Das Vorhandensein stärkerer ($p-d$) π -Anteile in der Sn—P-Bindung der $(R_3Sn)_3P$ -Verbindung wurde auch aus dem chemischen Verhalten gefolgert⁶. So war es z. B. nicht möglich, das Phosphoratom durch Anlagerung von Sauerstoff, Schwefel, Methyljodid oder C_6H_5N — zu quaternisieren. Man muß daher annehmen, daß zumindest im Falle der Zinn-Verbindung auf Grund der Größenverhältnisse der d -Orbitale des Zinnatoms trotz der nichtebenen Struktur eine Überlappung mit dem freien Elektronenpaar des Phosphoratoms möglich ist.

In der Reihe $[(C_6H_5)_3Sn]_3P$, $[(C_6H_5)_3Sn]_2PC_6H_5$, $(C_6H_5)_3SnP(C_6H_5)_2$, $P(C_6H_5)_3$ ($\delta = 8$ ppm) fällt auf, daß sich die Änderung der chemischen Verschiebung nicht durch feste Inkremente für die $(C_6H_5)_3Sn$ -Gruppe darstellen lassen, wie das in vielen Fällen für Verbindungen des Phosphors der Koordinationszahl 3 beobachtet wird⁷. So lassen sich z. B. die δ -Werte der einzelnen Glieder der analogen Verbindungen $(CH_3)_nP(C_6H_5)_{3-n}$ ($n = 1, 2, 3$) aus der Summe der von FLUCK angegebenen Substituenteninkremente⁸ mit guter Genauigkeit berechnen. Daraus läßt sich ebenfalls ableiten, daß die chemischen Verschiebungen nicht nur durch eine stetige Änderung des σ -Bindungsgerüsts bestimmt werden, sondern, daß offensichtlich andere, nicht additive Effekte eine Rolle spielen, die sehr wahrscheinlich mit den oben diskutierten ($p \rightarrow d$) π -Anteilen im Zusammenhang stehen.

⁶ H. SCHUMANN, P. SCHWABE u. A. ROTH, unveröffentlicht.

⁷ E. FLUCK, Z. Naturforschg. **19b**, 869 [1964].

⁸ E. FLUCK, Chem. Ber. **98**, 2674 [1965].

Zur Analyse des Kernresonanzspektrums des Cyan-allens

DETLEF WENDISCH

Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, Ingenieur-Abteilung AP

(Z. Naturforschg. **22b**, 353—354 [1967]; eingeg. am 13. Januar 1967)

REDDY und Mitarbb.¹ schätzten durch Analogiebetrachtungen die chemische Verschiebung des α -Protons des Cyan-allens (I) zu -200 Hz (relativ zu TMS für 40 MHz) ab. WALZ und KURTZ² untersuchten das Kernresonanzspektrum von reinem Cyan-allen bei 60 MHz in verschiedenen Lösungsmitteln. Die geringe Aufspaltung des vorhandenen einzelnen Signals zeigte eine praktisch gleiche chemische Verschiebung für die drei Protonen von I an. Dieses Ergebnis stand in Einklang mit der Erklärung der chemischen Verschiebung der geminalen Protonen der endständigen CH_2 -Gruppe in I durch die genannten Autoren, welche die chemische Verschiebung dieser Protonen im Chlor-allen als Referenz verwendeten und nach einer Anisotropie-Korrektur für die Shiftlage der CH_2 -Gruppe in I einen Wert von -202 Hz (relativ zu TMS für 40 MHz) abschätzten. In beiden Arbeiten konnte keine komplette Analyse des Spektrums durchgeführt werden.

Untersucht man jedoch das Kernresonanzspektrum des Cyan-allens in einer etwa 3-proz. Lösung in CCl_4 bei einer Meßfrequenz von 100 MHz bei genügend weite Spreitung (z. B. 250 oder 100 cps sweep-width), so kann man das theoretisch zu erwartende AB_2 -Spektrum in seiner Gesamtheit beobachten (s. Abb. 1). Nach erfolgter Kalibrierung³ ergeben sich für die einzelnen Linien die in Tab. 1 zusammengestellten Werte.

¹ G. S. REDDY, L. MANDELL u. J. H. GOLDSTEIN, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4729 [1961].

² H. WALZ u. P. KURTZ, Z. Naturforschg. **18b**, 334 [1963].

Abb. 1.
Kernresonanzspektrum des Cyan-allens.

Linie	Frequenz [Hz] *
ν_1	-487,83
ν_2	-491,10
ν_3	-496,46
ν_4	-500,04
ν_5	-501,82
ν_6	-501,82
ν_7	-505,20
ν_8	-509,97

Tab. 1. Vermessene Linien des AB_2 -Systems des Cyan-allens.

* Relativ zu TMS für 100 MHz.

³ Die Kalibrierung erfolgte durch exakte Messung der Frequenz des Frequency-Sweeps an mehreren Stellen des Spektrums unter Benutzung eines Zählers der Fa. Hewlett-Packard (5245 L Electronic Counter).

Die Analyse des AB₂-Systems liefert unter Verwendung der üblichen expliziten Formeln die entsprechenden Kernresonanz-spektroskopischen Parameter:

$$\begin{aligned} \nu_A &= \nu_3 = -496,46 \text{ Hz von TMS für 100 MHz,} \\ \nu_B &= (\nu_5 + \nu_7)/2 = -503,51 \text{ Hz von TMS für 100 MHz,} \\ |J_{AB}| &= 1/3[(\nu_4 - \nu_1) + (\nu_8 - \nu_6)] = 6,79 \text{ Hz.} \end{aligned}$$

Rechnet man die chemischen Verschiebungen auf 40 MHz um, so erhält man für die chemische Verschiebung des α -Protons – 198,58 Hz und für die Shiftlage der geminalen Protonen – 201,40 Hz. Diese Werte sind

⁴ Vgl. etwa: H. SUHR, in „Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der Organischen Chemie“ (Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. 8), Springer-Verlag, Berlin 1965.

dann in sehr guter Übereinstimmung mit den Voraussetzungen von REDDY und Mitarbb.¹ sowie von WALZ und KURTZ². Der Wert von 6,79 Hz für die Kopplungskonstante J_{AB} liegt in der erwarteten Größenordnung derartiger Kopplungen in Allenen⁴.

Die Messungen wurden am Kernresonanzspektrometer HA-100 der Fa. Varian durchgeführt.

Herrn Dr. P. KURTZ danke ich sehr herzlich für die Überlassung einer Substanzprobe des Cyan-allens, die nach dem von ihm beschriebenen Verfahren⁵ dargestellt wurde. Herrn B. HÄHNER danke ich für experimentelle Unterstützung.

⁵ P. KURTZ, Dtsch. Bundes-Pat. 1 064 504 v. 1. 2. 1956/3. 9. 1959, Anmeld. Nr. F. 21815 IVb/12021, Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen (C 1960, 6322); vgl. auch: P. KURTZ, H. GOLD u. H. DISSELNÖTTER, Liebigs Ann. Chem. **624**, 1 [1959].

Die Darstellung der vier möglichen dimeren 1.3-Dimethyluracile durch UV-Bestrahlung von 1.3-Dimethyluracil in einer Eis-Matrix¹

GERHARD FÜRST², EGON FAHR und HEINZ WIESER

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Z. Naturforsch. **22 b**, 354 [1967]; eingegangen am 27. Januar 1967)

Die bei der UV-Bestrahlung von Nucleinsäuren oder von Pyrimidinen in einer Eis-Matrix (gefrorene wäßrige Lösung) entstehenden dimeren Pyrimidine können in vier isomeren Formen vorliegen. Bisher ist es nicht gelungen, alle vier Isomeren direkt bei der UV-Bestrahlung des Monomeren zu erhalten³. Wir konnten nun zeigen, daß bei der UV-Bestrahlung von 1.3-Dimethyluracil in einer Eis-Matrix alle theoretisch möglichen dimeren 1.3-Dimethyluracile gebildet werden.

Eine $1,07 \cdot 10^{-2} m$ ⁴ wäßrige 1.3-Dimethyluracil-Lösung wurde eingefroren und 40 Min. mit UV (Spezial-Analysen-Lampe der Quarzlampen-Gesellschaft, Hanau, mit Hg-Niederdruckbrenner) bestrahlt. Die nach dem Auftauen erhaltenen Bestrahlungsprodukte wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel (Benzol/Aceton 7:3) aufgetrennt. Neben nicht umgesetztem 1.3-Dimethyluracil erhielten wir die vier dimeren Dimethyluracile A, B, C, D im Verhältnis 1:4:10:1,5 (Tab. 1).

Die Isomeren B, C und D sind thermisch stabil; sie lassen sich analytisch rein darstellen. A dagegen zerfällt bereits beim Stehen bei Raum-Temperatur in 1.3-Dimethyluracil, so daß es nicht rein erhalten werden

konnte. Bei der Bestrahlung mit kurzwelligem UV in saurer Lösung gehen alle vier Isomeren ausschließlich in 1.3-Dimethyluracil über (dünnschichtchromatographisch überprüft).

Dimeres ^a	Schmp. [°C] ^b	R _f -Wert ^c
A	210–220	0,20
B	245–248	0,24
C	261–263	0,37
D	264–266	0,59
d	123	0,49

Tab. 1. Dimere 1.3-Dimethyluracile. ^a Von S. Y. WANG werden in einem Übersichts-Artikel, Federat. Proc. **24**, S-71 [1965], ohne weitere Angaben zwei dimere 1.3-Dimethyluracile mit den Schmp. 252–253 °C und 263–264 °C erwähnt. Vermutlich handelt es sich um unsere Isomeren B und C. ^b Umkryst. aus Chloroform/Petroläther (40–60°). ^c Dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel (Benzol/Aceton 1:1). ^d 1.3-Dimethyluracil.

Obwohl wir zur Zeit keine sichere Zuordnung der vier Isomeren auf die vier möglichen Strukturen vornehmen können, ist doch auf Grund der IR-Spektren und des Vergleichs mit den von WEINBLUM und JOHNS³ erhaltenen dimeren Thyminen anzunehmen, daß den Isomeren folgende Strukturen zukommen: A *cis*(5–6/6–5), B *cis*(5–5/6–6), C *trans*(5–5/6–6), D *trans*(5–6/6–5)⁵.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die großzügige Förderung der Untersuchungen.

¹ IX. Mitteilung in der Reihe „Die Einwirkung von Strahlung auf Nucleinsäure-Bestandteile“; VIII. Mitt.: E. FAHR, G. FÜRST, G. DÖRHÖFER u. H. POPP, Angew. Chem. im Druck; VII. Mitt.: G. DÖRHÖFER u. E. FAHR, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 4511.

² In Arbeit befindliche Diplomarbeit, Univ. Würzburg.

³ Vgl. dazu D. WEINBLUM u. H. JOHNS, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **114**, 450 [1966].

⁴ Verwendet man verdünntere Lösungen, so lassen sich nur die Isomeren B und C nachweisen.

⁵ Zur Nomenklatur s. Lit. ¹.