

Die Eigenschaften des 1,2,5-Selenadiazols sind in der Tabelle denen des 1,2,5-Oxadiazols (Furazans)^[6] und des 1,2,5-Thiadiazols^[3,7] gegenübergestellt. Die Daten lassen erkennen, daß das 1,2,5-Selenadiazol wie das 1,2,5-Thiadiazol und das Selenophen ein thermisch beständiges, aromatisches Ringsystem ist.

	1,2,5-Oxadiazol [6]	1,2,5-Thiadiazol [7]	1,2,5-Selenadiazol
Kp (°C)	98	94	138
Fp (°C)	−28	−50,1	20,5–21
d (g/ml)	1,168 (20 °C)	1,268 (25 °C)	2,10 (24 °C)
n _D	1,4077 (20 °C)	1,5150 (25 °C)	1,6158 (24 °C)
λ _{max} (mμ) [Lösungsm.]	nur Endabsorption [H ₂ O]	253 7800 [CH ₃ OH]	285 6300 [CH ₃ OH]
NMR in CCl ₄	1,34	1,24 [6]	0,72
J _{13C–H} (Hz)	199	192 [6]	188
Massenspektrum, Hauptfragmente	HCNO ⁺ , HCN ⁺ C ₂ H ₂ N ⁺ , NO ⁺	HCNS ⁺ , HCN ⁺ , S ⁺ [5]	HCNSE ⁺ , HCN ⁺ Se ⁺

Eingegangen am 6. Februar 1967 [Z 450]

[*] Dr. L. M. Weinstock, P. Davis, Dr. D. M. Mulvey und J. C. Schaeffer
Merck Sharp and Dohme, Research Laboratories
Rahway, New Jersey 07065 (USA)

[1] D. Shew, Ph. D. Thesis, Indiana University, 1959; Dissertation Abstr. 20, 1593 (1959).

[2] Y. E. Shealy, J. D. Clayton, G. J. Dixon, E. A. Dulmage, R. F. Pittillo u. D. E. Hunt, Biochem. Pharmacol. 15, 1610 (1966).

[3] L. M. Weinstock, P. Davis, B. Handelsman u. R. Tull, Tetrahedron Letters 1966, 1263.

[4] s = schwach, m = mittel, st = stark.

[5] F. H. Marquardt, Ph. D. Thesis, Indiana University, 1960; Dissertation Abstr. 21, 3272 (1961).

[6] R. A. Olofson u. J. S. Michelman, J. org. Chemistry 30, 1854 (1965).

[7] L. M. Weinstock, Ph. D. Thesis, Indiana University, 1958; Dissertation Abstr. 19, 3136 (1959).

Darstellung von Tetrachlorodicyanophosphaten und zur Existenz von Tetrachlorodifluorophosphaten

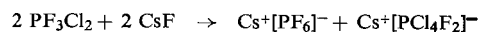
Von H. W. Roesky^[*]

Obwohl das Hexachlorophosphat-Ion, [PCl₆][−], und das Hexafluorophosphat-Ion, [PF₆][−], seit langem bekannt sind, gelang es bisher nicht, gemischte Hexahalogen- oder Hexapseudohalogen-Ionen des Phosphors herzustellen.

Zur Synthese des Tetrachlorodicyanophosphat-Ions [PCl₄(CN)₂][−] wurde Phosphorpentachlorid mit Kaliumcyanid (Molverhältnis 1:5) in wasserfreiem Acetonitril umgesetzt. Bei kräftigem Rühren läuft die Reaktion unter Selbsterwärmung ab. Danach erhitzt man das Gemisch 30 min auf 40–50 °C. Anschließend wird filtriert und zum Filtrat eine 1-proz. wäßrige Tetrabutylammoniumchlorid-Lösung im Überschuß zugegeben. Der entstehende Niederschlag wird aus Aceton / Wasser umgefällt. 2 g PCl₅ ergeben 0,6 g (CH₃CH₂CH₂CH₂)₄N⁺[PCl₄(CN)₂][−] vom Fp = 142 °C. Unter gleichen Bedingungen erhält man mit Tetrapropylammoniumchlorid (CH₃CH₂CH₂)₄N⁺[PCl₄(CN)₂][−] vom Fp = 157 °C. Die Verbindungen sind weiß und fest und geben im feuchten Zustand langsam HCN ab. Im IR-Spektrum treten zwischen 700 und 420 cm^{−1} die für [PCl₄(CN)₂][−] zu erwartenden Absorptionsbanden auf. Sie sind Schwingungen ν(P–C), ν(P–Cl) und δ(PCN) zuzuordnen. Eine eindeutige Zuordnung und die Bestimmung der Struktur ist erst nach der Messung des Ramanspektrums möglich. Im Fall der Symmetrie D_{4h} würde dann das Alternativverbot gelten.

Versuchsweise Zuordnung: ν(PCN): 655(st); ν(PCI): 480(sst); δ(PCN): 435 (sst) cm^{−1}. Eindeutig ist die Zuordnung von ν(CN) bei 2200 cm^{−1} (s) [1].

Phosphortrifluoridchlorid, PF₃Cl₂^[2], reagiert in trockenem Acetonitril bei Raumtemperatur mit CsF:



Es gelang nicht, das Cäsiumhexafluorophosphat vollständig vom Cäsiumtetrachlorodifluorophosphat abzutrennen^[3]. Das Tetrachlorodifluorophosphat ist außerordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit und zersetzt das Acetonitril unter Braunfärbung. Versuchsweise Zuordnung der IR-Banden: ν(P–F): 760; ν(P–Cl): 455 cm^{−1}.

Eingegangen am 9. Februar 1967 [Z 446]

[*] Dr. H. W. Roesky
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] st = stark, sst = sehr stark, s = schwach.

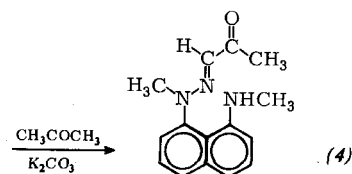
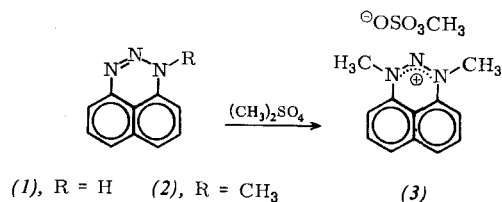
[2] W. Kwasnik, in G. Brauer: Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, 2. Auflage. F. Enke Verlag, Stuttgart 1960, 1. Band, S. 182.

[3] Das in Acetonitril schwer lösliche Hexafluorophosphat wird abfiltriert. Das Filtrat zersetzt sich in geringem Maße unter erneuter Bildung des Hexafluorophosphates.

Neuartige Ringöffnung eines 1H-1,3-Dimethylnaphtho[1,8-de]-1,2,3-triazinium-Salzes

Von H. Beecken^[*]

Führt man die Methylierung von 1H-Naphtho[1,8-de]-1,2,3-triazin (1) mit Dimethylsulfat nicht in alkoholischem Alkali^[1], sondern in Aceton/Kaliumcarbonat^[2] durch, so findet man neben den beiden bekannten Methylderivaten – dem orange (2) und dem blauen 2-Methyl-Isomeren – in Abhängigkeit vom Methylierungsmittel-Überschuß und von der Reaktionsdauer größere Mengen des 1H-1,3-Dimethylnaphtho[1,8-de]-1,2,3-triazinium-methylsulfats (3) und einer blaßgelben Verbindung (4).



Die Reaktionsprodukte zeigen bei Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G (Laufmittel: Benzol/Essigester 14:1 v/v) die R_F-Werte: 0,01 (3); 0,30 (4); 0,45 (2); 0,56 (blaues Isomeres).

Zur Darstellung von (4) geht man besser von reinem (3) aus, das in 96,5-proz. Ausbeute aus (2) und Dimethylsulfat in siedendem Benzol erhalten wird^[2].

(3): Braunviolette Kristalle, Fp = 263–265 °C (aus Acetonitril, Zers.); λ_{max} (in Methanol) = 503, 332, 318, 306, 227 mμ mit log ε = 3,13, 3,86, 3,85, 3,77, 4,89. Die Konstitution von (3) folgt aus der bathochromen Verschiebung der längstwelligen Bande gegenüber (2) [(2) zeigt in Methanol λ_{max} = 454, 337, 276, 230 mμ mit log ε = 2,99, 4,07, 3,59, 4,63; (1) absorbiert in methanolischer Salzsäure bei λ_{max} = 505, 332,

318, 305 (Sch.), 224 m μ mit log ϵ = 2,99, 3,83, 3,79, –, 4,79], ferner aus der Tatsache, daß sich aus dem blauen 2-Methyl-Isomeren unter gleichen Bedingungen mit Dimethylsulfat kein Quartärsalz bildet, sowie aus Untersuchungen^[3] der Quartärsalz-Bildung am Naphtho[1,2-*d*]triazol-System.

Das Hydrazon (4), blaßgelbe Prismen, Fp = 111 °C (aus Benzol/Petroläther), erhält man neben (2) aus (3) durch Kochen in Aceton bei Anwesenheit wasserfreien Kaliumcarbonats. Man trennt (4) von (2) durch Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivität II, neutral, Elutionsmittel: Petroläther/Benzol 1:1,3 v/v) als langsamer wandernde Zone. Die Struktur von (4) ergibt sich aus der Elementaranalyse, dem UV-Spektrum [λ_{\max} (in Methanol) = 343, 296, 253, 228, 208 m μ mit log ϵ = 4,05, 4,28, 4,30, 4,33, 4,63], dem IR-Spektrum [in KBr: $\nu_{\text{N-H}}$ = 3460 cm⁻¹, $\nu_{\text{C=O}}$ = 1678 cm⁻¹, $\nu_{\text{C=N}}$ = 1660 cm⁻¹] und aus dem Massenspektrum [m/e = 255 (ber. Mol.gew. 255,3), 240 (schwach), 212 (mittel), 199/197 (mittel), 185 (stärkster Peak; entspricht einer Fragmentierung an der N–N-Bindung)]. Die Konstitution von (4) wird durch das NMR-Spektrum bestätigt.

Die Entstehung von (4) aus (3) ließe sich auf zwei Weisen durch Angriff eines Hydroxid-Ions deuten: 1. am N-Atom Nr. 2 des Kations von (3); die resultierende N-Hydroxy-Verbindung spaltet zum Nitrosamin auf, das mit Aceton zum Hydrazon (4) kondensiert. 2. Hydroxid-Ionen erzeugen Aceton-Anionen, die ihrerseits am N-Atom Nr. 2 gebunden werden; das Zwischenprodukt stabilisiert sich durch Ringöffnung, unter Entstehen einer konjugierten C=N-Doppelbindung und unter Protonenverschiebung.

Eingegangen am 11. Januar 1967, ergänzt am 10. Februar 1967 [Z 441]

[*] Dr. H. Beecken
jetzt: Farbenfabriken Bayer A.G.
509 Leverkusen-Bayerwerk

[1] M. J. Perkins, J. chem. Soc. (London) 1964, 3005.

[2] P. Tavs, H. Sieper u. H. Beecken, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

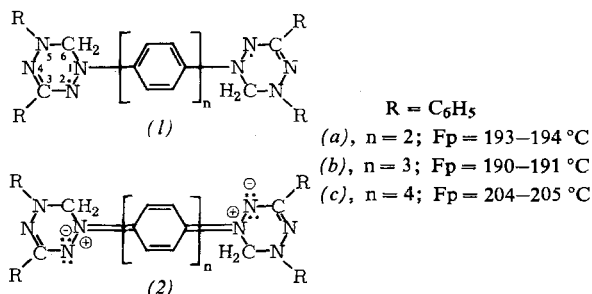
[3] F. Krollpfeiffer, A. Rosenberg u. C. Mühlhausen, Liebigs Ann. Chem. 515, 113 (1935).

Durch aromatische Systeme

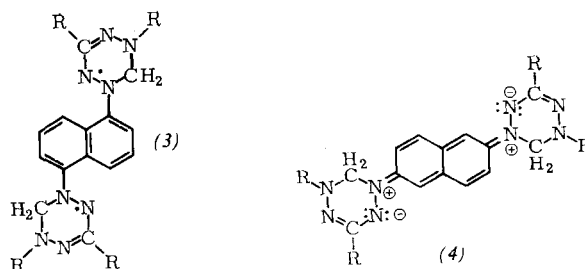
N¹,N^{1'}-verknüpfte Bisverdazyle^[1]

Von F. A. Neugebauer, H. Trischmann und M. Jenne^[*]

Während das Bisverdazyl (1a) in Lösung und im Festzustand mit der „elektronenisomeren“, diamagnetischen Form (2a) im temperaturabhängigen Gleichgewicht steht^[2], liegt das Bisverdazyl (1b) im Festzustand bis 77 °K als Diradikal ($\mu/\mu\text{B}$ = 2,43) vor. In Lösung aber steht (1b), wie das Absorptionsspektrum (298 °K: Schulter bei 500 nm, 98 °K: Maximum 540 nm) zeigt, ebenfalls in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit dem doppelten Zwitterion (2b). Beim nächsten Homologen läßt sich die diamagnetische Form (2c) in Lösung erst bei sehr tiefen Temperaturen (98 °K: Schulter bei 520 nm) nachweisen.



Das 1,5-Bisverdazylnaphthalin (3), Fp = 158–160 °C, bleibt im Festzustand und in Lösung bis 77 °K ein Diradikal. Es besitzt ein typisches Verdazyl-Absorptionsspektrum [Maxima in Dioxan: 713 nm (ϵ = 7700), 420 (14900), 270 (14900)].



Dagegen steht das 2,6-Bisverdazylnaphthalin, Fp = 219 bis 220 °C, wie (1a) mit dem chinoiden, doppelten Zwitterion (4) im temperaturabhängigen Gleichgewicht, das schon bei Raumtemperatur auf die Seite der diamagnetischen Form verschoben ist. Die Diradikalkonzentration im Festzustand beträgt bei 348 °K 36 %, bei 298 °K 27 %, bei 195 °K 11,5 % und bei 90 °K 6,1 %. Die Energie für die Umwandlung der „Elektronenisomeren“ ineinander beträgt ca. 1,8 kcal/mol zwischen 348 und 298 °K.

Neben dem Porphyrindin^[3] und den Homologen des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs^[4] sind die Bisverdazyle (1) und (4) weitere Beispiele von Verbindungen, die bei gerader Gesamtelektronenzahl in diamagnetischen und paramagnetischen „Elektronenisomeren“^[5] auftreten.

Eingegangen am 13. Februar 1967 [Z 445]

[*] Dr. F. A. Neugebauer, H. Trischmann und M. Jenne
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie
69 Heidelberg, Jahnstraße 29

[1] 15. Mitteilung über Verdazyle. – 14. Mitteilung: F. A. Neugebauer, H. Trischmann u. G. Taigel, Mh. Chem. 98 (1967), im Druck.

[2] R. Kuhn, F. A. Neugebauer u. H. Trischmann, Mh. Chem. 97, 525 (1966).

[3] R. Kuhn u. H. Katz, Angew. Chem. 46, 478 (1933); E. Müller u. I. Müller-Rodloff, Liebigs Ann. Chem. 521, 81 (1936).

[4] E. Müller u. H. Pfanz, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1051, 1075 (1941).

[5] H. A. Staab: Einführung in die theoretische Organische Chemie. 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 464.

Synthese von Nucleosidphosphaten mit Phosphorsäure-bis-(β,β,β -trichloräthylester)-chlorid

Von F. Eckstein und K. H. Scheit^[*]

Phosphorsäure-diesterchloride, deren Estergruppen durch Pd/H^[1], Alkali^[2] oder Brom^[3] entfernt werden können, sind zur Darstellung von Nucleosidphosphaten selten beschrieben worden. Wir fanden, daß sich das leicht zugängliche^[4] Phosphorsäure-bis-(β,β,β -trichloräthylester)-chlorid (Fp = 37–42 °C) wegen der einfachen Isolierung des Nucleosidphosphorsäure-bis-(β,β,β -trichloräthylesters) und der milden Bedingungen zur Abspaltung der Trichloräthylgruppen vorzüglich zur Phosphorylierung von Nucleosiden eignet.

Wir kondensierten einige geschützte Nucleoside mit dem Diesterchlorid (1,2 Äquiv.) in Pyridin (0 °C, 12 Std.). Nach Abdampfen des Pyridins, Aufnehmen des Rückstandes in Chloroform und Ausschütteln mit NaHCO₃-Lösung erhielten wir die Nucleosidphosphorsäure-bis-(β,β,β -trichloräthylester). Durch Behandlung mit Zn/Cu in Dimethylformamid (50 °C, 1 Std.)^[5] oder mit Zn-Staub in 80-proz. Essigsäure (Raumtemp., 1 Std.) werden die Triester hauptsächlich zu Nucleosidphosphat und in geringem Maß zu Nucleosidphosphorsäure- β,β,β -trichloräthylester gespalten (Tabelle). Die Nucleosidphosphate werden durch Chromatographie an DEAE-Cellulose isoliert. Sie sind nicht mit anorganischem Phosphat verunreinigt.

Durch Behandlung mit konz. Ammoniak (2 Std.) werden die Triester zu Nucleosidphosphorsäure- β,β,β -trichloräthylester (80 %) und zum Nucleosid (20 %) hydrolysiert.