

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.

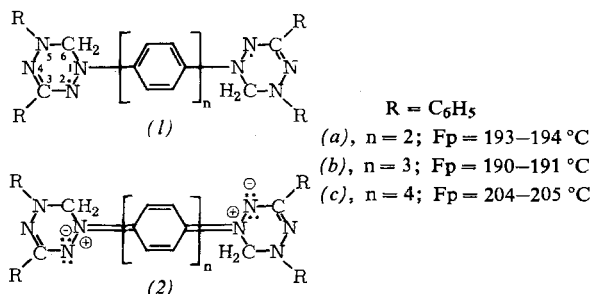
[3] F. Krollpfeiffer, A. Rosenberg u. C. Mühlhausen, Liebigs Ann. Chem. 515, 113 (1935).

Durch aromatische Systeme

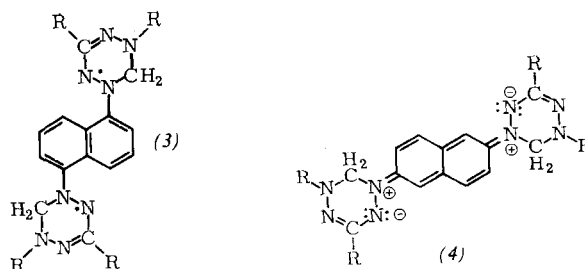
N¹,N^{1'}-verknüpfte Bisverdazyle^[1]

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 Trichloräthylestergruppen 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.

Ausgangsmaterial	Ausb. an Triester (%)	Reduktion mit Zn/Cu in DMF Ausbeute [a] (%) an	
		Nucleosid-phosphat	Nucleosid-phosphorsäure-trichloräthylester
5'-Tritylthymidin	95	95 [b]	5 [b]
3'-Acetylthymidin	80	82 [c]	10
3'-Acetyl-2'-desoxyuridin [d]	62 [e]	71 [f]	9
2',3'-Isopropylidenuridin	95	72	9
2',3'-Isopropylideninosin	80 [g]	86	14

[a] Spektrophotometrisch nach papierchromatographischer Trennung bestimmt.

[b] Nach Abspaltung der Tritylgruppe. [e] Fp = 126–127 °C.

[c] + 8 % entacetyliertes Produkt. [f] + 20 % entacetyliertes Produkt.

[d] Fp = 171–174 °C. [g] Fp = 164–165 °C.

³²P-markierte Nucleosidphosphate sollten sich nach dieser Methode ebenfalls leicht darstellen lassen.

Eingegangen am 14. Februar 1967 [Z 444]

[*] Dr. F. Eckstein und Dr. K. H. Scheit
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin,
Abteilung Chemie
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[1] J. Baddiley u. A. R. Todd, J. chem. Soc. (London) 1947, 648.

[2] H. Witzel, H. Mirbach u. K. Dimroth, Angew. Chem. 72, 751 (1960).

[3] T. A. Khawaja u. C. B. Reese, J. Amer. chem. Soc. 88, 3447 (1966).

[4] In Analogie zum Phosphorsäure-bis-(β,β,β-trifluoräthylester)-chlorid: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Organische Phosphorverbindungen. Verlag Thieme, Stuttgart 1964, Teil 2, S. 276.

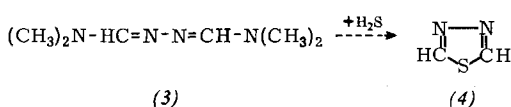
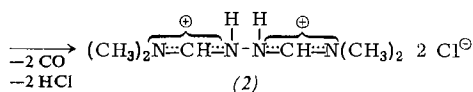
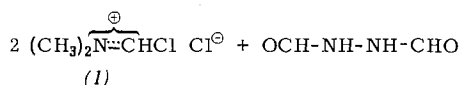
[5] F. Eckstein, Angew. Chem. 78, 682 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 671 (1966).

Eine einfache Synthese des 1,3,4-Thiadiazols

Von B. Föhlisch, R. Braun und K. W. Schultze[*]

1,3,4-Thiadiazol (4) wurde erstmals von Goerdeler, Ohm und Tegtmeyer^[1] in einer vierstufigen Synthese, ausgehend von Thiosemicarbazid, synthetisiert. Jensen und Pedersen^[2] erhielten den Heterocyclus aus Hydrazin und Kaliumdithioformiat.

Unsere Synthese, nach der leicht größere Mengen Thiadiazol dargestellt werden können, geht aus vom *N,N*-Dimethylformamidazin-dihydrochlorid (2), das mit 80–90 % Ausbeute aus Dimethylformamidchlorid (1)^[3] und *N,N'*-Diformylhydrazin oder Hydrazin-dihydrochlorid erhalten wird. Mit Natriumäthylat liefert (2) das freie Dimethylformamidazin (3); dieses reagiert mit H₂S bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Dimethylamin mit 80 % Ausbeute zu 1,3,4-Thiadiazol (4). Das Hydrochlorid (2) kann



in Gegenwart von 2 mol Natriumäthylat in Methanol auch direkt mit H₂S zu (4) umgesetzt werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum von (4) in DCCl₃ zeigt ein Singulett bei τ = 0,72, J_{13C-H} = 213,5 Hz.

Synthese von (2):

Zu einer Lösung von 8,8 g (0,1 mol) *N,N'*-Diformylhydrazin^[4] in 100 ml wasserfreiem Dimethylformamid und 100 ml Methylenchlorid läßt man bei 0 °C 0,2 mol Phosgen^[5] in Methylenchlorid tropfen (Gasentwicklung). Man kocht 20 Std. unter Rückfluß, filtriert den Niederschlag ab und kocht ihn zur Reinigung mit Chloroform aus. Ausbeute 18,6 g (86 %), farbloses Kristallpulver, Fp = 240–242 °C (Zers.).

Synthese von (3):

Eine Aufschlämmung von 10 g (2) in 50 ml Äthanol wird unter Eiskühlung mit 2 mol Natriumäthylat-Lösung versetzt. Man zentrifugiert vom Natriumchlorid ab, entfernt das Äthanol im Vakuum und kristallisiert den Rückstand aus Benzol um. Ausbeute 6,3 g (95 %), farblose Tafeln, Fp = 75–76 °C. Dipikrat: gelbe Nadeln, Fp = 196–197 °C (aus Äthanol).

1,3,4-Thiadiazol (4):

15 g (3) werden in 75 ml Methanol gelöst und unter Eiskühlung mit H₂S gesättigt. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur arbeitet man durch Vakuumdestillation auf. Ausbeute 7,3 g (80 %) einer farblosen Kristallmasse, Kp = 80 °C/11 Torr, Fp = 42–43 °C (Lit.^[1] Kp = 82–83,5 °C/13 Torr, Fp = 42–43 °C).

Eingegangen am 15. Februar 1967 [Z 443]

[*] Dr. B. Föhlisch, cand.chem. R. Braun und
Dipl.-Chem. K. W. Schultze
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
7 Stuttgart N, Azenbergstraße 14–16

[1] J. Goerdeler, J. Ohm u. O. Tegtmeyer, Chem. Ber. 89, 1534 (1956).

[2] K. A. Jensen u. C. Pedersen, Acta chem. scand. 15, 1124 (1961); Chem. Abstr. 56, 14162 (1962).

[3] In situ dargestellt aus Dimethylformamid und Phosgen, Oxalylchlorid oder Thionylchlorid: Z. Arnold, Coll. Czechoslov. chem. Commun. 24, 4048 (1959); Chem. Listy 52, 2013 (1958); H. H. Bosshard u. H. Zollinger, Helv. chim. Acta 42, 1659 (1959).

[4] C. Ainsworth u. R. G. Jones, J. Amer. chem. Soc. 77, 621 (1955).

[5] An Stelle von Phosgen kann auch Thionylchlorid oder Oxalylchlorid verwendet werden.

ESR-Spektrum des Benzolradikal-Anions bei aufgehobener Entartung des Grundzustandes

Von W. Köhnlein, K. W. Bøddeker und U. Schindewolf[*]

Das Benzolradikal-Anion, C₆H₆^{•-}, entsteht durch Reduktion von Benzol mit Alkalimetallen in Lösungsmitteln, die Metalle unter Bildung von solvatisierten Elektronen lösen (z.B. Tetrahydrofuran [THF], Dimethoxyäthan [DME]). Das ESR-Spektrum dieses Anions^[1] besteht aus einem Septett mit binomialer Intensitätsverteilung und einem Linienabstand von 3,75 Gauss.

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Bildung des Benzolradikal-Anions in THF/DME mit einer flüssigen K-Na-Legierung beobachteten wir, daß das bei tiefer Temperatur (unterhalb etwa –20 °C) auftretende ESR-Septett (Abb. 1) bei Temperaturerhöhung einem neuen Spektrum mit 15 Linien (Abb. 2) bei unverändertem g-Wert weicht. Das neue Spektrum besteht aus einem Triplett, dessen drei Linien jeweils in ein Quintett aufgespalten sind. Die Triplett-aufspaltung (6,5 Gauss) ist etwa viermal größer als die Quintettaufspaltung (1,7 Gauss). Triplett und Quintett zeigen binomiale Intensitätsverteilung. Parallel mit der Änderung des ESR-Spektrums ändert sich die Farbe der Lösung von tiefgrün nach gelbbraun. Beim Abkühlen der Lösung in