

Ausgangsmaterial	Ausb. an Triester (%)	Reduktion mit Zn/Cu in DMF Ausbeute [%] (%) an	
		Nucleosid- phosphat	Nucleosid- phosphorsäure- trichloräthyl- ester
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'-Isopropyl- denuridin	95	72	9
2',3'-Isopropyl- denosin	80 [g]	86	14

[a] Spektrophotometrisch nach papierchromatographischer Trennung bestimmt.

[b] Nach Abspaltung der Tritylgruppe. [e]  $F_p = 126-127^\circ C$ .

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

[d]  $F_p = 171-174^\circ C$ . [g]  $F_p = 164-165^\circ C$ .

$^{32}P$ -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-( $\beta,\beta,\beta$ -trifluoräthyl-ester)-chlorid: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Organische Phosphorverbindungen. Verlag Thieme, Stuttgart 1964, Teil 2, S. 276.

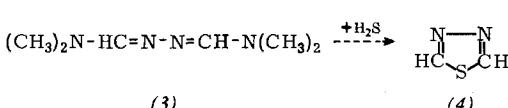
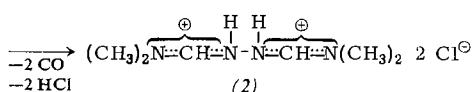
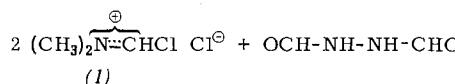
[5] F. Eckstein, Angew. Chem. 78, 682 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 671 (1966).

### 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<sup>[1]</sup> in einer vierstufigen Synthese, ausgehend von Thiosemicarbazid, synthetisiert. Jensen und Pedersen<sup>[2]</sup> 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)<sup>[3]</sup> und  $N,N'$ -Diformylhydrazin oder Hydrazin-dihydrochlorid erhalten wird. Mit Natriumäthylat liefert (2) das freie Dimethylformamidazin (3); dieses reagiert mit  $H_2S$  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  $H_2S$  zu (4) umgesetzt werden.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (4) in  $\text{CCl}_3$  zeigt ein Singulett bei  $\tau = 0,72$ ,  $J_{13\text{C}-\text{H}} = 213,5$  Hz.

#### Synthese von (2):

Zu einer Lösung von 8,8 g (0,1 mol)  $N,N'$ -Diformylhydrazin<sup>[4]</sup> in 100 ml wasserfreiem Dimethylformamid und 100 ml Methylenchlorid läßt man bei  $0^\circ C$  0,2 mol Phosgen<sup>[5]</sup> 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,  $F_p = 240-242^\circ C$  (Zers.).

#### Synthese von (3):

Eine Aufschämmung 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,  $F_p = 75-76^\circ C$ . Dipikrat: gelbe Nadeln,  $F_p = 196-197^\circ C$  (aus Äthanol).

#### 1,3,4-Thiadiazol (4):

15 g (3) werden in 75 ml Methanol gelöst und unter Eiskühlung mit  $H_2S$  gesättigt. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemperatur arbeitet man durch Vakuumdestillation auf. Ausbeute 7,3 g (80 %) einer farblosen Kristallmasse,  $K_p = 80^\circ C/11$  Torr,  $F_p = 42-43^\circ C$  (Lit.<sup>[1]</sup>  $K_p = 82-83.5^\circ C/13$  Torr,  $F_p = 42-43^\circ C$ ).

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. Böddeker und U. Schindewolf [\*]

Das Benzolradikal-Anion,  $C_6H_5^-$ , 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<sup>[1]</sup> 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  $-20^\circ C$ ) 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 Triplet, dessen drei Linien jeweils in ein Quintett aufgespalten sind. Die Triplettaufspaltung (6,5 Gauss) ist etwa viermal größer als die Quintettaufspaltung (1,7 Gauss). Triplet und Quintett zeigen binomiale Intensitätsverteilung. Parallel mit der Änderung des ESR-Spektrums ändert sich die Farbe der Lösung von tieffgrün nach gelbgrün. Beim Abkühlen der Lösung in

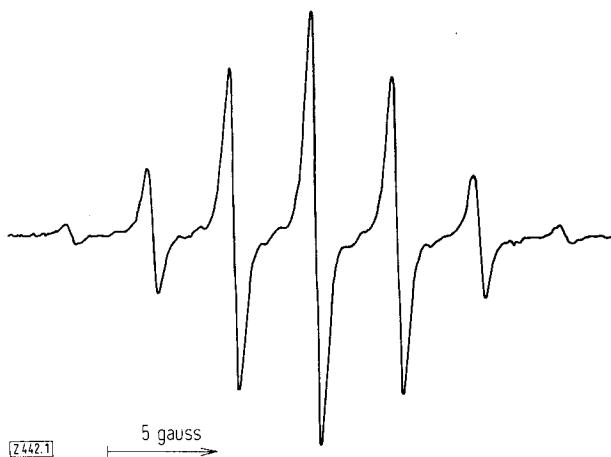


Abb. 1. ESR-Spektrum des Benzolradikal-Anions in THF/DME bei  $-30^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von Alkalimetall.

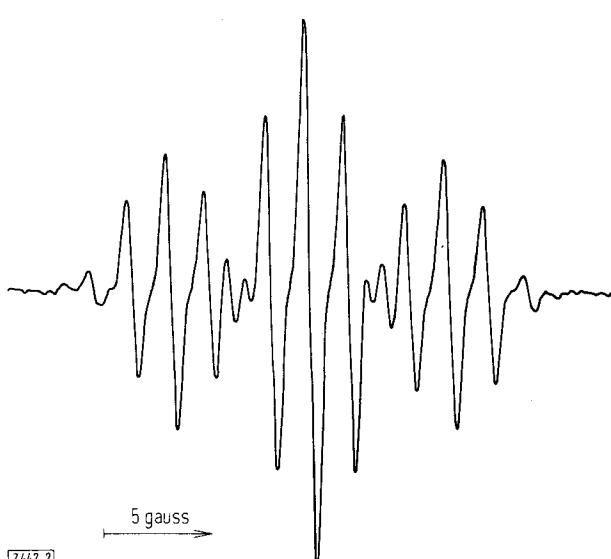
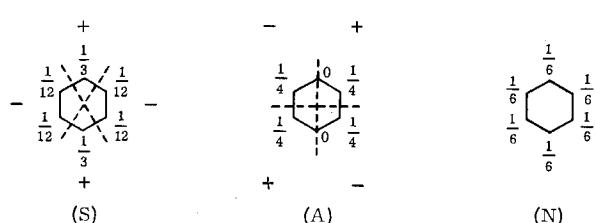


Abb. 2. ESR-Spektrum des Benzolradikal-Anions in THF/DME bei  $-30^{\circ}\text{C}$  nach Aufwärmen auf  $0^{\circ}\text{C}$  und Wiederabkühlen in Abwesenheit von Metall.

Gegenwart von Alkalimetall schlägt die Farbe wieder nach grün um, und es wird erneut das ursprüngliche 7-Linien-Spektrum gefunden. In Abwesenheit von Metall bleibt bei der Abkühlung die gelbbraune Lösung mit dem 15-Linien-Spektrum erhalten.

Nach der Hückel-MO-Theorie ergeben sich für das Benzolradikal-Anion zwei energiegleiche (entartete) Zustände, die sich in der Spindichteverteilung des ungepaarten Elektrons auf die sechs C-Atome unterscheiden und deren Elektroneneigenfunktionen in Bezug auf eine zur Ringebene senkrechte, durch zwei gegenüberliegende C-Atome verlaufende Symmetrieebene symmetrisch (S) bzw. antisymmetrisch (A) sind<sup>[2]</sup>. (Die Zahlen an den Formeln stellen die Elektronenspindichten an den einzelnen C-Atomen dar; + und - sind die Vorzeichen der Elektroneneigenfunktionen an den C-Atomen.) In dem aus den beiden Einzelzuständen resultierenden



Normalzustand des ungestörten Benzolradikal-Anions (N) ist die Spindichte an allen C-Atomen gleich groß und das ESR-Spektrum zeigt das bekannte Septett.

Durch Störung der Symmetrie kann die Entartung aufgehoben werden. So wird z.B. bei den Radikal-anionen des Mono-deuteriobenzols<sup>[3]</sup> und des Mono- und *p*-Dialkylbenzols<sup>[4]</sup> der Zustand (A) bevorzugt besetzt; entsprechend besteht das ESR-Spektrum dieser Anionen im Prinzip aus einem Quintett, dessen Linien weitere Feinaufspaltung zeigen können. Das von uns beobachtete 15-Linien-Spektrum kann auf die Aufhebung der Entartung zugunsten des Zustandes (S) durch Wechselwirkung mit Alkali-Ionen zurückgeführt werden. Denn entsprechend der Verteilung der Elektronenspindichten muß das ESR-Spektrum dieses Zustands aus einem Triplet mit einer Quintettstruktur der drei Linien bestehen, wobei die Tripletaufspaltung viermal so groß sein muß wie die Quintettaufspaltung.

Die Messungen wurden mit dem ESR-Spektrometer AEG 20-X durchgeführt. Zur Herstellung der Proben wurden die durch Destillation oder Trocknen über LiAlH<sub>4</sub> gereinigten Reagentien (25 mg K und 15 mg Na; 4 ml THF [Merck, für Chromatographie], 2 ml DME [Merck, zur Synthese] und 0,5 ml Benzol [Merck, für Gaschromatographie]) in das an ein Vakuumsystem angeschlossene Reaktionsgefäß mit angesetztem ESR-Meßröhren eindestilliert.

Eingegangen am 16. Februar 1967 [Z 442]

[\*] Dr. W. Köhnlein

Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe  
Neue Anschrift: Institut für Strahlenbiologie der Universität  
44 Münster, Hittorfstraße 17  
Dr. K. W. Böddeker und Doz. Dr. U. Schindewolf  
Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen  
Hochschule und des Kernforschungszentrums  
75 Karlsruhe, Postfach 947

[1] T. R. Tuttle u. S. I. Weissman, J. Amer. chem. Soc. 80, 5342 (1958); J. R. Bolton, Molecular Physics 6, 219 (1963).

[2] C. A. Coulson: Valence. Oxford University Press, 1961; A. Streitwieser: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. Wiley, New York 1961.

[3] R. G. Lawler, J. R. Bolton, G. K. Fraenkel u. T. H. Brown, J. Amer. chem. Soc. 86, 520 (1964).

[4] J. R. Bolton, A. Carrington, A. Forman u. L. E. Orgel, Molecular Physics 5, 43 (1962).

### Synthese eines optisch aktiven Tribenzothiepin-S,S-dioxids<sup>[1]</sup>

Von W. Tochtermann und C. Franke<sup>[\*]</sup>

Tribenzocyclohepten-9-ylidenessigsäure<sup>[1a]</sup> und Methylen-dibenzocycloheptene<sup>[2]</sup> konnten in optische Antipoden gespalten werden.

Um zu prüfen, ob optische Antipoden auch erhalten werden können, wenn der siebengliedrige Ring ein Heteroatom enthält, synthetisierten wir das Tribenzothiepin-2-carbonsäure-S,S-dioxid (5b).

Wie die Formeln zeigen, eignet sich das gleiche Verfahren zur Synthese der 9-Oxotribenzocyclohepten-2-carbonsäure (5a), bietet daher einen allgemein anwendbaren Zugang zu chiralen benzologen Siebenringssystemen.

Die aus den Epoxiden (1)<sup>[3]</sup> und Tetraphenylcyclopentadienon entstehenden Diels-Alder-Addukte (2) zerfallen in siedendem Xylol zu Kohlenmonoxid, 1,2,3,4-Tetraphenylbenzol und den Furan-Derivaten (3), die mit Acrylsäureäthylester unter erneuter Dien-Synthese reagieren<sup>[4]</sup>. Man erhitzt (1) und Tetraphenylcyclopentadienon (Molverhältnis 1,1:1) unter Stickstoff in siedendem Xylol bis zum Verschwinden der für das Keton charakteristischen Farbe, fügt dann Acrylsäureäthylester im Überschuß hinzu und kocht weitere 16 Stunden. Dann trennt man 1,2,3,4-Tetraphenylbenzol (Ausbeute 80 bis 90 %) vom Acrylester-Addukt [Aus-