladungsdichte von  $6.8 \text{ e Å}^{-2}$  bestimmt. Das elektrische Feld an der Grenzfläche hat einen Grenzwert von  $1.6 \times 10^8 \text{ V m}^{-1}$  bei einer Dielektrizitätskonstante von 78.5 (Wasser) und von  $1.2 \times 10^{10} \text{ V m}^{-1}$  bei einer Dielektrizitätskonstante von 1. Der Energiegewinn für den polareren von zwei Übergangszuständen, die sich um 1 D in ihren Dipolmomenten unterscheiden, beträgt  $5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei einer lokalen Dielektrizitätskonstante von 5.  
 [18] Bertrán et al. zeigten kürzlich, daß starke elektrische Felder von ca.  $10^{10} \text{ V m}^{-1}$  eine Aktivierungsenergie-Barriere beseitigen können. Sie zeigten am Beispiel der Walden-Umkehr von  $\text{F}^\ominus + \text{CH}_3\text{F}$ , daß die Erhöhung des elektrischen Feldes allmählich die Barriere zerstört [19]. Nach einer heuristischen Interpretation folgen die vom Nucleophil abgegebenen Elektronen dem Feld, so daß das System vom Anfangs- zum Endzustand geprumpt wird.  
 [19] J. L. Andrés, A. Lledós, M. Duran, J. Bertrán, *Chem. Phys. Lett.* 153 (1988) 82–86.  
 [20] Source Clay Minerals Repository, Department of Geology, University of Missouri Columbia, Missouri 65201 (USA). BET-spezifische Oberfläche =  $8.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .  
 [21] Röntgendiffraktogramme des Kaolinit sind vor und nach der Reaktion identisch.

## Bis(*N,N*-diisopropylamino)trimethylsiloxyphosphoran: Ein vielseitiges Phosphit-übertragendes Reagens; Anwendung zur Synthese *P*-modifizierter Nucleotide \*\*

Von Wojciech Dąbkowski, Jan Michalski\* und Wang Qing  
 Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

1976 entwickelten Letsinger et al.<sup>[1]</sup> eine Methode zur Verknüpfung von Nucleosiden über Phosphitgruppen mit Phosphorochloriditen, die günstiger als ältere Methoden war. Eine weitere Verbesserung gelang Caruthers et al.<sup>[2]</sup> durch Verwendung von Phosphoramiditen. Seitdem sind zahlreiche modifizierte Letsinger-Reagentien vorgeschlagen worden<sup>[3]</sup>. Von diesen kommen aber lediglich solche, die einfache Alkoxygruppen am dreibindigen Phosphoratom tragen, zur Konstruktion von Intermediaten für die Synthese *P*-modifizierter Nucleotide durch Michaelis-Arbuzov-Reaktion in Frage<sup>[4]</sup>. Phosphit-übertragende Reagentien mit Siloxygruppen waren bisher kaum bekannt<sup>[5]</sup>.

Die Verbindung Bis(*N,N*-diethylamino)trimethylsiloxyphosphoran wurde schon 1976 von Alfonsov et al. charakterisiert und zur Silylierung von Ethanol verwendet<sup>[6]</sup>.



Im Gegensatz dazu konnten wir zeigen, daß Bis(*N,N*-diisopropylamino)trimethylsiloxyphosphoran **1** und andere *N,N*-Dialkylamino-Analoga in Gegenwart von 1*H*-Tetrazol Phosphitgruppen übertragen. Wegen des leichten Zugangs, der Stabilität und des recht hohen Phosphitübertragungspotentials ist das Phosphoran **1** zur Zeit das Reagens der Wahl.

[\*] Prof. Dr. J. Michalski, Dr. W. Dąbkowski, Wang Qing [+] Centre of Molecular and Macromolecular Studies

Polish Academy of Sciences

Sienkiewicza 112, PL-90-363 Łódź (Polen)

und

Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin

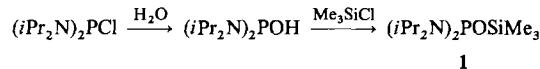
Abteilung Chemie

Hermann-Rein-Straße 3, D-3400 Göttingen

[+] Ständige Adresse: Chemical Research Institute, Beijing (Volksrepublik China)

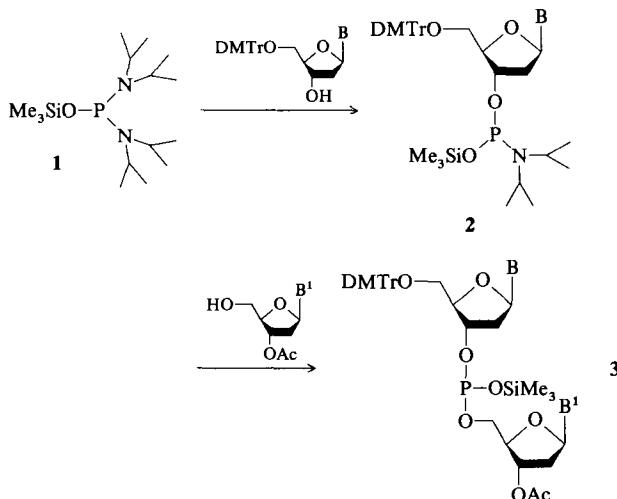
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Polnischen Akademie der Wissenschaften und der Max-Planck-Gesellschaft gefördert. Wir danken Prof. Friedrich Cramer für die Unterstützung dieser Arbeit und Dr. Dieter Gauss für die Durchsicht des Manuskripts.

Das Phosphoran **1** wurde fast quantitativ aus dem leicht zugänglichen Chlorbis(*N,N*-diisopropylamino)phosphoran<sup>[7]</sup> hergestellt (Schema 1). **1**, das unzersetzt im Vakuum destilliert werden kann, läßt sich bei Raumtemperatur lagern und ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen zur Phosphitübertragung verwenden.



Schema 1. Eintopsynthese von **1**.  $\text{H}_2\text{O}/\text{Et}_3\text{N}$  (1/1) in Ether, 2 h, 20°C;  $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{Et}_3\text{N}$  (1/1), 2 h, 20°C; Ausb. 90%. **1**,  $K_p = 100–102 \text{ °C}/0.01 \text{ Torr}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS int.):  $\delta = 0.3$  (s, 9H), 0.9 (d, 24H), 3.0–3.7 (m, 4H);  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = 108.23$ . DMTr = 4,4'-Dimethoxytrityl.

Die wichtigste Eigenschaft des Siloxyphosphans **1** ist seine Fähigkeit, unter den üblichen Bedingungen der Phosphittriestermethode selektive nucleophile Substitution am dreifach koordinierten Phosphor einzugehen, ohne daß sich die Siliciumfunktion verändert. **1** verhält sich bei der Phosphitübertragung auf Alkohole ähnlich wie die Alkoxy-Analoga. Auf diese Weise wurden mehrere 3',5'-Dinucleosidtrimethylsilylphosphite **3** in sehr guten Ausbeuten ohne Isolierung des Intermediats **2** hergestellt (Schema 2).



**3a**,  $B=B^1 = \text{Thy}$  [8a]; **3b**,  $B=B^1 = \text{Ade(bz)}$ ; **3c**,  $B=\text{Thy}$ ,  $B^1=\text{Ade(bz)}$ ; **3d**,  $B=\text{Ade(bz)}$ ,  $B^1=\text{Thy}$

Schema 2. Eintopsynthese von **3** (via **2**). Nucleosid mit freier 3'-Hydroxygruppe/Diisopropylammoniumtetrazolid (1/1), 15 min, 20°C,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; Nucleosid mit freier 5'-Hydroxygruppe/Diisopropylammoniumtetrazolid, 5 min, 20°C,  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Ausb. ( $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt) 95–97%.  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.):  $\delta = 117.6, 116.8$  (**3a**); 117.6, 116.0 (**3b**); 118.1, 117.5 (**3c**); 118.5, 118.0 (**3d**). – Das Mononucleosid **2** läßt sich quantitativ isolieren.

Einen anderen Zugang zu Trimethylsilylphosphiten des Typs **3** ermöglicht die Silylierung<sup>[8]</sup> von Phosphonaten mit P-H-Bindung<sup>[9]</sup>.

Die Ester **3** zeigen die charakteristischen chemischen Eigenschaften der Trimethylsilylphosphite<sup>[10]</sup>. In der Nucleotidchemie sind die Ester **3** unter anderem wegen ihrer Selektivität und Effizienz bei Michaelis-Arbuzov-Reaktionen von Bedeutung. Ein Beispiel ist die Eintopsynthese der biologisch interessanten Methylphosphonate vom Typ **4**<sup>[11]</sup> (Schema 3) und Phosphorofluoridate<sup>[12]</sup>. Die chemischen