

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

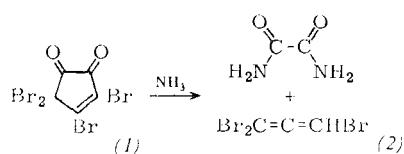
- [1] R. Fosse, A. Hieule, L. W. Bass, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 178, 811 (1924).
- [2] F. Lingens, Z. Naturforsch. 19b, 151 (1964).
- [3] F. Lingens, H. Kraus u. S. Lingens, Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem., im Druck.

## Tribromallen und Perbromallen

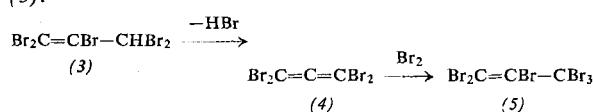
Von Prof. Dr. A. Roedig, Dipl.-Chem. N. Detzer und Dr. H. J. Friedrich

Chemisches Institut der Universität Würzburg

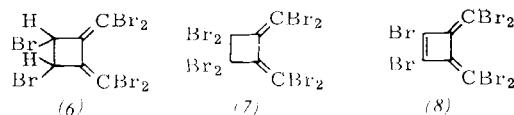
Tetrabrom-cyclopent-1-en-3,4-dion (1) erfährt durch flüssiges NH<sub>3</sub> in Propan bei -75 °C eine Fragmentierung zu Oxamid und Tribromallen (2), das nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuumrotationsverdampfer bei -70 °C in reiner Form isolierbar ist (Ausbeute 75 %).



(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