

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

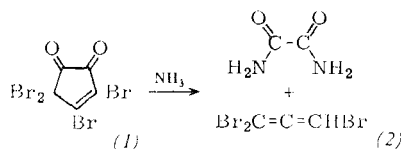
- [1] R. Fosse, A. Hieulle, L. W. Bass, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 178, 811 (1924).
[2] F. Lingens, Z. Naturforsch. 19b, 151 (1964).
[3] F. Lingens, H. Kraus u. S. Lingens, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., im Druck.

Tribromallen und Perbromallen

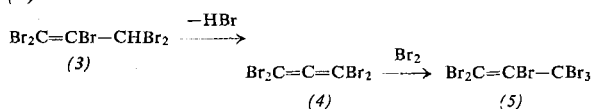
Von Prof. Dr. A. Roedig, Dipl.-Chem. N. Detzer und Dr. H. J. Friedrich

Chemisches Institut der Universität Würzburg

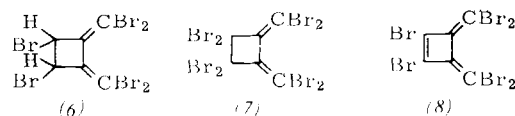
Tetrabrom-cyclopent-1-en-3,4-dion (1) erfährt durch flüssiges NH_3 in Propan bei –75 °C eine Fragmentierung zu Oxamid und Tribromallen (2), das nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuumrotationsverdampfer bei –70 °C in reiner Form isolierbar ist (Ausbeute 75 %).



(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 $\tau = 5,46$ ppm (in CCl_4 , Standard Tetramethylsilan) entspricht dem von Cyclobutylbromid ($\tau = 5,53$ ppm) und unterscheidet sich charakteristisch von dem des 1.2-Dibromäthylens ($\tau = 3,00$ ppm). Nach dem Rechen-schemata von Primas, Arndt und Ernst [6] berechnet man für die 1H -Resonanz in (6) $\tau = 5,49$ ppm, während sich für olefinische Protonen $\tau = 2,95$ 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