

Im Strontiumdisilicid  $\text{SrSi}_2$  bilden die Siliciumatome einen dreidimensionalen Raumnetzverband. Die kürzesten Si–Si-Abstände sind mit 2,41 Å von der gleichen Größenordnung wie im elementaren Silicium (2,34 Å). Die Bindungswinkel Si–Si–Si kommen mit  $113^\circ 2'$  dem Tetraederwinkel recht nahe. Mit sinkender Elektronegativität des Erdalkalimetalls sinkt der kürzeste Si–Si-Abstand von 2,48 Å im  $\text{CaSi}_2$  über 2,41 Å im  $\text{SrSi}_2$  auf 2,34–2,37 Å im  $\text{BaSi}_2$ . Trotz der unterschiedlichen Kristallstruktur hat bei allen drei Verbindungen ein Siliciumatom jeweils drei direkt gebundene Si-Nachbarn.

Jedes Strontiumatom ist von sechs Si-Nachbarn im Abstand von 3,21 Å und von zwei weiteren Si-Atomen im Abstand von 3,43 Å umgeben.

Kristallographische Daten für  $\text{SrSi}_2$ :

Kubisch-pentagonikositetraedisch  $\text{O}_6\text{P}_4\text{Si}_2$ ,  $a = 6,540 \pm 0,002$  Å;  $d_{\text{exp}} = 3,40 \pm 0,05$  g·cm<sup>-3</sup>;  $d_x = 3,42$  g·cm<sup>-3</sup>.

Die Elementarzelle enthält vier Sr-Atome, welche die Punktlage 4a besetzen, und acht Si-Atome auf der Punktlage 8c mit  $x = 0,428$ . Das Minimum für den Richtigkeitsquotienten  $Q_r$  ist sehr flach:

$x_{\text{Si}}$	0,420	0,422	0,424	0,426	0,428	0,430	0,434
$Q_r$	0,14 <sub>3</sub>	0,12 <sub>8</sub>	0,11 <sub>4</sub>	0,10 <sub>9</sub>	0,10 <sub>8</sub>	0,11 <sub>4</sub>	0,16 <sub>5</sub>

Der Parameter x lässt sich daher nicht mit großer Genauigkeit angeben. Mit  $x = 0,428$  wird für die Ebenenserie (hk0)  $Q_r = 0,10_8$ , für die Serie (hk1)  $Q_r = 0,09_2$  und für die Ebenenserie (hk2)  $Q_r = 0,11_4$ . Beim Arbeiten mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung macht sich eine Umweganregung bemerkbar.

Eingegangen am 21. Januar 1965 [Z 900]

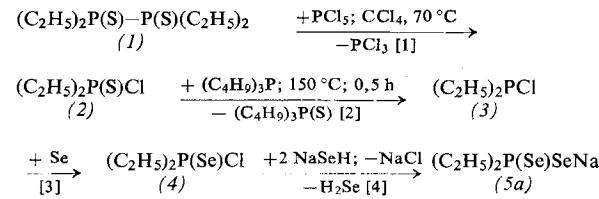
- [1] I. Böhm u. O. Hassel, Z. anorg. allg. Chem. 160, 152 (1927).
- [2] H. Schäfer, K. Janzon u. A. Weiss, Angew. Chem. 75, 451 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 393 (1963).
- [3] J. Witte u. H. G. Schnering, Z. anorg. allg. Chem. 327, 260 (1964).
- [4] E. Busmann, Naturwissenschaften 47, 82 (1960); Z. anorg. allg. Chem. 313, 90 (1961).

## Synthese von Diäthyl-diselenophosphinsäure, ihren Salzen und Estern

Von Prof. Dr. W. Kuchen und Dipl.-Chem. B. Knop

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen

Natrium-diäthyldiselenophosphinat (5a) wurde mit 80-proz. Ausbeute [bezogen auf (4)] auf folgendem Weg erhalten:



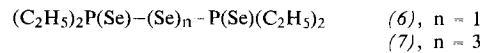
Zur Bildung von (5a) aus (4) wurde Selenwasserstoff im stöchiometrischen Verhältnis in eine alkoholische Lösung von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  eingeleitet und die Lösung anschließend unter Eiskühlung tropfenweise mit (4) versetzt.

Lösen von (5a) in Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$  (95 : 5 v/v) und Ausfällen mit Ligroin ergab das Dihydrat  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{SeNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5b) in Form farbloser, gut haltbarer Nadeln vom  $\text{Fp} = 129\text{--}130^\circ\text{C}$ .

Aus (5b) wurden mit einem stark sauren Kationenaustauscher (Ionenaustauscher I, E. Merck, Darmstadt) wässrige Lösungen der Diäthyl-diselenophosphinsäure  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{SeH}$  (5) erhalten, die im Dunkeln bei Zimmertemperatur etwa

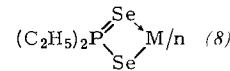
24 Std. haltbar sind und sich im diffusen Tageslicht rasch unter Selenabscheidung zersetzen.

Umsetzung von (5b) mit  $\text{HCl}$  in Benzol bei  $0^\circ\text{C}$  gab die freie Säure (5) – allerdings infolge ihrer Zersetzung nicht völlig rein – als gelbliches Öl. Dieses zersetzte sich schnell zu Bis-(diäthylselenophosphoryl)-selenid (6), farblose Blättchen,  $\text{Fp} = 65^\circ\text{C}$ , und orangefarbenem Bis-(diäthylselenophosphoryl)-triselenid (7),  $\text{Fp} = 135\text{--}137^\circ\text{C}$  [5]. Die Verbindung (6) konnte auch durch Erhitzen von (4) mit (5a) in Benzol synthetisiert werden.



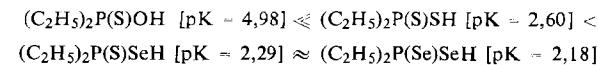
Durch Erwärmen von (5b) mit Alkylbromiden unter Rückfluß wurden der Äthylester ( $\text{Kp} = 105^\circ\text{C}/0,13$  Torr;  $n_D^{20} = 1,6193$ ) und der n-Propylester ( $\text{Kp} = 98^\circ\text{C}/0,1$  Torr;  $n_D^{20} = 1,6037$ ) der Diäthyl-diselenophosphinsäure hergestellt.

Innerkomplexverbindungen der Formel (8) ließen sich aus wässrigen Lösungen verschiedener Metallsalze durch Zugabe von (5b) ausfällen. Dargestellt wurden u. a.: das Zink(II)-Salz ( $\text{Fp} = 151^\circ\text{C}$ ), das Cadmium(II)-Salz ( $\text{Fp} = 158^\circ\text{C}$ ), das



Blei(II)-Salz ( $\text{Fp} = 157\text{--}158^\circ\text{C}$ , zitronengelb), das Palladium(II)-Salz ( $\text{Fp} = 197^\circ\text{C}$ , braunrot), das Wismut(III)-Salz ( $\text{Fp} = 132^\circ\text{C}$ , zinnoberrot), das Indium(III)-Salz ( $\text{Fp} = 146^\circ\text{C}$ , leuchtend gelb) sowie das Thallium(I)-Salz ( $\text{Fp} = 129^\circ\text{C}$ , zartgelb).

Die potentiometrische Bestimmung [6] der scheinbaren Dissoziationskonstanten in 80-proz. wässrigem Isopropanol bei  $20^\circ\text{C}$  ergab für die Säurestärken verschiedener Phosphinsäuren folgende Abstufung:



Eingegangen am 19. Januar 1965 [Z 899]

[1] In Analogie zur Darstellung des  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$ , vgl. W. Kuchen, H. Buchwald, K. Strohberg u. J. Metten, Liebigs Ann. Chem. 652, 28 (1962).

[2] Siehe H. Ulmer, L. C. D. Groenweghe u. L. Maier, J. inorg. nuclear Chem. 20, 82 (1961).

[3] A. Markowska u. J. Michalski, Roczniki Chem. 34, 1675 (1960); Chem. Abstr. 56, 7346 (1962).

[4] Umsetzung in Anlehnung an eine Vorschrift zur Darstellung von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{Na}$ : T. A. Masrjukova, A. E. Shipov u. M. J. Kabachnik, J. allg. Chem. (russ.) 31, 507 (1961); Chem. Abstr. 55, 22101 (1961).

[5] Molekulargewichtsbestimmungen konnten nicht ausgeführt werden, da sich die Lösungen dieser Substanz schnell zersetzen.

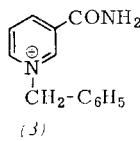
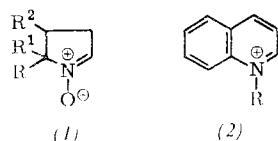
[6] H. Hertel, Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen, 1965.

## Oxydative Phosphorylierung mit Addukten von Phosphat an Verbindungen mit einer $\text{C}=\text{N}^+$ -Doppelbindung

Von Prof. Dr. V. M. Clark [\*], Dr. D. W. Hutchinson und D. E. Wilson

University Chemical Laboratory, Cambridge (England)

Verbindungen der Art (1)–(3), die ein  $\text{sp}^2$ -hybridisiertes C-Atom in Bindung an ein positiv geladenes, an einer Doppelbindung stehendes Stickstoffatom enthalten, bilden mit Tris-(tetra-n-butylammonium)- oder Tris-(trimethylsulfoxonium)-phosphat bei Raumtemperatur in wasserfreien Lösungsmitteln Addukte, die sich spektroskopisch nachweisen lassen (siehe Tabelle).

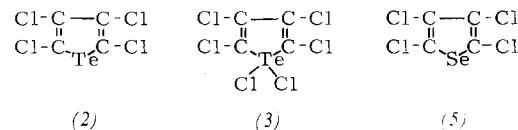


## Darstellung von Tetrachlortellurophen und Tetrachlorselenophen

Von Dr. W. Mack

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., München

Das Ringsystem des Tellurophen ist bisher nur durch die Synthese des Tetraphenylderivates bekannt geworden [1]. Durch Reaktion von Hexachlor-1,3-butadien (1) mit Tellur konnte nunmehr auch Tetrachlortellurophen (2) dargestellt werden.



(2) (3) (5)

Ausgangsmaterial	$\lambda_{\max}$ [m $\mu$ ]	Lösungsmittel	$\lambda_{\max}$ des Addukts [m $\mu$ ][b]
(1a), R=R <sup>2</sup> =H, R <sup>1</sup> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> [1]	245	Dioxan	[a]
(1b), R=R <sup>1</sup> =CH <sub>3</sub> , R <sup>2</sup> =H [1]	244	Dioxan	[a]
(1c), R=R <sup>1</sup> =R <sup>2</sup> =CH <sub>3</sub> [1]	247	Dioxan	[a]
(2a), R=O <sup>2-</sup> [2]	248, 347	Dioxan	[a]
(2b), R=CH <sub>3</sub>	317	Acetonitril	331, 538, 584
(3)	263	Äthanol	290-300

[a] Die Lösung absorbiert bei der gleichen Wellenlänge wie die Ausgangslösung, jedoch mit einer um 90 % geringeren Intensität.

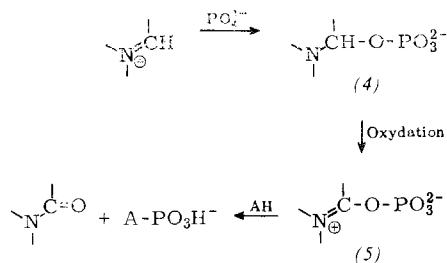
[b] Nach 24 Std.

Die Absorptionsänderungen sind teilweise bereits nach einer Stunde vollständig. Addukte mit ähnlichen spektroskopischen Eigenschaften bilden sich aus (1)-(3) auch mit anderen anorganischen Ionen [1,3].

Die Phosphat-Addukte ließen sich bisher nicht isolieren. Bei den Pyrrolin-1-oxyden (1) scheint die Adduktbildung reversibel zu sein, denn nach Verdünnen der Lösungen mit wasserfreiem Lösungsmittel oder mit Wasser findet man wieder die UV-Absorption der Ausgangslösung.

Verwendet man zur Adduktbildung einen zweifachen Überschuss an Phosphat und oxydiert anschließend, z. B. mit Br<sub>2</sub> oder KMnO<sub>4</sub> bei Raumtemperatur, so läßt sich Pyrophosphat (nach [4] bestimmt) in einer Ausbeute bis zu 25 % nachweisen. Verwendet man zur Adduktbildung nur stöchiometrische Mengen Phosphat, so lassen sich andere Substrate mit den Addukten oxydativ phosphorylieren: Aus Bis-(tetra-n-butylammonium)-monophenylphosphat, KMnO<sub>4</sub> als Oxydationsmittel und dem Phosphat-Addukt von (1b) entsteht Monophenylpyrophosphat mit 25-proz. Ausbeute. Ein Zussatz von Brom zur Lösung des Phosphat-Addukts von (3) in Äthanol gibt Monoäthylphosphat mit 10-proz. Ausbeute.

Diese Phosphorylierungen dürften wie folgt verlaufen (vgl. [5]):



Zu (5) analoge Imidoylphosphate sind als Phosphorylierungsmittel bekannt [6]. Ein (4) entsprechendes Nicotinadenin-dinucleotid-Derivat ist aus Mitochondrien isoliert worden [7].

Eingegangen am 5. Januar 1965, ergänzt am 27. Januar 1965 [Z 904]

[\*] Gegenwärtige Anschrift: School of Molecular Sciences, University of Warwick, Coventry (England).

[1] R. Bonnett, R. F. C. Brown, V. M. Clark, I. O. Sutherland u. Sir Alexander Todd, J. chem. Soc. (London) 1959, 2094.

[2] M. Colonna u. A. Risaliti, Gazz. chim. ital. 83, 58 (1953).

[3] K. Wallenfels u. H. Schüly, Liebigs Ann. Chem. 621, 106 (1959).

[4] D. A. Usher, J. Chromatogr. 12, 252 (1963).

[5] J. A. Barltrop, P. W. Grubb u. B. Hesp, Nature (London) 199, 759 (1963).

[6] V. M. Clark, D. W. Hutchinson, A. J. Kirby u. S. G. Warren, Angew. Chem. 76, 704 (1964), dort Fußnoten [55]-[67]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 678 (1964).

[7] D. E. Griffiths, Federat. Proc. 22, 1064 (1963).

Feingepulvertes Tellur (0,3 Mol) wurde mit 0,6 Mol (1) 40 Std. bei 250 °C geschüttelt. Gebildetes Tellurtetrachlorid wurde mit konzentrierter Salzsäure entfernt. Die anschließende Destillation lieferte 13,1 g (2) [Ausbeute: 14 %] vom Kp = 31 °C/0,02 Torr. Aus Methanol kristallisierten gelbe Nadeln vom Fp = 49 °C.  $\lambda_{\max}$  = 295 m $\mu$ , log ε = 4,05 in Cyclohexan. IR-Spektrum: 695 (m), 805 (s), 1000 (m); 1230 (s) und 1490 (m) cm<sup>-1</sup> [2].

Tetrachlortellurophen nimmt leicht 1 Mol Chlor auf und liefert dabei quantitativ Hexachlortellurophen (3), hellgelbe Kristalle vom Fp = 200 °C. Beim Schütteln einer Suspension von (3) in Benzol mit wässriger Bisulfatlösung bildet sich (2) quantitativ zurück.

Im Gegensatz zu (2) zerfällt (3) unter der Einwirkung wässriger Lauge schnell in 1,2,3,4-Tetrachlor-1,3-butadien (4), tellurige Säure und Chlorid. Diese Ringspaltung ist zusammen mit den Ergebnissen der Elementaranalyse beweisend für die Konstitution von (3) und (2). Auf Grund der Bildung aus (3) erscheint für (4), Fp = 51 °C, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5438 [3], eine cis-cis-Konfiguration wahrscheinlich [4].

Analog zur Synthese von (2) ist auch das bisher unbekannte Tetrachlorselenophen (5) zugänglich [5]: Selen (0,3 Mol) wurde mit 0,3 Mol (1) 20 Std. bei 250 °C geschüttelt. Nach Eingießen in Aceton (Reduktion von Se<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) wurden durch Destillation 25,8 g (5) [Ausbeute: 32 %] erhalten. Kp = 127 °C/15 Torr; aus Äthanol farblose Nadeln vom Fp = 35 °C.  $\lambda_{\max}$  = 266 m $\mu$ , log ε = 3,97 in Cyclohexen. IR-Spektrum: 740 (s), 843 (s), 1033 (m), 1270 (m) und 1510 (m) cm<sup>-1</sup> [2].

Eingegangen am 27. Januar 1965 [Z 906]

[1] E. A. Braye, W. Hübels u. J. Caplier, J. Amer. chem. Soc. 83, 4406 (1961); Ch. Courtot u. Mohammed-Gholi Bastani, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 203, 197 (1936); Chem. Abstr. 30, 71075 (1936).

[2] m = mittel, s = stark.

[3] A. Roedig u. R. Kloss, Liebigs Ann. Chem. 612, 1 (1958).

[4] Vgl. dazu H. H. Freedman, J. org. Chemistry 27, 2298 (1962).

[5] Dem von H. V. A. Briscoe u. I. B. Peel, J. chem. Soc. (London) 1928, 1747, beschriebenen Tetrachlorselenophen kommt nach H. Sugimoto u. S. Umezawa, Bull. chem. Soc. Japan 11, 157 (1936); Chem. Abstr. 30, 59819 (1936), nicht diese Struktur zu.

## Synthese und Eigenschaften von 5-Chlormethyl-cytosin

Von Priv.-Doz. Dr. Dr. R. Brossmer und E. Röhm

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg

Reaktionsfähige Chlormethyl-Derivate von natürlich vorkommenden Pyrimidinbasen waren bisher nur in der Uracil-Reihe bekannt.

Aus 5-Hydroxymethyl-cytosin oder dessen Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen mit Thionylchlorid in Tetrahydro-