

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<sub>2</sub>N-CO-NH-CH=CH-CO-N(CH<sub>3</sub>)-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 Pyrazolohydrazon (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

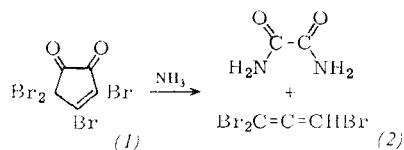
- [1] R. Fosse, A. Hieule, L. W. Bass, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 178, 811 (1924).
- [2] F. Lingens, Z. Naturforsch. 19b, 151 (1964).
- [3] F. Lingens, H. Kraus u. S. Lingens, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., im Druck.

## Tribromallen und Perbromallen

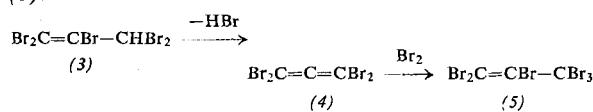
Von Prof. Dr. A. Roedig, Dipl.-Chem. N. Detzer und Dr. H. J. Friedrich

Chemisches Institut der Universität Würzburg

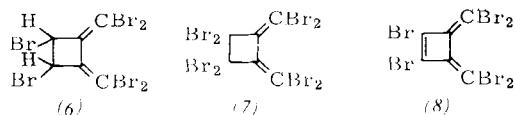
Tetrabrom-cyclopent-1-en-3,4-dion (1) erfährt durch flüssiges NH<sub>3</sub> in Propan bei -75 °C eine Fragmentierung zu Oxamid und Tribromallen (2), das nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuumrotationsverdampfer bei -70 °C in reiner Form isolierbar ist (Ausbeute 75 %).



(2) addiert Brom in CCl<sub>4</sub> bei Raumtemperatur rasch zu Pentabrompropen (3), das sich nach dem beim 3-H-Pentachlor-1-propen beschriebenen Verfahren [1] glatt zu Perbromallen (4) dehydrieren 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 Dimerisationsstendenz bei (4) und mehr noch bei (2) deutlich herabgesetzt. In CCl<sub>4</sub> bei 40 °C ist die Allevolenzschwingungsbande 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 ramanspektroskopisch bestätigt [5].

Die Struktur (6) mit ringständigen Protonen ergibt sich aus dem Protonenresonanzspektrum, welches Strukturen (auch offenkettige) mit olefinischen Protonen ausschließt. Das <sup>1</sup>H-Signal von (6) bei τ = 5,46 ppm (in CCl<sub>4</sub>, 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 Rechenschema von Primas, Arndt und Ernst [6] berechnet man für die <sup>1</sup>H-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.

## Pentafluoro-orthotellursäure, HOTE<sub>5</sub>

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

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

Erhitzt man BaTeO<sub>4</sub> mit HSO<sub>3</sub>F (Molverhältnis 1:10) 3 Std. auf 160 °C, so entsteht nicht in Analogie zur Bildung von SeO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> [1] das bisher unbekannte TeO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, sondern ein Gemisch flüchtiger Tellurverbindungen. Als Hauptbestandteil der zwischen 58 und 65 °C destillierenden Rohfraktion ließ sich eine Verbindung HTEOF<sub>5</sub> 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/cm<sup>3</sup>; 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 HOTE<sub>5</sub> rasch zu Tellursäure und Flußsäure hydrolysiert. Es gelang bisher nicht, eine schwerlösliche Verbindung des Anions OTeF<sub>5</sub><sup>-</sup> aus wässriger Lösung zu fällen.

Kondensiert man HOTE<sub>5</sub> auf festes KCl, KF oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, so werden HCl, HF, bzw. CO<sub>2</sub> entwickelt. Die Gewichtszunahme im Falle der Umsetzung mit KCl entsprach der Bildung von KOTeF<sub>5</sub> mit etwa 95 % Ausbeute.

Das IR-Spektrum von HOTE<sub>5</sub> enthält eine sehr scharfe Hydroxyl-Bande bei 3670 cm<sup>-1</sup>.

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 HOTE<sub>5</sub> 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.  $2,9 \cdot 10^{-1} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2$  für (7). Damit werden die vorgeschlagenen Formulierungen  $[\text{R}_3\text{Sn}]^+[\text{AlCl}_4]^-$  für (3) und  $[\text{R}_2\text{SnCl}]^+[\text{AlCl}_4]^-$  für (7) [2], zumindest als Gleichgewichtsform, gestützt [6].

Durch kurzes Erwärmen äquimolarer Mengen Organozinnhalogenid und Aluminium-halogenid 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).

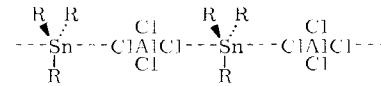
Verbindung	Fp [°C]	Mittleres Teilchengewicht [a]					
		Formelgewicht bei der Konzentration	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08
		Mol/l					
(1), $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl} \cdot \text{AlCl}_3$	91	1,04	1,40	—	—	—	—
(2), $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr} \cdot \text{AlBr}_3$	111	—	—	—	—	—	—
(3), $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl} \cdot \text{AlCl}_3$	23	1,09	1,52	2,48	3,50	4,51	5,52
(4), $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnBr} \cdot \text{AlBr}_3$	49	0,95	1,03	1,31	—	—	—
(5), $(\text{isoC}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl} \cdot \text{AlCl}_3$	90	0,92	0,98	1,15	1,37	1,63	—
(6), $(\text{CH}_3)_3\text{SnBr}_2 \cdot \text{AlBr}_3$	73	0,91	0,93	0,97	—	—	—
(7), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$	84	0,92	0,94	1,00	1,06	—	—
(8), $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnBr}_2 \cdot \text{AlBr}_3$	72	0,94	0,96	0,98	—	—	—
(9), $(\text{nC}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$	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  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$ . – 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 Dimethylzinndibromids bei  $514 \text{ cm}^{-1}$  spaltet sich im Komplex (6) in zwei etwa halb so starke Banden bei  $508$  und  $521 \text{ cm}^{-1}$  (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  $512 \text{ cm}^{-1}$  (gegenüber der asymmetrischen bei  $543 \text{ cm}^{-1}$ ) und im festen Zustand (Suspension in Nujol) ein Verschwinden fest. Im Polymeren ist die  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -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]

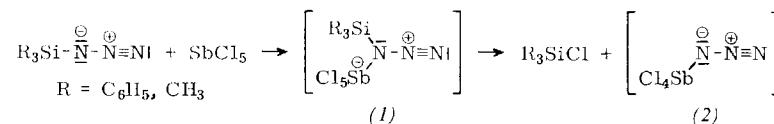
- [1] Vgl. R. Schick, Diplomarbeit, Universität Gießen, 1962.
- [2] R. Köster, zitiert unter [5] und bei H. Zeiss: Organometallic Chemistry, Reinhold, New York 1960, S. 247.
- [3] Zusammenfassung bei R. K. Ingham, S. D. Rosenberg u. H. Gilman, Chem. Reviews 60, 459 (1960).
- [4] W. P. Neumann, Liebigs 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  $\text{AlCl}_3$  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. I, 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]:



Tetrachloro-antimonazid (2) bildet nach der Sublimation im Hochvakuum ( $80$ – $90^\circ\text{C}$ ) gelbe Kristalle, die bei  $126$ – $127^\circ\text{C}$  unter allmählicher Zersetzung zu einer rot-orange aussehenden Flüssigkeit schmelzen. Bei weiterem Erwärmen verpufft das Azid. Im IR-Spektrum liegen  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$  bei  $2140 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{N}_3)$  bei  $1180 \text{ cm}^{-1}$ .

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCl}$  das  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$  verdrängt und kann bei 11 Torr abdestilliert werden; (3) bleibt zurück. Ein Komplex aus  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  war nicht zu isolieren. Bei  $90^\circ\text{C}$  entweicht aus der Mischung rasch  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , zurück bleibt  $\text{SnCl}_2$ . Zinntetraalkyle bilden mit  $\text{AlCl}_3$  entgegen anderen Berichten [6] keine stabilen Komplexe.