

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.

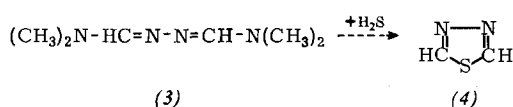
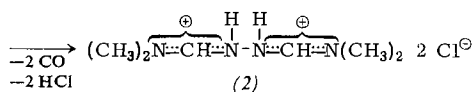
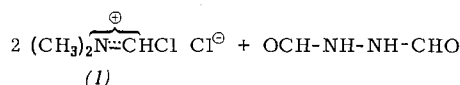
[5] F. Eckstein, Angew. Chem. 78, 682 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 671 (1966).

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 Aufschlammung 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