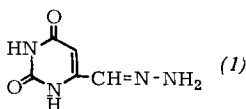


Uracil-4-carbaldehyd-hydrazon^[1]

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.); $\lambda_{\max} = 311 \text{ nm}$ ($\epsilon = 15,8 \cdot 10^3$); $\lambda_{\min} = 250 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3,4 \cdot 10^3$)].

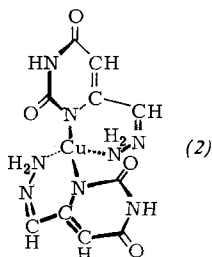


Das Hydrazon (1) reagiert mit aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aldehyden in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung in der Hitze zu gemischten Azinen. Die

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 orangefelben 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 Innerkomplex 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. 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.

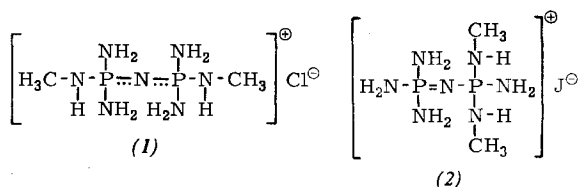
[4] Molverhältnis (1): Terephthalaldehyd = 1:1.

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-CH₃-Gruppen am selben Phosphoratom gebunden sind (2).



Das Jodid kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C_{2h}^2-P2_1/n$. Die Gitterkonstanten sind $a = 6,03 \text{ Å}$, $b = 23,87 \text{ Å}$, $c = 8,27 \text{ Å}$, $\beta = 97^\circ 46'$. 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 Phosphoratom zu diesem Brückenstickstoff sind unterschiedlich und kürzer als die anderen P-N-Abstände, die gut übereinstimmen und im Mittel $1,61 \text{ Å}$ 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. Utvary 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 $20-60^\circ C$ (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 $-20^\circ C/0,1 \text{ Torr}$ 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 $20^\circ C$ in Glas zersetzt. Ausbeute: 30 %. Der Rückstand wird durch Destillation unter vermindertem 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}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 (ν_{asC-F}), 1135 (ν_{sC-F}), 736 (ν_{asS-F}) und 665 cm^{-1} (ν_{sS-F}). Das ^{19}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 äußeren Standard. Das Massenspektrum weist neben dem Molekülion bei $m/e = 185 \text{ u.a.}$ 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-Stahlautoklaven bei $100^\circ C$ und 15 atm bildet sich (1) neben anderen Produkten.

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