

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.

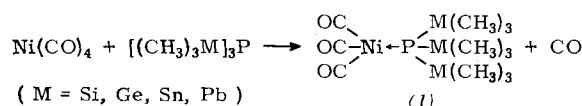
[4] 5-Benzyl-uracil: T. B. Johnson u. J. C. Ambelang, J. Amer. chem. Soc. 60, 2941 (1938). — Substituierte 2-Amino-5-benzyl-uracile: E. A. Falco, S. DuBreuil u. G. H. Hitchings, J. Amer. chem. Soc. 73, 3758 (1951).

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

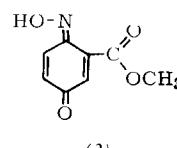
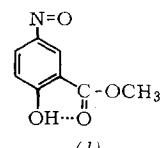
Von H. Uffmann [*]

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