

beute 30 %, bzw. 1.2-Dimethyl-3-ureido-pyrazolid-5-on, (4b), Fp = 165 °C, Ausbeute 60 % fassen. Isomere, offenkettige Strukturen für (4a) und (4b), z. B. $H_2N-CO-NH-CH=CH-CO-N(CH_3)-NHR$, konnten auf Grund des Kernresonanz- und UV-Spektrums ausgeschlossen werden.

Aus (4a) und (4b) werden die Pyrazolone (3a) bzw. (3b) in je 30-proz. Ausbeute durch Zersetzen mit 2 N HCl, Neutralisieren und Ausschütteln mit Essigester erhalten.

Thymin reagiert mit den Hydrazinen wesentlich langsamer, mit (2a) lassen sich nur 1.4-Dimethyl-pyrazol-5-on (Fp = 130–132 °C) und Harnstoff isolieren. Cytosin liefert mit (2a) ein Pyrazolonhydrazon (Pikrat Fp = 153 °C), während es gegenüber (2b) weitgehend resistent ist. Auch an RNS greift (2b) bevorzugt Uracil an. Hydrazin und alkylsubstituierte Hydrazine rufen bei *Escherichia coli* [2] und *Salmonella typhimurium* [3] Mutationen hervor.

Eingegangen am 4. März 1964 [Z 695]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] R. Fosse, A. Hieulle, L. W. Bass, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 178, 811 (1924).

[2] F. Lingens, Z. Naturforsch. 19b, 151 (1964).

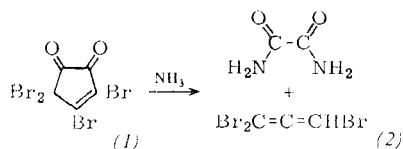
[3] F. Lingens, H. Kraus u. S. Lingens, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., im Druck.

Tribromallen und Perbromallen

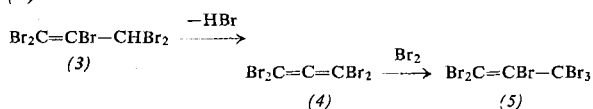
Von Prof. Dr. A. Roedig, Dipl.-Chem. N. Detzer und Dr. H. J. Friedrich

Chemisches Institut der Universität Würzburg

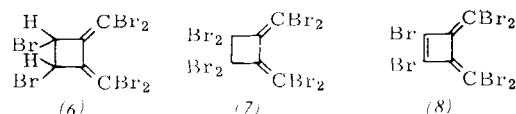
Tetrabrom-cyclopent-1-en-3,4-dion (1) erfährt durch flüssiges NH_3 in Propan bei –75 °C eine Fragmentierung zu Oxamid und Tribromallen (2), das nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuumrotationsverdampfer bei –70 °C in reiner Form isolierbar ist (Ausbeute 75 %).



(2) addiert Brom in CCl_4 bei Raumtemperatur rasch zu Pentabrompropen (3), das sich nach dem beim 3-H-Pentachlor-1-propen beschriebenen Verfahren [1] glatt zu Perbromallen (4) dehydrobromieren läßt (Ausbeute 80 %). Durch weitere Bromaddition an (4) entsteht Perbrompropen (5).



Die IR-Spektren von (2) und (4) in kapillarer Schicht zeigen die für Allene typische Valenzschwingungsbande bei 5,14 μ bzw. 5,12 μ . Im Vergleich zum Perchlorallen [1] ist die Dimerisationstendenz bei (4) und mehr noch bei (2) deutlich herabgesetzt. In CCl_4 bei 40 °C ist die Allenvalenzschwingungsbande von (4) nach 45 min und von (2) nach 90 Std. verschwunden. Das Dimere von (2) (Fp = 137 °C), welches in 50-proz. Ausbeute entsteht, ist auch durch NaOH-Behandlung von (1) [2] erhältlich. Es besitzt entgegen den Literaturangaben [3] die Konstitution eines Hexabrom-1.2-dimethylen-cyclobutans (6). Die Dimerisation von (4) führt zum Perbrom-1.2-dimethylen-cyclobutan (7) (Fp = 131 °C), das sich mit Al-Spänen in Äther glatt zum Perbrom-1.2-dimethylen-cyclobuten (8) (Fp = 165 °C) debromieren läßt.



Die UV-Spektren von (6), (7) und (8) in n-Heptan sind denen der entsprechenden Perchlorverbindungen [1,4] sehr ähnlich. Formel (7) wurde auch raman-spektroskopisch bestätigt [5].

Die Struktur (6) mit ringständigen Protonen ergibt sich aus dem Protonenresonanzspektrum, welches Strukturen (auch offenkettige) mit olefinischen Protonen ausschließt. Das 1H -Signal von (6) bei τ = 5,46 ppm (in CCl_4 , Standard Tetramethylsilan) entspricht dem von Cyclobutylbromid (τ = 5,53 ppm) und unterscheidet sich charakteristisch von dem des 1.2-Dibromäthylens (τ = 3,00 ppm). Nach dem Rechen-schemata von Primas, Arndt und Ernst [6] berechnet man für die 1H -Resonanz in (6) τ = 5,49 ppm, während sich für olefinische Protonen τ = 2,95 ppm ergibt.

Eingegangen am 16. März 1964 [Z 697]

[1] A. Roedig, G. Märkl u. B. Heinrich, Angew. Chem. 75, 88 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 47 (1963); A. Roedig, F. Bischoff, B. Heinrich u. G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. 670, 8 (1963).

[2] C. A. Theurer, Liebigs Ann. Chem. 245, 348 (1888).

[3] F. J. Moore u. R. M. Thomas, Am. Chem. J. 39, 974 (1917); T. van der Linden, Recueil trav. chim. Pays-Bas 57, 401 (1938).

[4] Siehe auch A. Roedig u. F. Bischoff, Naturwissenschaften 49, 448 (1962).

[5] J. Brandmüller u. E. Ziegler, Z. analyt. Chem. 200, 299 (1964).

[6] H. Primas, R. Arndt u. R. Ernst, International Meeting of Molecular Spectroscopy, Bologna 1959.

Pentafluor-orthotellursäure, $HO\text{TeF}_5$

Von Doz. Dr. A. Engelbrecht und F. Sladky

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck (Österreich)

Erhitzt man $BaTeO_4$ mit HSO_3F (Molverhältnis 1:10) 3 Std. auf 160 °C, so entsteht nicht in Analogie zur Bildung von SeO_2F_2 [1] das bisher unbekannte TeO_2F_2 , sondern ein Gemisch flüchtiger Tellurverbindungen. Als Hauptbestandteil der zwischen 58 und 65 °C destillierenden Rohfraktion ließ sich eine Verbindung $HTeOF_5$ isolieren (Ausbeute: 25 %), die sich als Fluorsäure des sechswertigen Tellurs erwies (Mol.-Gew. aus der Gasdichte bei 20 °C: 243,5; ber.: 239,6; Fp = 40 ± 1 °C; Kp = 60 ± 1 °C; Dichte, 40 °C flüss.: 2,626 g/cm³; Dampfdruck, 0 °C: 40,2 Torr).

Die farblose Verbindung erstarrt glasig-kristallin und ist über 40 °C eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Sie ist gegen Glas, Quecksilber und Polyäthylen bei Zimmertemperatur beständig. Als Hahnfett verwendeten wir „Halocarbon Oil“ [2].

Die wäßrige Lösung reagiert sofort stark sauer. Qualitative Messungen der Leitfähigkeit solcher Lösungen zeigen, daß $HO\text{TeF}_5$ rasch zu Tellursäure und Flußsäure hydrolysiert. Es gelang bisher nicht, eine schwerlösliche Verbindung des Anions $OTeF_5^-$ aus wäßriger Lösung zu fällen.

Kondensiert man $HO\text{TeF}_5$ auf festes KCl, KF oder K_2CO_3 , so werden HCl, HF, bzw. CO_2 entwickelt. Die Gewichtszunahme im Falle der Umsetzung mit KCl entsprach der Bildung von $KOTeF_5$ mit etwa 95 % Ausbeute.

Das IR-Spektrum von $HO\text{TeF}_5$ enthält eine sehr scharfe Hydroxyl-Bande bei 3670 cm⁻¹.

Die Verbindung reiht sich formal an die Hydroxo-fluoro-Anionen von Elementen der 4. und 5. Gruppe des Periodensystems [3] an. Infolge der Gruppenzahl 6 ist $HO\text{TeF}_5$ kein Hydroxo-fluoro-Anion, sondern eine starke, leicht flüchtige

Säure. Ihre Stabilität beruht zweifellos auf der Absättigung der oktaedrischen Konfiguration des sechswertigen Tellurs durch die 5 Fluorid-Ionen und das Hydroxyd-Ion als Liganden.

Eingegangen am 19. März 1964 [Z 698]

- [1] A. Engelbrecht u. B. Stoll, Z. anorg. allg. Chem. 292, 20 (1957).
 [2] Produkt der Firma Halocarbon Products Corp., Hackensack, N. Y. (USA).
 [3] L. Kolditz u. H. Preiss, Z. anorg. allg. Chem. 325, 263 (1963); weitere Literaturangaben in der Arbeit.

Komplexe zinnorganischer Verbindungen mit Aluminiumhalogeniden

Von Priv.-Doz. Dr. W. P. Neumann,
 Dipl.-Chem. R. Schick [1] und Dr. R. Köster

Chemisches Institut der Universität Gießen und
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Bei Alkylierungen am Zinn erhielt R. Köster [2] 1955 die kristallinen Komplexe (3) und (7). Bis dahin waren nur Verbindungen der Organozinnhalogenide mit Lewis-Basen bekannt [3]. Bei der Darstellung von Ausgangsmaterialien wie Zinntetraalkylen stießen wir ebenfalls auf diese Komplexe [4,5]. Wir fanden für 0,1 M Lösungen in Benzol und Nitrobenzol bei 35°C relativ hohe Leitfähigkeiten von $33 \cdot 10^{-4}$ bzw. $86 \cdot 10^{-1}$ für (3) und $0,3 \cdot 10^{-4}$ bzw. $2,9 \cdot 10^{-1}$ Ohm $^{-1}$ cm 2 für (7). Damit werden die vorgeschlagenen Formulierungen $[R_3Sn]^+[AlCl_4]^-$ für (3) und $[R_2SnCl]^+[AlCl_4]^-$ für (7) [2], zumindest als Gleichgewichtsform, gestützt [6].

Durch kurzes Erwärmen äquimolarer Mengen Organozinnhalogenid und Aluminiumhalogenid auf 90–100°C (klare Schmelze), Abkühlen und Umkristallisieren des Produktes aus Benzol erhielten wir die in Tabelle 1 aufgeführten farblosen, meist in schönen Nadeln kristallisierenden Verbindungen. Wegen ihrer starken Feuchtigkeitsempfindlichkeit muß unter sorgfältigem Luftausschluß (Argon) gearbeitet werden.

Tabelle 1. Schmelzpunkte und kryoskopische Daten der Verbindungen (1) bis (9).

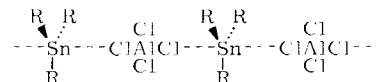
Verbindung	Fp [°C]	Mittleres Teilchengewicht [a]					
		Formelgewicht bei der Konzentration					
		0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10 Mol/l
(1), $(CH_3)_3SnCl \cdot AlCl_3$	91	1,04	1,40	—	—	—	—
(2), $(CH_3)_3SnBr \cdot AlBr_3$	111	—	—	—	—	—	—
(3), $(C_2H_5)_3SnCl \cdot AlCl_3$	23	1,09	1,52	2,48	3,50	4,51	5,52
(4), $(C_2H_5)_3SnBr \cdot AlBr_3$	49	0,95	1,03	1,31	—	—	—
(5), $(isoC_4H_9)_3SnCl \cdot AlCl_3$	90	0,92	0,98	1,15	1,37	1,63	—
(6), $(CH_3)_2SnBr_2 \cdot AlBr_3$	73	0,91	0,93	0,97	—	—	—
(7), $(C_2H_5)_2SnCl_2 \cdot AlCl_3$	84	0,92	0,94	1,00	1,06	—	—
(8), $(C_2H_5)_2SnBr_2 \cdot AlBr_3$	72	0,94	0,96	0,98	—	—	—
(9), $(nC_4H_9)_2SnCl_2 \cdot AlCl_3$	55	—	0,96	1,01	1,05	—	—

[a] Kryoskopisch in Benzol ermittelt.

Bei schonender Alkoholyse von (3) und (7) entweicht kein Gas; Alkylgruppen am Aluminium sind also nicht vorhanden. Wird (3) dagegen länger erhitzt, so entsteht wenig $(C_2H_5)AlCl_2$. — Trialkylzinn-halogenid ist ein stärkerer Komplexbildner als Dialkylzinn-halogenid. Beispielsweise wird beim Erwärmen mit einer äquimolaren Menge

Die Dialkylzinn-dihalogenid-Komplexe (6)–(9) ändern ihr mittleres Teilchengewicht in Benzol wenig mit der Konzentration; sie dissoziieren etwas (Tabelle 1). Die symmetrische Sn–C-Schwingung im IR-Spektrum des Dimethylzinn-dibromids bei 514 cm $^{-1}$ spaltet sich im Komplex (6) in zwei etwa halb so starke Banden bei 508 und 521 cm $^{-1}$ (Suspension in Nujol).

Das mittlere Teilchengewicht der Trialkylzinnhalogenid-Komplexe (1) und (3)–(5) in Benzol ist dagegen stark konzentrationsabhängig (Tabelle 1); es tritt Assoziation auf. Im IR-Spektrum von (2) stellten wir in Benzol mit steigender Konzentration eine Schwächung der symmetrischen Sn–C-Schwingung bei 512 cm $^{-1}$ (gegenüber der asymmetrischen bei 543 cm $^{-1}$) und im festen Zustand (Suspension in Nujol) ein Verschwinden fest. Im Polymeren ist die $(CH_3)_3Sn$ -Gruppe also ganz oder zumindest nahezu eben; am Zinn herrscht Pentakoordination:



Dies dürfte nach dem Ergebnis der Teilchengewichtsbestimmung auch für die übrigen Trialkylzinnhalogenid-Komplexe (1) und (3)–(5) gelten. Analoge Strukturen wurden u. a. auch bei Trialkylzinn-acylaten [7], -amiden [8] und -fluorosalzen [9] bewiesen oder angenommen.

Eingegangen am 24. März 1964 [Z 705]

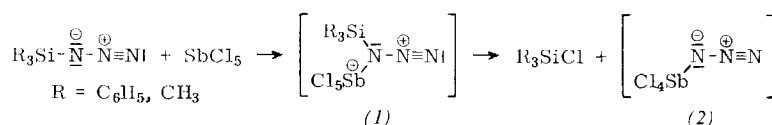
- [1] Vgl. R. Schick, Diplomarbeit, Universität Gießen, 1962.
 [2] R. Köster, zitiert unter [5] und bei H. Zeiss: Organometallic Chemistry. Reinhold, New York 1960, S. 247.
 [3] Zusammenfassung bei R. K. Ingham, S. D. Rosenberg u. H. Gilman, Chem. Reviews 60, 459 (1960).
 [4] W. P. Neumann, Liebigs Ann. Chem. 653, 157 (1962).
 [5] Vgl. W. P. Neumann, Angew. Chem. 75, 225 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 165 (1963).
 [6] O. A. Osipow u. O. E. Kaschireninow, J. allg. Chem. (russ.) 32, 1717 (1962), mischten Äthylzinnchloride mit $AlCl_3$ in Benzol, schließen aus physikalischen Daten (ohne Isolierung einer Substanz) auf das Vorliegen von 1:1-Komplexen und nehmen eine Hexakoordination am Zinn an. Die benzolischen Lösungen sollen keine Leitfähigkeit besitzen.
 [7] M. J. Janssen, J. G. A. Luijten u. G. J. M. van der Kerk, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 90 (1963), dort weitere Lit.; R. Okawara u. M. Ohara, Bull. chem. Soc. Japan 36, 623 (1963).
 [8] M. J. Janssen, J. G. A. Luijten u. G. J. M. van der Kerk, J. organometal. Chem. 1, 286 (1964); dort weitere Lit.
 [9] B. J. Hathaway u. D. E. Webster, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 14; H. C. Clark u. R. J. O'Brien, ibid. 1963, 113; Inorg. Chem. 2, 1020 (1963).

Die Reaktion von Silylaziden mit Antimonpentachlorid [1]

Von Dr. N. Wiberg und cand. chem. K. H. Schmid

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Die Umsetzung von Antimonpentachlorid mit Triphenylsilylazid oder Trimethylsilylazid im Molverhältnis 1:1 bleibt nicht auf der Stufe des Additionsproduktes (1) stehen [2]; dieses zersetzt sich vielmehr augenblicklich unter Silylierung eines am Antimon gebundenen Chlorid-Ions [1]:



$(C_2H_5)_3SnCl$ das $(C_2H_5)_2SnCl_2$ verdrängt und kann bei 11 Torr abdestilliert werden; (3) bleibt zurück. Ein Komplex aus $(C_2H_5)_3SnCl_3$ und $AlCl_3$ war nicht zu isolieren. Bei 90°C entweicht aus der Mischung rasch C_2H_5Cl , zurück bleibt $SnCl_2$. Zinntetraalkyle bilden mit $AlCl_3$ entgegen anderen Berichten [6] keine stabilen Komplexe.

Tetrachloro-antimonazid (2) bildet nach der Sublimation im Hochvakuum (80–90°C) gelbe Kristalle, die bei 126–127°C unter allmählicher Zersetzung zu einer rot-orange aussehenden Flüssigkeit schmelzen. Bei weiterem Erwärmen verpufft das Azid. Im IR-Spektrum liegen $\nu_{as}(N_3)$ bei 2140 cm $^{-1}$, $\nu_s(N_3)$ bei 1180 cm $^{-1}$.