

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.

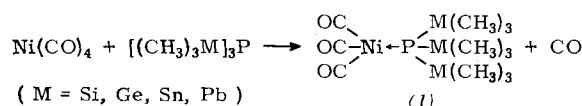
[4] 5-Benzyl-uracil: T. B. Johnson u. J. C. Ambelang, J. Amer. chem. Soc. 60, 2941 (1938). — Substituierte 2-Amino-5-benzyl-uracile: E. A. Falco, S. DuBreuil u. G. H. Hitchings, J. Amer. chem. Soc. 73, 3758 (1951).

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“ Elektronenpaars 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“ Elektronenpaars, 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 organometall-substituierte 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)	$J^{1HCM^{31}P}$ (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 Kopplungs-constanten $J^{1HCM^{31}P}$ 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 $\nu_{PNi}(A_1)$ 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

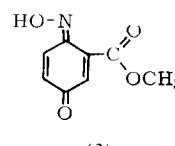
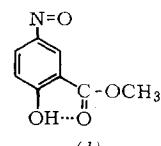
Von H. Uffmann [*]

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

anti-Stellung zur Methoxycarbonyl-Gruppe, wie das auch bei anderen Chinon-4-oximen mit Substituenten an C-3 der Fall ist [2].

5-Methoxy-2-nitrosophenol existiert in einer braungrünen und einer orangefarbenen Form. Burawoy^[3] hat aus den Elektronenspektren dieser Verbindung in verschiedenen Medien auf ein Gleichgewicht zwischen Nitrosophenol mit innerer Brücke und Chinonoxim mit innerer Brücke geschlossen. Bartindale^[4] stellte fest, daß in der orangefarbenen Form im festen Zustand ein Chinonoxim mit zwischenmolekularer Brücke und *anti*-Stellung der Oximgruppe zum Chinon-Sauerstoffatom vorliegt, was in Einklang mit dem Verhalten der 1,4-Chinonoxime steht [2]. Mit Hilfe von IR- und Elektronenbanden-Spektren der beiden festen Formen und in verschiedenen Lösungsmitteln und anhand der Abhängigkeit der Spektren von der Wasserstoffionenkonzentration und der Temperatur ließ sich zeigen, daß in Tetrachlorkohlenstoff ein 2-Nitrosophenol mit innerer Brücke, in polaren Lösungsmitteln ein Gleichgewicht zwischen dem Nitrosophenol mit innerer Brücke, dem mesomeren Ion und dem Chinonoxim mit zwischenmolekularer Brücke vorliegt (vgl. dazu jedoch^[5]).

Ein 1,2-Chinonoxim mit innerer Wasserstoffbrücke ist zu erwarten, wenn ein Substituent in der zweiten Nachbarstellung zur Oximgruppe deren Ausweichen aus der *syn*-Stellung zum Chinonsauerstoff behindert, die Art der Substitution jedoch die Chinonoxim-Struktur begünstigt. Solch ein Fall liegt im 1,2-Naphthochinon-1-oxim vor. Unter dem Einfluß polarer Lösungsmittel wird auch hier die innere Wasserstoffbrücke teilweise aufgebrochen, so daß neben dem Naphthochinonoxim mit innerer Brücke das mesomere Ion und 1-Nitroso-2-naphthol im Gleichgewicht vorliegen.

[GDCh-Ortsverband Hannover,
am 23. Februar 1967]

[VB 71]

[2] H. Uffmann, Z. Naturforsch., im Druck.

[3] A. Burawoy et al., J. chem. Soc. (London) 1955, 3727.

[4] G. W. R. Bartindale et al., Acta crystallogr. 12, 111 (1959).

[5] C. Romers, Acta crystallogr. 17, 1287 (1964).

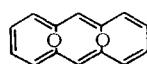
Elektronenspinresonanz-Untersuchungen an überbrückten Annulenen

Von F. Gerson^[*]

Um die ESR-Spektren von Radikal-Ionen der überbrückten Annulene (1) bis (4) zu deuten, kann man von einem Modell des zehn- oder vierzehngliedrigen π -Elektronen-Perimeters ausgehen^[1].



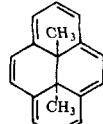
(1)
 $X = \text{CH}_2, \text{O}, \text{NH}$



(2)



(3)



(4)

[*] Dozent Dr. F. Gerson

Laboratorium für Organische Chemie
CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6

[1] Vgl. auch: F. Gerson, E. Heilbronner, N. Joop u. H. Zimmermann, Helv. chim. Acta 46, 1940 (1963); F. Gerson u. J. D. W. van Voorst, ibid. 46, 2257 (1963); F. Gerson, E. Heilbronner u. V. Boekelheide, ibid. 47, 1123 (1964); F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll u. E. Vogel, ibid. 48, 1494 (1965); F. Gerson: Hochauflösende ESR-Spektroskopie, dargestellt anhand aromatischer Radikal-Ionen. Verlag Chemie Weinheim 1967, im Druck, Kap. 2.5.

Die tiefsten antibindenden (ψ_a) und die höchsten bindenden Orbitale (ψ_b) beider Perimeter sind zweifach entartet. Sie lassen sich als ψ_a^+ und ψ_a^- bzw. als ψ_b^+ und ψ_b^- klassifizieren. Darin bedeutet „Plus“ symmetrisch und „Minus“ antisymmetrisch bezüglich einer Ebene, die durch zwei gegenüberliegende Zentren des Perimeters geht und senkrecht auf der Ebene des Perimeters steht. Die Überbrückung des Systems bewirkt, daß die Entartung von ψ_a^+ und ψ_a^- einerseits und von ψ_b^+ und ψ_b^- andererseits aufgehoben wird. In den Radikal-Anionen der überbrückten [10]-Annulene (1) und (3) besetzt das ungepaarte Elektron das antisymmetrische Orbital ψ_a^- , welches demnach tiefer liegt als ψ_a^+ . In den Radikal-Anionen der überbrückten [14]-Annulene (2) und (4) dagegen befindet sich das ungepaarte Elektron im symmetrischen Orbital ψ_a^+ , welches hier stabiler ist als ψ_a^- . Aus der Verbindung (4) läßt sich auch das Radikal-Kation darstellen. Dabei bleibt ein ungepaartes Elektron im symmetrischen Orbital ψ_b^+ übrig, welches somit eine höhere Energie aufweist als ψ_b^- .

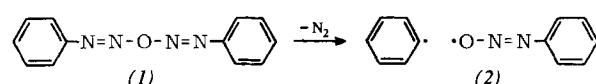
Diese Resultate erlauben, auf die Art und Richtung des Effektes zu schließen, den die Brücken auf die π -Elektronensysteme in den Verbindungen (1) bis (4) ausüben. Berücksichtigt man dabei die Geometrie der Verbindungen, so lauten diese Schlüsse wie folgt: In (1) und (2) ist der Effekt der CH_2 -, O- und NH-Brücken vorwiegend induktiv und elektronen-abstoßend. In (4) dagegen ist es möglich, daß neben einem solchen Effekt auch die Hyperkonjugation zwischen σ -Elektronen der Butanbrücke und den π -Elektronen des Perimeters wirksam ist. In (3) schließlich dürfte der mesomere und elektronen-liefernde Effekt des zentralen Stickstoffatoms die wichtigste Rolle spielen.

[GDCh-Ortsverband Marburg, am 21. April 1967] [VB 78]

Mechanismus der Gomberg-Reaktion und der Phenyllierung mit *N*-Nitroso-acetanilid

Von Ch. Rüchardt^[*]

Phenylierungen von Aromaten durch Gomberg-Reaktion oder *N*-Nitroso-acetanilid-Zerfall lassen sich durch Bildung und Homolyse von Diazoanhydriden (1) einheitlich deuten^[1].



Die Schlüsselhypothese zum Verständnis dieser Reaktionen, die Bildung relativ stabiler Diazotat-Radikale (2), wird durch chemische und physikalische Untersuchungsergebnisse gestützt:

Durch *N*-Nitroso-acetanilid initiierte Styrol-Polymerisationen liefern nur wenig, 1 bis 2 Gew.-% Stickstoff enthaltendes Polymeres. Die inhibierende Wirkung stabiler Diazotat-Radikale durch Abfangen der wachsenden Ketten erklärt die Befunde. Über die gesamte Dauer des *N*-Nitroso-acetanilid-Zerfalls in Benzol beobachtet man ein ESR-Spektrum ($g = 2,0055$) aus drei Liniengruppen, deren Feinaufspaltung die Struktur der Diazotat-Radikale sichert. Durch ^{15}N -Markierung wurden die N-Kopplungskonstanten $a_N = 11,61$ Gauß dem „äußerem“, $a_N = 1,67$ Gauß dem am aromatischen Rest haftenden Stickstoff zugeordnet. Die Spektren der *p*-D- und *p*-tert.-Butyl-diazotat-Radikale lassen sich am besten durch Annahme verschiedener ortho-Kopplungen reproduzieren. Demnach besitzen Diazotat-Radikale eine gewinkelte Struktur wie sie auch für Diazotat-Anionen angenommen wird.

[GDCh-Ortsverband Gießen, am 24. Januar 1967] [VB 61]

[*] Priv.-Doz. Dr. Ch. Rüchardt

Institut für Organische Chemie der Universität

8 München, Karlstraße 23

[1] C. Rüchardt, Angew. Chem. 77, 974 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 964 (1965).