

318, 305 (Sch.), 224 m $\mu$  mit log  $\epsilon$  = 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<sup>[3]</sup> 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 [ $\lambda_{\max}$  (in Methanol) = 343, 296, 253, 228, 208 m $\mu$  mit log  $\epsilon$  = 4,05, 4,28, 4,30, 4,33, 4,63], dem IR-Spektrum [in KBr:  $\nu_{\text{N-H}}$  = 3460 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C=O}}$  = 1678 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{C=N}}$  = 1660 cm<sup>-1</sup>] 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.

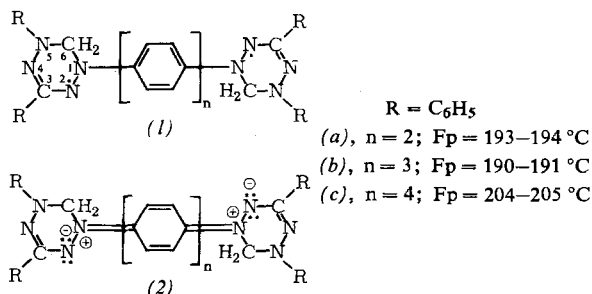
[3] F. Krollpfeiffer, A. Rosenberg u. C. Mühlhausen, Liebigs Ann. Chem. 515, 113 (1935).

## Durch aromatische Systeme

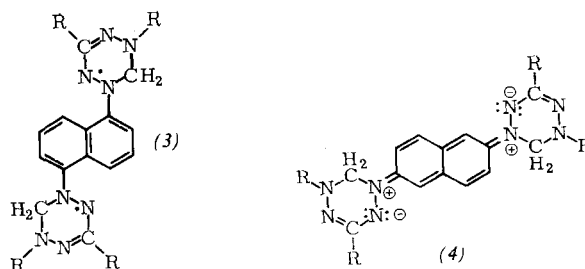
### N<sup>1</sup>,N<sup>1'</sup>-verknüpfte Bisverdazyle<sup>[1]</sup>

Von F. A. Neugebauer, H. Trischmann und M. Jenne<sup>[\*]</sup>

Während das Bisverdazyl (1a) in Lösung und im Festzustand mit der „elektronenisomeren“, diamagnetischen Form (2a) im temperaturabhängigen Gleichgewicht steht<sup>[2]</sup>, 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 ( $\epsilon$  = 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<sup>[3]</sup> und den Homologen des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs<sup>[4]</sup> sind die Bisverdazyle (1) und (4) weitere Beispiele von Verbindungen, die bei gerader Gesamtelektronenzahl in diamagnetischen und paramagnetischen „Elektronenisomeren“<sup>[5]</sup> 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-( $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthylester)-chlorid

Von F. Eckstein und K. H. Scheit<sup>[\*]</sup>

Phosphorsäure-diesterchloride, deren Estergruppen durch Pd/H<sup>[1]</sup>, Alkali<sup>[2]</sup> oder Brom<sup>[3]</sup> entfernt werden können, sind zur Darstellung von Nucleosidphosphaten selten beschrieben worden. Wir fanden, daß sich das leicht zugängliche<sup>[4]</sup> Phosphorsäure-bis-( $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthylester)-chlorid (Fp = 37–42 °C) wegen der einfachen Isolierung des Nucleosidphosphorsäure-bis-( $\beta,\beta,\beta$ -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 NaHCO<sub>3</sub>-Lösung erhielten wir die Nucleosidphosphorsäure-bis-( $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthylester). Durch Behandlung mit Zn/Cu in Dimethylformamid (50 °C, 1 Std.)<sup>[5]</sup> oder mit Zn-Staub in 80-proz. Essigsäure (Raumtemp., 1 Std.) werden die Triester hauptsächlich zu Nucleosidphosphat und in geringem Maß zu Nucleosidphosphorsäure- $\beta,\beta,\beta$ -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- $\beta,\beta,\beta$ -trichloräthylester (80 %) und zum Nucleosid (20 %) hydrolysiert.