

*Umsetzung mit CO im Einschlußrohr:* 0.3217 g (0.541 mMol)  $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$  werden mit sauerstofffreiem CO, das nach der Methode von H. BEHRENS und E. EISENMANN<sup>6)</sup> gewonnen wird, in der früher beschriebenen Weise<sup>2)</sup> bei 150° im Einschlußrohr umgesetzt. Nach 20 Tagen: 0.2350 g (1.07 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , entspr. 1.98 Mol  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ /Mol  $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$  (theoret. 2.00 Mole  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ).

*Umsetzung mit  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$ :* Mit einer konzentrierten wäßr. Lösung von  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{J}$  wird aus einer gesättigten Lösung von  $\text{Na}_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$  dunkelgrünes, kristallisiertes  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$  gefällt, das mit sehr wenig Wasser und viel Äthanol und Äther gewaschen und i. Hochvak. bei 70° getrocknet wird.

$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{Cr}_3(\text{CO})_{14}]$  (696.5) Ber. C 37.94 H 3.47 Cr 22.40 N 4.02  
Gef. C 38.31 H 3.45 Cr 22.49 N 3.99

#### B. Darstellung von $\text{Na}_2[\text{Mo}_3(\text{CO})_{14}]$

Die Darstellung erfolgt in der gleichen Weise, wie unter A. beschrieben; die Reaktion ist allerdings wesentlich schneller beendet als bei der analogen Chromverbindung.

$\text{Na}_2[\text{Mo}_3(\text{CO})_{14}]$  (726.0) Ber. C 23.16 Mo 39.65 Na 6.33 Gef. C 23.15 Mo 39.97 Na 6.36

Die Verbindung ist in Wasser, Tetrahydrofuran und Dioxan mit violett-schwarzer Farbe löslich. An der Luft erfolgt alsbaldige Oxydation, wobei sich u. a. auch  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  bildet.

<sup>6)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **278**, 155 [1955].

## FRIEDRICH CRAMER und ROLF WITTMANN

Zur Chemie der energiereichen Phosphate, IX<sup>1)</sup>

### Die Reaktionen von Triestern der Pyrophosphorsäure

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg\*)

(Eingegangen am 8. Juli 1960)

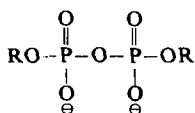
Tribenzylpyrophosphat (III,  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$ ) ist ein Veresterungsreagenz und reagiert mit Alkoholen, Aminen und Säuren ausschließlich in der Weise, daß die Monoesterhälfte des Moleküls übertragen wird, es entstehen also Derivate des *Mono*-benzylphosphats.

Adenosin-di- und -triphosphat werden bekanntlich in enzymatischen Reaktionen zur Übertragung der Phosphorsäure, d. h. zur Phosphorylierung verwendet. Andererseits ist jedoch die Pyrophosphat-Bindung im Adenosin-di- bzw. -triphosphat wie auch im anorganischen Pyrophosphat oder in symmetrisch substituierten Diestern der Pyrophosphorsäure (I) gegenüber nichtenzymatischen Hydrolysereaktionen sehr stabil; erst die geeigneten Enzyme können die Anhydridbindung so aktivieren, daß

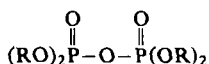
\*) Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: F. CRAMER und M. WINTER, Chem. Ber. **92**, 2761 [1959].

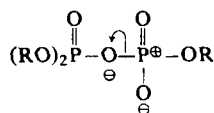
der Anhydridcharakter in Erscheinung tritt und der Phosphatrest übertragbar wird. Tetraester der Pyrophosphorsäure (II) verhalten sich dagegen auch hinsichtlich ihrer chemischen Reaktivität wie echte Anhydride, sie werden rasch hydrolysiert, sind Veresterungsreagenzien und allgemein anwendbare Phosphorylierungsmittel<sup>2)</sup>. Offen war bisher noch die Frage, wie sich Triester der Pyrophosphorsäure verhalten. Diese Ester waren bisher — abgesehen von zwei Beispielen<sup>3-6)</sup> — nicht bekannt, ihr Verhalten ist noch nicht näher untersucht worden. In dieser Mitteilung wird gezeigt, daß sich die Reaktionen des Natrium-tribenzylpyrophosphats (III, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>) stets und ausschließlich im Sinne des in III eingezeichneten Reaktionspfeiles erklären lassen<sup>7)</sup>; in der folgenden Mitteilung<sup>8)</sup> soll dargelegt werden, daß sich diese Beobachtung zu einer allgemeinen Methode der Synthese von unsymmetrischen Pyrophosphaten, Phosphorsäureestern und -amiden ausbauen läßt, die eine Polynucleotidsynthese<sup>9)</sup> ermöglicht.



I stabil



II reaktionsfähig



III

### 1. THEORETISCHE BETRACHTUNGEN

Tetraester der Pyrophosphorsäure sind typische, sehr reaktionsfähige Anhydride, deren Reaktionsfähigkeit von der Natur der Estergruppen abhängt. So zersetzt sich das Tetraphenyl-pyrophosphat an der Luft und phosphoryliert Alkohole ohne Basenzusatz<sup>10)</sup>. Tribenzyl-pyrophosphat kann dagegen in wäßrig-alkalischem Medium dargestellt werden<sup>11)</sup>. Gemischte Tetraester wie z. B. P<sup>1</sup>-Diphenyl-P<sup>2</sup>-dibenzyl-pyrophosphat spalten mit Aminen in der Weise auf, daß das Ammoniumsalz der stärkeren Säure, also des Phosphorsäure-diphenylesters, und das Amid der schwächeren Säure, also des Phosphorsäure-dibenzylester-amid entstehen<sup>12)</sup>. Besonders kompliziert sind die Verhältnisse in Gegenwart von Metallionen<sup>5)</sup>.

Bei den *Triestern* der Pyrophosphorsäure kann die Richtung der Spaltung der Anhydridbindung nicht ohne weiteres vorausgesagt werden, da der Angriff eines nucleophilen Reagenzes X<sup>⊖</sup> sowohl an P<sub>A</sub> wie an P<sub>B</sub> möglich ist (s. S. 324).

2) A. R. TODD, Angew. Chem. **70**, 527 [1958].

3) L. ZERVAS und I. DILARIS, Chem. Ber. **89**, 926 [1956].

4) R. CREMLYN, G. KENNER und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1958**, 528.

5) F. WESTHEIMER, J. chem. Soc. [London] **1957**, Spez. Publ. Nr. 8.

6) D. M. BROWN und N. K. HAMER, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1155.

7) Diplomarb. R. WITTMANN, Univ. Heidelberg 1958; vgl. auch F. CRAMER, Angew. Chem. **72**, 236 [1960].

8) F. CRAMER und R. WITTMANN, Chem. Ber. **94**, 328 [1961], nachstehend.

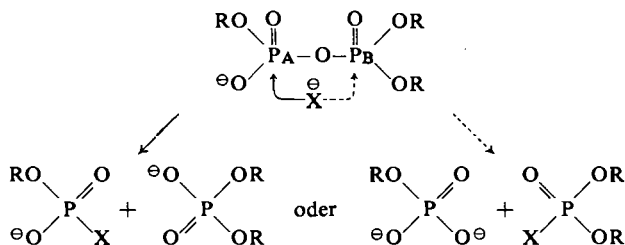
9) F. CRAMER und R. WITTMANN, Angew. Chem. **72**, 628 [1960].

10) W. E. HARVEY, J. MICHALSKI und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2271.

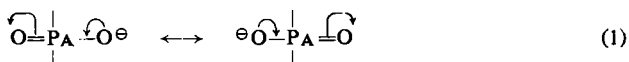
11) F. R. ATHERTON und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1947**, 674.

12) N. S. CORBY, G. W. KENNER und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1234.

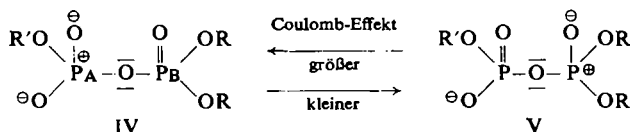
Durch die Resonanz der Sauerstoffe in Gl. (1) könnte ein nucleophiler Angriff an  $P_A$  wegen des geringeren elektrophilen Charakters von  $P_A$  erschwert sein. Deutlich



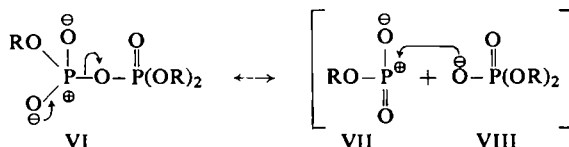
wird diese Annahme bei den *symm. Diestern* (I), die gegenüber Hydrolyse völlig stabil sind.



Die  $\text{P}=\text{O}$ -Bindung des  $P_B$  dürfte weitgehend semipolaren Charakter besitzen, wenn man die Ergebnisse der Untersuchungen von A. J. VOGEL<sup>13)</sup> an den Triestern der Phosphorsäure auf diese Molekülhälfte überträgt. Daß der Angriff, wie unsere Versuche bestätigen, doch an  $P_A$  erfolgt, dürfte auf einem inneren Coulomb-Effekt, ausgelöst durch die beiden negativen Ladungen der Sauerstoffe an  $P_A$ , sowie einem induktiven Effekt durch die Positivierung von  $P_B$  beruhen, wodurch die  $\text{P}_A-\text{O}-\text{P}_B$ -Bindung zwischen  $P_A$  und O gelockert wird und aufspaltet (vgl. Formel IV und V). Auch die Katalyse der Spaltungsreaktionen durch  $\text{Ca}^{2+}$ - oder  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen spricht für einen derartigen Mechanismus: Im Metallkomplex dürften die  $\text{P}=\text{O}$ -Bindungen völlig aufgerichtet sein, wodurch von der  $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ -Bindung Elektronen abgezogen werden und diese gelockert ist.



Man kann also für einen Triester IV eine „non-bond resonance“ der Art schreiben, daß ein phosphorylierendes Metaphosphat (VII) vorgebildet ist.



Nach A. R. TODD<sup>14)</sup> ist bei Reaktionen von Phosphorsäure-anhydriden weniger der positive Charakter eines der beiden P-Atome oder die Nucleophilie des Reagenzes (da die  $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe keine additiven Eigenschaften habe<sup>14)</sup>) maßgebend, sondern vielmehr die Tatsache, daß ein stabiles Anion — in unserem Falle VIII — ausgestoßen werden kann. Einen weiteren Hinweis darauf, daß das Molekül aus der „Meta-

<sup>13)</sup> J. chem. Soc. [London] **1948**, 1833.

<sup>14)</sup> Proc. nat. Acad. Sci. USA **45**, 1389 [1959].

phosphat“-Resonanzform heraus reagiert, entnehmen wir aus der experimentellen Beobachtung, daß neutrale und anionische nucleophile Reagenzien, d.h. Alkohole oder Amine und Phosphat- oder Carboxylationen sich in gleicher Weise ausschließlich mit der Monoesterhälfte, also der linken Hälfte von VI vereinen, obwohl diese negativ geladene Seite des Moleküls die Anionen abstoßen sollte.

## 2. REAKTIONEN VON TRIBENZYLPIROPHOSPHAT

In wäßriger Lösung wird Natrium-tribenzylpyrophosphat in neutralem, saurem und alkalischem Medium rasch gespalten. Im Chromatogramm zeigen sich neben den Hauptprodukten Mono- und Dibenzylphosphat wechselnde Mengen von symm. Dibenzylpyrophosphat, die durch Acidolyse von III mit Monobenzylphosphat entstanden sind.

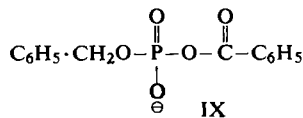
Die Aminolyse des Triesters kann in Benzol, Dimethylformamid, Pyridin oder Wasser durchgeführt werden und verläuft nahezu quantitativ zum Phosphorsäuremonobenzylester-amid. Chromatographisch sind keine anderen Verbindungen nachzuweisen. Für die nicht ganz einfache Aufarbeitung und Trennung der Substanzen nützt man am besten die verschiedenen Löslichkeiten der freien Säuren aus, wobei man tiefe Temperaturen einhalten muß, da Phosphorsäuremonoester-amide leicht der sauren Hydrolyse unterliegen. Die Spaltung der Triester mit Alkoholen erfolgt wesentlich langsamer als die Aminolyse, die Ausbeuten an Phosphorsäurealkylestermonobenzylestern liegen um 80 %. Zweckmäßig arbeitet man bei Raumtemperatur in Dimethylformamid.

Werden Triester mit einem anderen Phosphorsäuremonoester gespalten, so können die asymmetrischen Diester erhalten werden.



Der gemischte P<sup>1</sup>-*p*-Chlorphenyl-P<sup>2</sup>-benzyl-ester wird als schwerlösliches Biscyclohexylammoniumsalz ausgefällt, dieses durch einen sauren Austauscher Amberlite IR 120 zerlegt, nochmals gefällt und aus heißem Methanol durch Zusatz von Aceton gereinigt. Bei all diesen Operationen konnte keine Disproportionierung oder Austauschreaktion<sup>15)</sup> festgestellt werden.

Mit dem Triäthylammoniumsalz der Benzoesäure und Natrium-tribenzylpyrophosphat erhält man in 35-proz. Ausbeute das Phosphorsäuremonobenzylester-benzoesäure-anhydrid IX, welches sich durch Kolorimetrieren der mit Hydroxylamin gebildeten Benzhydroxamsäure bestimmen läßt<sup>16)</sup>. Mit Anilin liefert IX Benzanilid.



Diese Arbeit wurde von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, der ROCKEFELLER-STIFTUNG, New York, und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf, unterstützt.

<sup>15)</sup> Vgl. dagegen M. WINTER, Dissertat. Univ. Heidelberg 1958 und l.c.<sup>1)</sup>.

<sup>16)</sup> F. LIPMANN und L. C. TUTTLE, J. biol. Chemistry **159**, 21 [1945].

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Natrium-tribenzylpyrophosphat*: Das Natriumsalz wurde nach der Vorschrift von L. ZERVAS und I. DILARIS<sup>3)</sup> hergestellt. Der dort angegebene Schmelzpunkt von 226° kann nicht richtig sein. Die Substanz zeigt folgendes Schmelzverhalten: Zusammensintern zwischen 150–160°, Schmelzen bei 192–194°, Zersetzung bei 220–226°.

Unsere Substanz konnte mit unverändertem Schmelzpunkt aus Acetonitril umkristallisiert werden. Die von ZERVAS und DILARIS vermutete Verunreinigung durch symm. Dinatriumdibenzylpyrophosphat konnte von uns im Chromatogramm nie nachgewiesen werden.

$\text{NaC}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{P}_2$  (470.3) Ber. C 53.62 H 4.51 P 13.17 Gef. C 53.71 H 4.81 P 13.35

Durch Ansäuern der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit *n* HCl wurde die freie Tribenzylpyrophosphorsäure mit dem richtigen Schmelzpunkt von 65–67° erhalten.

2. *Reaktion von Tribenzylpyrophosphat mit Aminen und Alkoholen*

a) *Phosphorsäure-monobenzylester-cyclohexylamid*: 0.470 g (1 mMol) *Natrium-tribenzylpyrophosphat* wurden mit 0.297 g (3 mMol) *Cyclohexylamin* in einem Gemisch von 2 ccm absol. Dimethylformamid und 2 ccm absol. Pyridin durch Schütteln in Lösung gebracht. Die klare Lösung begann nach 2 Stdn. bei Raumtemperatur zu kristallisieren. Nach 12 Stdn. wurde der Kristallbrei mit verd. Natronlauge und wenig Wasser in Lösung gebracht, die Lösung mit Äther zweimal ausgeschüttelt und in der Eiskälte mit 3 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> langsam angesäuert. Mit der Zugabe von weiterer Säure wurde stets solange gewartet, bis die anfängliche Trübung auskristallisierte.

Das zuerst ausgefallene *Phosphorsäure-monobenzylester-cyclohexylamid* wurde abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gut gewaschen. Umkristallisieren aus Essigester. Ausb. 0.220 g (81.7% d. Th.). Schmp. 98–100°<sup>17)</sup>.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{P}$  (269.3) Ber. P 11.50 Gef. P 11.64

Durch weiteres Ansäuern des Filtrates und Waschwassers wurde der Phosphorsäure-dibenzylester (83% d. Th.) erhalten.

b) *Phosphorsäure-monobenzylester-benzylamid*: 0.470 g (1 mMol) *Natrium-tribenzylpyrophosphat* wurden mit 0.321 g (3 mMol) *Benzylamin* in 2 ccm absol. Dimethylformamid und 2 ccm absol. Pyridin bei Raumtemperatur gelöst. Aufarbeitung wie bei 2. a). Die fraktionierte Fällung mußte sehr sorgfältig vorgenommen werden, da die Benzylverbindung in Wasser leichter löslich ist als das Cyclohexylderivat. Ausb. 0.251 g (87.7% d. Th.). Schmp. 98–100°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{P}$  (277.3) Ber. N 5.05 P 11.17 Gef. N 4.79 P 10.90

c) *Phosphorsäure-monobenzylester-p-phenetidid*: 0.470 g (1 mMol) *Natrium-tribenzylpyrophosphat* wurden mit 0.480 g (3.5 mMol) *p-Phenetidin* (frisch dest. bei 134°/17 Torr) in 2 ccm absol. Pyridin und 2 ccm absol. Dimethylformamid gelöst. Die schwach gelbe Lösung blieb 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Aufarbeitung wie unter a). Bei der fraktionierten Fällung wurde das *p*-Phenetidid als farbloser, feinkörniger Niederschlag erhalten, welcher in Wasser schwerlöslich war. Aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert, Ausb. 0.204 g (66.4% d. Th.). Schmp. 101–103°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{P}$  (307.2) Ber. C 58.63 H 5.91 N 4.56 P 10.08

Gef. C 58.52 H 6.04 N 4.50 P 10.12

Das *Phosphorsäure-monobenzylester-p-phenetidid* war sowohl aus Benzol/Cyclohexan mit dem Schmp. 100–101°, als auch aus Essigester (nicht sehr gut) mit dem Schmp. 101–103°,

<sup>17)</sup> V. M. CLARK und A. R. TODD, J. chem. Soc. [London] 1957, 1498.

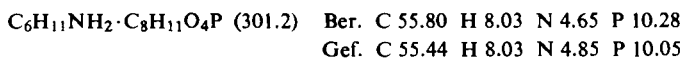
sowie durch Lösen in wenig Methanol und Ausfällen durch Zugabe von Wasser mit dem Schmp. 102–104° zu erhalten.

In analoger Weise wurden einige andere Amine umgesetzt, die Ansätze jedoch nicht aufgearbeitet, sondern chromatographisch verfolgt (s. *R<sub>F</sub>*-Wert-Tabelle).

d) *Phosphorsäure-methylester-benzylester*: 0.470 g (1 mMol) *Natrium-tribenzylpyrophosphat* wurden in 5 ccm absol. *Methanol* und 2 ccm absol. Pyridin unter Zusatz von 0.003 g Magnesiumperchlorat gelöst. Nach 48 stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde mit verd. Natronlauge aufgenommen und mit Äther mehrmals gut ausgeschüttelt. Die Ätherfraktionen konnten verworfen werden, nachdem sie sich im Chromatogramm frei von Phosphorverbindungen erwiesen.

Die Wasserphase wurde in der Eiskälte mit überschüss. 3 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und der ausgefällte Phosphorsäure-dibenzylester abgesaugt. Zur quantitativen Entfernung des Phosphorsäure-dibenzylesters wurde nun das Filtrat mit 3 × 15 ccm Chloroform ausgeschüttelt, wobei die Hauptmenge des Methylesters in der Wasserphase blieb. Das Chloroform wurde abgezogen und das zurückgebliebene Öl mit 5 ccm verd. Natronlauge aufgenommen. Durch nochmaliges Ansäuern in der Eiskälte mit 3 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden die letzten Spuren Phosphorsäure-dibenzylester entfernt.

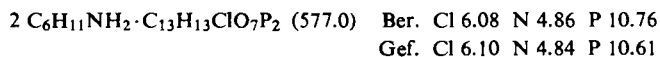
Die vereinigten Wasserphasen wurden nun mit 10 × 15 ccm Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform abgezogen und das zurückgebliebene, leicht gelbliche Öl in wenig Benzol aufgenommen, die benzolische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nun wurde ein Überschuß an *Cyclohexylamin* und etwas Cyclohexan zugegeben und die Lösung im Eisschrank zur Kristallisation gebracht. Der Niederschlag von feinen, farblosen Nadeln wurde abgesaugt und mit Cyclohexan gewaschen. Ausb. 0.213 g (70.7% d. Th.) *Cyclohexylammoniumsalz des Phosphorsäure-methylester-benzylesters*. Umkristallisation aus Cyclohexan oder aus Benzol/Cyclohexan. Schmp. 103–105°.



In analoger Weise wurden einige andere Alkohole umgesetzt, die Ansätze jedoch nicht aufgearbeitet, sondern nur chromatographisch verfolgt (s. *R<sub>F</sub>*-Wert-Tabelle).

### 3. *Acidolyse von Tribenzylpyrophosphat*

a) *P<sup>1</sup>-p-Chlorphenyl-P<sup>2</sup>-benzyl-pyrophosphat*: 0.470 g (1 mMol) *Natrium-tribenzylpyrophosphat* wurden mit 0.416 g (2 mMol) *Phosphorsäure-p-chlorphenylester* in 5 ccm absol. Dimethylformamid und 5 ccm absol. Pyridin gelöst. Nach 4 Stdn. bei 40° wurde mit 30 ccm Wasser aufgenommen, mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt und nach Zugabe von 2 ccm *Cyclohexylamin* bei 0° kristallisiert. Der kristalline Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser und Aceton gut gewaschen und über eine Amberlite IR 120-Säule gegeben. Das schwerlösliche Salz konnte durch Verrühren mit dem Austauscher gut aufgelöst werden. Die Säure tropfte in eine wäßrige Lösung von Cyclohexylamin und fiel sofort wieder als *Cyclohexylammoniumsalz* aus. Dieses wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Lösen in heißem Methanol und Filtrieren wurde es wieder mit Aceton ausgefällt. Ausb. 0.420 g (73% d. Th.). Schmp. 238–240°.



b) *Monobenzylpyrophosphat*: Zu 0.470 g (1 mMol) *Natrium-tribenzylpyrophosphat* wurde eine Lösung von 0.196 g (2 mMol) wasserfreier Orthophosphorsäure und 0.404 g (4 mMol) Triäthylamin in 10 ccm absol. Pyridin gegeben. Nach 12 Stdn. bei 40° wurde mit wenig Wasser, Cyclohexylamin und mit reichlich Aceton versetzt. Die zuletzt ausgefallene Fraktion wurde

chromatographiert. Sie enthielt neben anorganischem Phosphat, im Gemisch A (absteigend) ein UV-absorbierendes Pyrophosphat mit dem  $R_F$ -Wert 0.03 und im Gemisch B (aufsteigend) mit dem  $R_F$ -Wert 0.43. Diese Werte dürften mit Sicherheit nur einem *Monobenzylpyrophosphat* entsprechen. Eine Trennung von dem anorganischen Phosphat wurde nicht erreicht.

#### 4. Zusammenstellung der $R_F$ -Werte

Gemisch A: Isopropylalkohol/konz. Ammoniak/Wasser (8:1:1); absteigend.

Gemisch B: n-Propanol/konz. Ammoniak/Wasser (6:3:1); aufsteigend.

Substanz	Gemisch A	Gemisch B
Anorganisches Phosphat	0.00	0.12
Monobenzylphosphat	0.08	0.51
Dibenzylphosphat	0.67	0.90
Tribenzylphosphat	0.91	0.89
Phosphorsäure-methylester-benzylester	0.55	
Phosphorsäure-monobenzylester-cyclohexylamid	0.69	
Phosphorsäure-monobenzylester-benzylamid	0.59	
Phosphorsäure-monobenzylester-anilid	0.62	
Phosphorsäure-monobenzylester- <i>p</i> -phenetidid	0.61	
Phosphorsäure-monobenzylester-amid	0.35	
<i>symm.</i> P <sup>1</sup> , P <sup>2</sup> -Dibenzyl-pyrophosphat-bis-cyclohexylammoniumsalz	0.40	
<i>asymm.</i> P <sup>1</sup> - <i>p</i> -Chlorphenyl-P <sup>2</sup> -benzyl-pyrophosphat-bis-cyclohexylammoniumsalz	0.47	
Monobenzylpyrophosphat	0.03	0.41
Natrium-tribenzylpyrophosphat	0.36—0.73	

## FRIEDRICH CRAMER und ROLF WITTMANN

Zur Chemie der energiereichen Phosphate, X<sup>1)</sup>

### Die Darstellung von Triestern der Pyrophosphorsäure und ihre Verwendung zur Synthese von Nucleotid-Derivaten

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg  
und dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 8. Juli 1960)

Triester der Pyrophosphorsäure vom Typ III mit beliebigem R können aus dem Enolphosphat des Malonesters IV und Phosphorsäure erhalten werden; sie reagieren unter Übertragung der Monoesterhälfte des Moleküls mit Aminen, Alkoholen und Säureanionen. — Das Umsetzungsprodukt VI aus Adenosin-5'-phosphorsäure verhält sich wie ein „aktiviertes ADP“ und überträgt den Nucleotidrest auf Basen, Alkohole und Säuren.

In der vorigen Mitteilung<sup>1)</sup> zeigten wir, daß Triester der Pyrophosphorsäure ausschließlich die Monoesterhälfte des Moleküls übertragen. Somit würde sich die Möglich-

<sup>1)</sup> IX. Mitteil.: F. CRAMER und R. WITTMANN, Chem. Ber. **94**, 322 [1961], vorstehend.