

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- deninosin	80 [g]	86	14

[a] Spektrophotometrisch nach papierchromatographischer Trennung bestimmt.

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

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

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

^{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-(β,β,β -trifluoräthylester)-chlorid: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Organische Phosphorverbindungen. Verlag Thieme, Stuttgart 1964, Teil 2, S. 276.

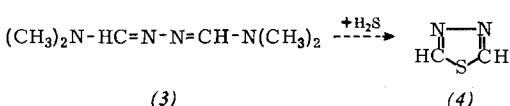
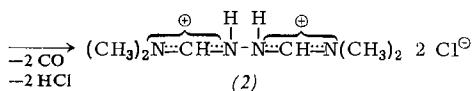
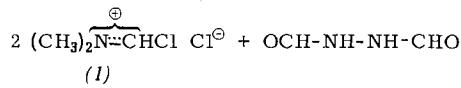
[5] F. Eckstein, Angew. Chem. 78, 682 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 671 (1966).

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 Tegtmeier^[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 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 Natriummethylat in Methanol auch direkt mit H_2S zu (4) umgesetzt werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum von (4) in 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^[4] in 100 ml wasserfreiem Dimethylformamid und 100 ml Methylenechlorid 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, $F_p = 240-242^\circ\text{C}$ (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, $F_p = 75-76^\circ\text{C}$. Dipikrat: gelbe Nadeln, $F_p = 196-197^\circ\text{C}$ (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, $K_p = 80^\circ\text{C}/11$ Torr, $F_p = 42-43^\circ\text{C}$ (Lit.^[1] $K_p = 82-83.5^\circ\text{C}/13$ Torr, $F_p = 42-43^\circ\text{C}$).

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. Tegtmeier, 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. Bossard 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^[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 Triplet, dessen drei Linien jeweils in ein Quintett aufgespalten sind. Die Tripletaufspaltung (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 tiefgrün nach gelbbraun. Beim Abkühlen der Lösung in