

318, 305 (Sch.), 224 m μ 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^[3] der Quartärsalz-Bildung am Naphtho[1,2-*d*]triazol-System.

Das Hydrazon (4), blaßgelbe Prismen, $F_p = 111^\circ C$ (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 μm mit $\log \epsilon = 4,05, 4,28, 4,30, 4,33, 4,63$], dem IR-Spektrum [in KBr: $v_{N-H} = 3460 \text{ cm}^{-1}$, $v_{C=O} = 1678 \text{ cm}^{-1}$, $v_{C=N} = 1660 \text{ cm}^{-1}$] 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

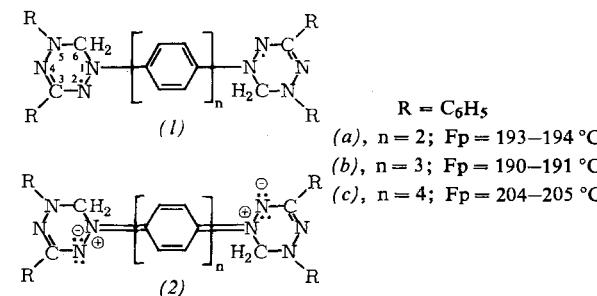
- [1] M. J. Perkins, J. chem. Soc. (London) 1964, 3005.
 - [2] P. Tavs, H. Sieper u. H. Beecken, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
 - [3] F. Krollpfeiffer, A. Rosenberg u. C. Mühlhausen, Liebigs Ann. Chem. 515, 113 (1935).

Durch aromatische Systeme

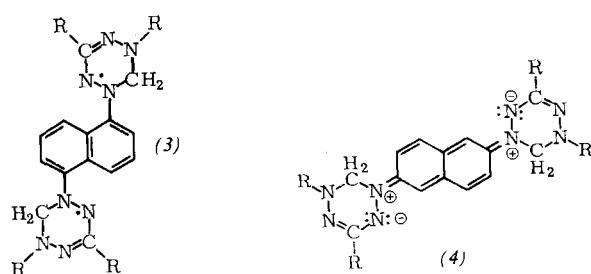
N¹,N^{1'}-verknüpfte Bisverdazyle [1]

Von *E. 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 ($\mu/\mu_B = 2,43$) vor. In Lösung aber steht (*1b*), wie das Absorptionsspektrum (298°K: Schulter bei 500 nm, 98°K: Maximum 540 nm) zeigt, ebenfalls in einem temperatur-abhängigen 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-Bisverdazylinaphthalin (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 (14 900), 270 (14 900)].



Dagegen steht das 2,6-Bisverdazyllynaphthalin, $F_p = 219$ 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. dtsch. 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 E. Eckstein und K. H. Scheit [**]

Phosphorsäure-diesterchloride, deren Estergruppen durch $\text{Pd}/\text{H}^{[1]}$, 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 ($F_p = 37-42^\circ\text{C}$) 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 NaHCO_3 -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.