

neutraler wasserfreier Salze und die Auswertung ihrer IR-Spektren bewiesen worden [2]. Auch bei der Dissoziation der Perjodsäure, H_5JO_6 , in wässriger Lösung behält das zentrale Jodatom seine ursprüngliche Koordinationszahl nicht bei. Crouthamel et al. [3] haben durch pH-Messungen und spektralphotometrische Untersuchungen, Siebert [4] hat durch Aufnahme von Raman-Spektren den Zerfall des Anions $H_4JO_6^-$ und die Anwesenheit des Anions JO_4^- nachgewiesen. Kustin und Lieberman [5] haben mit der Temperatursprungsmethode die Kinetik der Zerfallreaktion $H_4JO_6^- = JO_4^- + 2 H_2O$ eingehend untersucht und gefunden, daß das Anion JO_4^- bei Laugezusatz unter Wasseraufnahme in das Anion $H_3JO_6^{2-}$ übergeht. In Übereinstimmung mit diesen Befunden sind kristallisierte Salze mit diesem Anion, z.B. $Na_2H_3JO_6$, bekannt, während Salze vom Typ $M^I H_4JO_6$ bisher nicht dargestellt werden konnten.

Die dilatometrische Indikationsmethode gibt somit in günstigen Fällen die Möglichkeit, die Anlagerung oder Abspaltung von Wasser in wässriger Lösung direkt zu beobachten.

Eingegangen am 16. Juni 1967 [Z 544]

[*] Prof. Dr. K. F. Jahr und Dr. E. Gegner

Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Fabeckstraße 34/36

[**] H. Siebert (Fortschr. chem. Forsch. 8, 478 (1967)) formuliert in einer während der Drucklegung dieser Mitteilung erschienenen Arbeit statt $H_3JO_6^{2-}$ das zweikernige Ion $H_2J_2O_4^{4-}$, bei dessen Bildung aus JO_4^- aber ebenfalls Wasser angelagert wird.

[1] E. Gegner, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1966; K. F. Jahr, E. Gegner, G. Wiese u. J. Fuchs, Angew. Chem. 78, 304 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 310 (1966).

[2] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 303, 162 (1960).

[3] C. E. Crouthamel, A. M. Hayes u. D. S. Martin, J. Amer. chem. Soc. 73, 82 (1951).

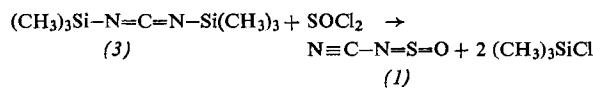
[4] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 273, 21 (1953).

[5] K. Kustin u. E. C. Lieberman, J. physic. Chem. 68, 3869 (1964).

Thionylcyanamid

Von O. J. Scherer und R. Schmitt [*]

Silicium-Stickstoff-Verbindungen eignen sich ausgezeichnet zur Darstellung neuartiger Thionylimid-[1] und Fluorschwefelimid-Derivate [2].



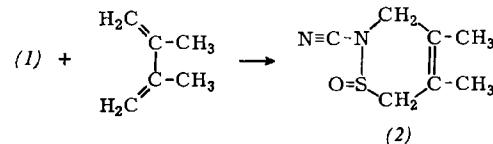
Bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)carbodiimid mit Thionylchlorid bei $-70^\circ C$ (Molverhältnis 1:1, kein Lösungsmittel) erhält man nach Abdestillieren des Trimethylchlorsilans im Wasserstrahl-Vakuum eine Flüssigkeit als Rückstand, die sich äußerst leicht explosionsartig zerstellt (Aufbewahren im Kühlschrank oder Destillation unter verminderter Druck führen zur Explosion). Arbeitet man das Reaktionsgemisch dagegen im Ölumpen-Vakuum auf, so erhält man Thionylcyanamid (1) als gelbe Flüssigkeit vom $K_p = 23-24^\circ C/4$ Torr, $F_p = -37^\circ C$ mit einer Ausbeute von 60%.

(1) ist in CCl_4 mäßig, in $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , Äther und Benzol gut löslich, in Petroläther dagegen unlöslich. Spuren Wasser und Alkohol führen zu einer explosionsartigen Zersetzung. Während (1) im Eisschrank (verschlossener Kolben) einige Tage unzerstet aufbewahrt werden kann, erfolgt bei der Einwirkung von Tageslicht bei Raumtemperatur innerhalb einiger Stunden Polymerisation unter gleichzeitiger Abspaltung von Schwefeldioxid; das gleiche kann beim Erwärmen der Substanz auf $90-100^\circ C$ beobachtet werden.

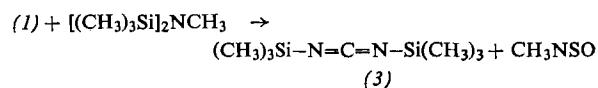
IR-Spektrum: $\nu(CN) 2190$, ν_{as} (NSO) 1260, ν_s (NSO) 1170, δ (NSO) 620 cm^{-1} .

Mit einer ätherischen Lösung von 2,3-Dimethylbutadien reagiert (1) exotherm unter Ringbildung (2).

Das Thiazin-Derivat (2) bildet farblose Kristalle vom $F_p = 97-98^\circ C$ (Ausbeute 90%).



Die Umsetzung von (1) mit Bis(trimethylsilyl)methylamin in Äther bei $-70^\circ C$ ergibt neben *N*-Methylthionylimid (das Polymere bildet) Bis(trimethylsilyl)carbodiimid (3) mit einer Ausbeute von ca. 80%.



Thionylcyanamid (Vorsicht bei der Darstellung – explosionsartige Zersetzung möglich – Schutzschild verwenden!):

Zu 11,2 g (60 mmol) Bis(trimethylsilyl)carbodiimid [3] tropft man unter Rühren innerhalb von 5–10 min bei $-70^\circ C$ 7,15 g (61 mmol) Thionylchlorid. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch im Laufe von ca. 45 min auf $0^\circ C$ erwärmen. Nach sofortigem Abdestillieren des Trimethylchlorsilans im Ölumpen-Vakuum wird der Rückstand fraktionierend destilliert. Ausbeute 3,2 g = 60%; $K_p = 23-24^\circ C/4$ Torr, $F_p = -37^\circ C$. Als Destillationsrückstand verbleibt ein brauner, polymerer Festkörper. Tropft man Bis(trimethylsilyl)carbodiimid zu einem großen Überschuß an Thionylchlorid, so bildet sich ebenfalls nur Thionylcyanamid.

Eingegangen am 19. Juni 1967 [Z 534]

[*] Priv.-Doz. Dr. O. J. Scherer, cand. chem. R. Schmitt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] O. J. Scherer u. P. Hornig, Angew. Chem. 78, 776 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 729 (1966); O. J. Scherer u. R. Schmitt, Z. Naturforsch. 22b, 224 (1967).

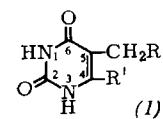
[2] G. C. Demitras, R. A. Kent u. A. G. MacDiarmid, Chem. and Ind. 1964, 1712; W. Sundermeyer, Angew. Chem. 79, 98 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 90 (1967).

[3] Dargestellt nach: L. Birkofe, A. Ritter u. P. Richter, Tetrahedron Letters 1962, 195.

C–C-Kondensationen mit dem Uracilylmethyl-Kation [1]

Von R. Brossmer [*]

5-Arylmethyl-Derivate des Uracils lassen sich einfach darstellen: Das aus dem leicht zugänglichen 5-Hydroxymethyluracil [2] mit katalytischer Menge Säure erhältliche Kation reagiert in statu nascendi glatt unter Knüpfung einer C–C-Bindung mit Phenolen und Naphtholen, deren Derivaten und mit Verbindungen, die sich elektrophil substituieren lassen. Es entstehen substituierte 5-Benzyl- oder 5-Naphthylmethyl-uracile (1). Größere Substituenten R' an C-4 des Uracils, z.B. Phenyl, stören die Kondensation nicht. Im Zuckerteil geschützte und freie Nucleoside reagieren analog. Diese Verbindungen waren bisher – wenn überhaupt – nur durch Totalsynthese in mehreren Schritten darstellbar [4].



R	R'	Ausb. (%) [3]	Fp (°C)
4-Hydroxyphenyl	H	95	330
3-Chlor-4-hydroxyphenyl	H	88	295–296
3-Chlor-6-hydroxyphenyl	H	90	340 (Zers.)
2-Hydroxy-3,5-dimethylphenyl	H	86	300–303
2-Hydroxy-5-formylphenyl	H	75	295–297
4-Hydroxyphenyl	CH ₃	95	310
4-Hydroxyphenyl	C ₆ H ₅	78	150 (Zers.)
4-Hydroxynaphthyl	H	91	298

5-(4-Hydroxybenzyl)uracil: In die Schmelze von 15 g Phenol trägt man 1 g 5-Hydroxymethyluracil ein und gibt 0,3 ml konz. Salzsäure oder Trifluoressigsäure zu. Man röhrt die Mischung 0,5 bis 1 Std. bei 80 bis 100 °C. Nach einigen Minuten tritt Lösung ein, aus der sich ein dicker Niederschlag abscheidet. Nach Abkühlen vervollständigt man die Fällung durch Zugabe von Äther und erhält insgesamt 1,45 g (95%). Aus 70-proz. Äthanol oder aus Wasser umkristallisiert, $F_p = 330$ °C.

5-(4-Hydroxybenzyl)-3-(2,3,5-tri-O-benzoyl- β -D-ribofuranosyl)uracil: Man gibt zu 20 g geschmolzenem Phenol 0,5 g 5-Hydroxymethyl-3-(2,3,5-tri-O-benzoyl- β -D-ribofuranosyl)-uracil und 0,2 ml konz. Salzsäure oder Trifluoressigsäure. Man hält 1 Std. bei 80 bis 100 °C, versetzt mit 1 Liter Wasser, dekantiert ab, löst den Niederschlag in wenig Methanol und läßt in ca. 800 ml Wasser einfließen. Ausbeute: 0,40 g (71%). Aus Methanol umkristallisiert, $F_p = 155$ °C (Zers.).

Eingegangen am 26. Mai und 20. Juni 1967 [Z 535]

[*] Priv.-Doz. Dr. Dr. R. Brossmer
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie
69 Heidelberg, Jahnstraße 29

[1] Untersuchungen über Pyrimidine, V. Mitteilung. — IV. Mitteilung: R. Brossmer u. D. Ziegler, Angew. Chem. 79, 322 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 369 (1967).

[2] R. E. Cline, R. M. Fink u. K. Fink, J. Amer. chem. Soc. 81, 2521 (1959); R. Brossmer u. E. Röhm, Liebigs Ann. Chem. 692, 119 (1966).

[3] Chromatographisch einheitliche Rohsubstanz.

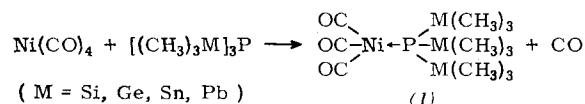
[4] 5-Benzyl-uracil: T. B. Johnson u. J. C. Ambelang, J. Amer. chem. Soc. 60, 2941 (1938). — Substituierte 2-Amino-5-benzyl-uracile: E. A. Falco, S. DuBreuil u. G. H. Hitchings, J. Amer. chem. Soc. 73, 3758 (1951).

Organometallphosphin-tricarbonyl-nickel(0)

Von H. Schumann und O. Stelzer [*]

Die Stabilität von Organometallphosphinen des Typs $(R_3M)_nPR_{3-n}$ ($M = Si, Ge, Sn$ und Pb) wird auf eine Beteiligung des „freien“ Elektronenpaares am Phosphor an der kovalenten $M-P$ -Bindung zurückgeführt [1]. Alle bisherigen Versuche, Organometallphosphine mit vier- oder fünfbindigem Phosphor darzustellen, blieben ohne Erfolg. Bei einer Beanspruchung des „freien“ Elektronenpaares, etwa durch Quaternierung des Phosphors oder durch Oxidation, erfolgte eine Spaltung der Metall-Phosphor-Bindung.

Durch Umsetzung von Tetracarbonylnickel mit Tris-(trimethylsilyl)-, -(trimethylgermanyl)-, -(trimethylstannyl)- oder -(trimethylplumbyl)-phosphin in Tetrahydrofuran bei Raum-



temperatur gelang es nun, Carbonylnickel(0)-Komplexe (1) zu synthetisieren, in denen erstmals stabile organometallsubstituierte Phosphine mit vierbindigem Phosphor vorliegen.

Die Verbindungen, die nach vierstündigem Röhren unter N_2 -Atmosphäre mit quantitativen Ausbeuten in Form farbloser Kristalle entstehen, können nach Abdestillieren des Lösungsmittels in hoher Reinheit isoliert werden. Sie sind im Gegensatz zu den Ausgangsphosphinen erstaunlich beständig gegen Luft. Sie zerfallen allerdings, teilweise schon bei recht niedrigen Temperaturen, unter Metallabscheidung.

(1), M	Zers.-P. (°C)	$J^{11}HCM^{31}P$ (Hz)	νCO (cm $^{-1}$)	νPM_3 (cm $^{-1}$)	νNiP (cm $^{-1}$)
Si	30	5,2	2074 1995	363	478
Ge	100	4,65	2070 1996	362	454
Sn	90	3,35	2057 1968	345	448
Pb	85	2,9	2049 1960	321	446

Die durchwegs beachtliche Vergrößerung der Kopplungskonstanten $J^{11}HCM^{31}P$ der Komplexe gegenüber denen der freien Organometallphosphine (Si: 4,62 Hz; Ge: 4,00 Hz; Sn: 1,95 Hz; Pb: 0 Hz) bestätigt die Zunahme des s-Charakters der $P-M$ -Bindungen beim Übergang vom p^3 -hybridisierten Phosphoratom in den freien Phosphinen zum sp^3 -hybridisierten Phosphor in den Komplexen. Im IR-Spektrum findet man die für die Symmetrie C_{3v} geforderten zwei CO -Valenzschwingungen [2], die sich erwartungsgemäß mit zunehmender Größe des Phosphinliganden nach längeren Wellenlängen verschieben. Zusätzlich zu den inneren Schwingungen der Trimethylmetallgruppen erscheinen zwischen 4000 und 280 cm $^{-1}$ noch zwei Banden, die wir den $\nu_{as}PM_3$ (E) und $\nu_{Pn}A_1$ der Atomgruppe M_3PNi (C_{3v}) zuordnen. Die im Vergleich zu den Tris(organometall)phosphinen nur geringfügige langwellige Verschiebung der $\nu_{as}PM_3$ zeigt, daß die $M-P$ -Bindung durch die Komplexbildung nur wenig geschwächt wird. Die Beständigkeit der neuen Verbindungen gegenüber Sauerstoff stützt die Hypothese, daß bei der Oxidation von Organometallphosphinen der Angriff des Sauerstoffs am „freien“ Elektronenpaar des Phosphors stattfindet [3]. In den Komplexen (1) steht dieses Elektronenpaar durch die Koordination zum Nickel nicht mehr für elektrophile Angriffe zur Verfügung.

Eingegangen am 21. Juni 1967 [Z 533]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Schumann, cand. chem. O. Stelzer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] H. Schumann, Habilitationsschrift, Universität Würzburg, 1967.

[2] W. F. Edgell u. M. P. Dunkle, Inorg. Chem. 4, 1629 (1965).

[3] H. Schumann, P. Jutzi, A. Roth, P. Schwabe u. E. Schauer, J. organometal. Chem., im Druck.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Intramolekulare Wasserstoffbrücken in Nitrosophenolen

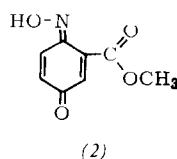
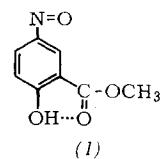
Von H. Uffmann [*]

Tautomeriegleichgewichte vom Typ 4-Nitrosophenol \rightleftharpoons 1,4-Benzoquinon-4-oxim stellen sich über ein mesomeres Ion ein, das selbst wesentlich am Gleichgewicht beteiligt sein kann [1]. Die Bildung des Ions und die Einstellung des Gleichgewichts

[*] Dr. H. Uffmann
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
3 Hannover, Callinstraße 46

[1] E. HAVINGA u. A. SCHORS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 69, 457 (1950); H. Uffmann, Tetrahedron Letters 1966, 4631.

werden durch innere Wasserstoffbrücken unterdrückt. So ist z.B. die 2-Methoxycarbonyl-Verbindung (1) sowohl im festen Zustand als auch in Benzol oder Dioxan ein reines



Nitrosophenol. Dagegen ist die 3-Methoxycarbonyl-Verbindung (2) im festen Zustand ein Chinonoxim mit zwischenmolekularer Wasserstoffbrücke. Die Oximgruppe steht in