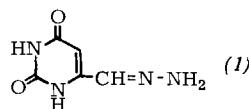


Uracil-4-carbaldehyd-hydrazon^[1]

Von R. Brossmer und D. Ziegler^[*]

Während Uracil-5-carbaldehyd mit Hydrazin nur ein stabiles Azin bildet, liefert der isomere 4-Carbaldehyd auch ein in Wasser schwer lösliches Hydrazon (1) [Ausbeute ohne Aufarbeitung der Mutterlauge: 82%; Fp = 260 °C (Zers.); $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$ ($\epsilon = 15,8 \cdot 10^3$); $\lambda_{\min} = 250 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3,4 \cdot 10^3$)].

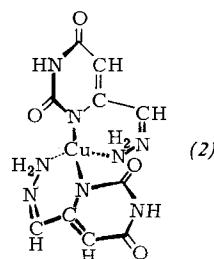


Das Hydrazon (1) reagiert mit aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aldehyden in wässriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung in der Hitze zu gemischten Azinen. Die

gemischtes Azin von (1) mit	Ausb. [2] (%)	Fp (°C)
Crotonaldehyd	75	212–213
Salicylaldehyd	83 [3]	> 300
Terephthalaldehyd [4]	82	> 300
1-Naphthaldehyd	64	274 (Zers.)
Pyridin-3-carbaldehyd	96	278–280 (Zers.)
Uracil-5-carbaldehyd	90	> 300

hellgelben bis orangegegelben Verbindungen kristallisieren meist direkt aus und sind schon ohne Umkristallisieren rein. Dialdehyde, z.B. Terephthalaldehyd, reagieren mit (1) im Molverhältnis 1:2 zu Bisazinen.

Aus der wäßrigen Lösung von (1) entsteht mit Cu(II)-Salzen quantitativ der schön kristallisierte, olivgrüne, sehr schwer lösliche, paramagnetische Komplex (2).



Wie das Molekülmodell zeigt, muß dieser Komplex tetraedrisch gebaut sein. Er ist der erste derartige Innenkomplex des Kupfers mit einem Pyrimidin-Derivat. Mineralsäure zerstört ihn unter Bildung von Cu(II)-Salz und gelben Kristallen, bei denen es sich nach Zusammensetzung und IR-Spektrum um das Uracil-4-carbaldehyd-azin handelt.

Eingegangen am 27. Februar 1967 [Z 457]

[*] Priv.-Doz. Dr. Dr. R. Brossmer und Dipl.-Chem. D. Ziegler Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Institut für Chemie 69 Heidelberg, Jahnstraße 29

[1] IV. Mitteilung über Untersuchungen über Pyrimidine. – III. Mitteilung: R. Brossmer u. D. Ziegler, Tetrahedron Letters 1966, 5253.

[2] Ohne Aufarbeitung der Mutterlauge.

[3] Umkristallisiert aus Dimethylformamid.

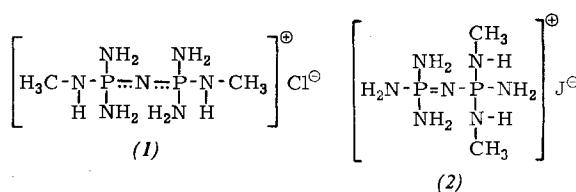
[4] Molverhältnis (1): Terephthalaldehyd = 1:1.

Die Struktur von $[P_2N_7H_{10}(CH_3)_2]J$

Von M. Ziegler^[*]

Gutmann et al.^[1] erhielten bei der Ammonolyse von $(Cl_3PNCH_3)_2$ die Verbindung $P_2N_7C_2H_{16}Cl$; sie schlugen die symmetrische Struktur (1) vor.

Dagegen ergab die Röntgenstrukturanalyse am Jodid^[2], daß die beiden $N-CH_3$ -Gruppen am selben Phosphoratom gebunden sind (2).



Das Jodid kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C_{2h}^5-P2/n . Die Gitterkonstanten sind $a = 6,03 \text{ \AA}$, $b = 23,87 \text{ \AA}$, $c = 8,27 \text{ \AA}$, $\beta = 97^\circ 46'$. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur ergab sich aus dreidimensionalen Patterson- und Fouriersynthesen.

Die vorläufigen Parameter sind:

	x	y	z		x	y	z
J	0,9892	0,1271	0,0824	N_4	0,6198	0,9939	0,7557
P_1	0,4136	0,0379	0,7332	N_5	0,8107	0,1010	0,5105
P_2	0,5744	0,1259	0,5528	N_6	0,4424	0,1620	0,4066
N_1	0,4283	0,0756	0,5731	N_7	0,6633	0,1694	0,6976
N_2	0,4571	0,0665	0,9102	C_1	0,5400	0,2085	0,3330
N_3	0,1706	0,0087	0,7094	C_2	0,4696	0,2032	0,7495

Das Jod ist ionisch gebunden, der Winkel am Brückenstickstoffatom beträgt etwa 130° . Die Abstände der beiden Phosphoratome zu diesem Brückenstickstoff sind unterschiedlich und kürzer als die anderen P–N-Abstände, die gut übereinstimmen und im Mittel $1,61 \text{ \AA}$ betragen. Der vorläufige Residualwert beträgt 0,13.

Eingegangen am 27. Februar 1967 [Z 458]

[*] Dr. M. Ziegler

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[1] V. Gutmann, K. Uváry u. M. Bergmann, Mh. Chem. 97, 1745 (1966).

[2] M. Becke u. B. Scharf, unveröffentlicht.

Trifluormethylsulfenylimino-schwefeldifluorid $CF_3SN=SF_2$ und Bis(trifluormethylsulfenylimino)-schwefel $CF_3SN=S=NSCF_3$

Von A. Haas und P. Schott^[*]

Setzt man Trifluormethylsulfenylamin CF_3S-NH_2 mit SF_4 (Molverhältnis 1:1,3) im Autoklaven bei $20\text{--}60^\circ\text{C}$ (Druck: 2–5 atm) in Gegenwart von CsF als HF-Fänger um, so entsteht ein Gemisch aus $CF_3SN=SF_2$ (1) und $CF_3SN=S=NSCF_3$ (2). Die Verbindung (1) destilliert bei $-20^\circ\text{C}/0,1$ Torr in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle. Durch mehrfache fraktionierende Kondensation in einer Stockschen Vakuumapparatur erhält man (1) rein, als hellgelbe Flüssigkeit, die sich bei 20°C in Glas zersetzt. Ausbeute: 30 %. Der Rückstand wird durch Destillation unter verminderter Druck gereinigt, wobei (2) als hellrote Flüssigkeit, deren verdünnte Lösungen in Benzol gelb sind, übergeht. Ausbeute: 40 %. Beide Substanzen sind durch Elementaranalyse, Molgewichtsbestimmung, IR-, $^{19}\text{F-NMR}$ - und Massenspektrum charakterisiert worden.

Das im NaCl- und KBr-Bereich aufgenommene IR-Spektrum von (1) zeigt starke Banden bei $1287 (\nu_{S-N})$, $1189 (\nu_{asC-F})$, $1135 (\nu_{sC-F})$, $736 (\nu_{asS-F})$ und $665 \text{ cm}^{-1} (\nu_{sS-F})$. Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum enthält zwei Signale bei $-59,8 \text{ ppm} (=SF_2)$ und $51,9 \text{ ppm} (CF_3S-)$, bezogen auf CCl_3F als äußerem Standard. Das Massenspektrum weist neben dem Molekülion bei $m/e = 185$ u.a. die typischen Fragmente $CF_3SN=SF$ ($m/e = 166$), CF_3SN (115), SNS (78) und SN (46) auf.

Auch bei der Umsetzung von CF_3SNCO mit SF_4 in einem 300-ml-Stahlaufkaven bei 100°C und 15 atm bildet sich (1) neben anderen Produkten.

Die Verbindung (2) siedet bei $77^\circ\text{C}/80$ Torr und schmilzt bei -58°C . Ihr IR-Spektrum enthält zwei sehr starke Banden bei 1171 und 1105 cm^{-1} . Absorptionen mittlerer Intensität

erscheinen bei 940, 753, 650, 503 und 464 cm⁻¹. Die chemische Verschiebung des ¹⁹F-Signals liegt bei 52,39 ppm (Cl_3CF als äußerer Standard). Im Massenspektrum treten neben dem Molekülion bei $m/e = 262$ u.a. die typischen Bruchstücke CF_3SNSNS ($m/e = 193$), CF_3SNS (147), SNS (78), CF_3 (69), SN (46) und S (32) auf.

Eingegangen am 28. Februar 1967 [Z 460]

[*] Doz. Dr. Dr. A. Haas und Dipl.-Chem. P. Schott
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

KP₁₅, ein neues Kaliumpolyphosphid

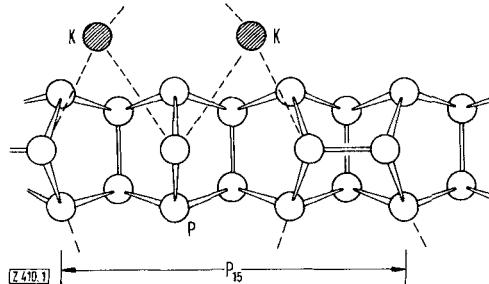
Von H. G. v. Schnering und H. Schmidt [*]

Nach eingehendem Studium der Reaktionsbedingungen im System K/P konnten ausreichende Mengen einer schon früher beobachteten^[1–4], aber nicht näher charakterisierten roten, nadelförmig kristallisierenden Verbindung dargestellt werden. Elementaranalyse und Strukturbestimmung zeigten, daß es sich um das Kaliumpolyphosphid KP₁₅ handelt.

Darstellung, Eigenschaften: Erhitzen von Kalium und rotem Phosphor auf 650 °C in abgeschmolzenen Quarzampullen (Länge 20 cm; Temperaturgefälle 650/200 °C); Ausbeute abhängig vom Verhältnis K:P (günstig: 5 bis 20 At.-% K); Spuren von Wasser begünstigen die Abscheidung erheblich (chemischer Transport über Phosphine?). KP₁₅ scheidet sich bei 300 bis 320 °C in Form durchscheinend-rubinroter, flacher Nadeln ab. Die Verbindung ist geruchlos und an der Luft unbegrenzt beständig. Sie wird von H₂O nicht, von konzentrierten oxydierenden Säuren nur langsam abgebaut. KP₁₅ zersetzt sich bei Schmelzversuchen. Zur Analyse wurden Proben im zugeschmolzenen Rohr mit Brom-Salpetersäure bei 120 °C aufgeschlossen.

Struktur: KP₁₅ kristallisiert triklin ($a = 23,74$, $b = 9,69$, $c = 7,21$ Å, $\alpha = 116,7^\circ$, $\beta = 97,5^\circ$, $\gamma = 90,0^\circ$; Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$; $Z = 4$) mit einer ausgeprägten Zwillingsbildung parallel (100). Die Struktur enthält nach Untersuchungen an Einkristallen längs [010] eindimensional unendliche, röhrenförmige Phosphor-Baueinheiten mit fünfeckigem Querschnitt, die man in P₁₅-Abschnitte aufteilen kann (siehe Abbildung). Von diesen 15 P-Atomen ist eines nur an zwei weitere P-Atome gebunden [P^{\ominus}], während die restlichen mit drei weiteren P-Atomen verknüpft sind [P^{\ominus}]. Die Kaliumatome verbinden jeweils vier (P₁₅)_∞-Einheiten miteinander, wodurch ein zweidimensionaler Verband parallel (100) ent-

steht. Jedes Kaliumatom besitzt 6 nähre P-Nachbarn [2P^{\ominus} in 3,48 Å; 4 P₁₅- in 3,24 oder 3,37 Å]. Berücksichtigt man auch diese Bindungen, so enthält die P₁₅-Einheit drei verschiedene gebundene P-Atome: (I) K-P-K, (II) K-P₁₅, (III) P₁₅, wobei (I) und (II) tetraedrische und (III) pyramidal Struktur besitzen. Die P-P-Abstände betragen 2,18 bis 2,30 Å; die Bindungswinkel am Phosphor liegen zwischen 93 und 112°. Beachtet man die Sonderstellung von (I) im Zusammenhang mit den K-P-Abständen [$d(\text{K}-\text{P}^{\ominus}) > d(\text{K}-\text{P}_{15})$], so kann daran gedacht werden, daß K⁺- und P₁₅[−]-Ionen vorliegen.



Die Strukturen von KP₁₅ und von HgPbP₁₄^[4] [hier ist P₁₅ durch Pb ersetzt und eine P-P-Brücke gelöst] zeigen, daß bei solchen Polyphosphiden P₅-Einheiten eine Rolle spielen (siehe Abbildung). Es sei auch auf die Verbindungen KP₁₀^[1] und TiP₅^[5] hingewiesen, deren Aufbau noch unbekannt ist. Zusatz bei der Korrektur: Daß diese röhrenförmigen Bauelemente tatsächlich auch die Struktur des Hittorfsschen Phosphors aufbauen, konnte kürzlich von Thurn und Krebs gezeigt werden^[6].

Eingegangen am 2. Januar 1967 [Z 410]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. G. von Schnering und
Dipl.-Chem. H. Schmidt
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Hindenburgplatz 55

- [1] H. D. Korte, Dissertation, Universität Münster, 1960.
- [2] G. Gnutzmann, F. W. Dorn u. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 309, 210 (1961).
- [3] H. Krebs, K. H. Müller, I. Pakulla u. G. Zürn, Angew. Chem. 67, 524 (1955).
- [4] H. Krebs u. Th. Ludwig, Z. anorg. allg. Chem. 294, 257 (1958).
- [5] H. Puff, H. Spender u. H. Gotta, Naturwissenschaften 53, 405 (1966).
- [6] H. Thurn u. H. Krebs, Angew. Chem. 78, 1101 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1047 (1966).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Adsorption und Verteilung

Zu einer Vortragstagung zum Thema „Adsorption und Verteilung in der analytischen Chemie“ fand sich der Fachverband Analytische Chemie der Chemischen Gesellschaft in der DDR am 31. Oktober und 1. November 1966 in Leipzig zusammen.

Aus den Vorträgen:

Verteilung von Triphenylbleiverbindungen zwischen wässrigen und organischen Phasen

R. Bock und H. Deister, Mainz

Behandelt man Chloroform-Lösungen von Triphenylblei-Verbindungen, z.B. Triphenylbleichlorid oder -bromid, mit alkalischen wässrigen Lösungen, so bildet sich Triphenylbleihydroxid, welches unter weitgehender Kondensation zu Hexaphenyl-dibleioxid in der organischen Phase gelöst bleibt. Mit diesem Reagens können zahlreiche anorganische und

organische Anionen aus wässrigen Lösungen ausgeschüttelt werden (z. B.: Cl[⊖], Br[⊖], J[⊖], CO₃^{2⊖}, AsO₄^{3⊖}).

Die Anionen lassen sich mit wässrigem Alkali wieder aus der organischen Phase zurückextrahieren, wobei das Reagens regeneriert wird. Auf diese Weise sind Anionen-Trennungen möglich, z.B.: Selenit-Tellurit, Chlorid-Sulfat, organ. Hydroxysäuren-Aminosäuren.

Bestimmung von Benzoe- und Phthalsäure in Terephthalsäure durch Verteilungschromatographie

W. Czerwinski und J. Guberska, Warschau (Polen)

Für die chromatographische Trennung und Bestimmung kleiner Mengen Benzoe- und Phthalsäure wurden Unterschiede in den Sorptionen dieser Säuren auf stark sauren Kationenaustauschern in der H-Form ausgenutzt. Die Be-