

EIX_3^+X^- (C_{3v} -Symmetrie des Kations) und ein kovalentes mit EIX_4 (C_{2v} ; trigonal-bipyramidal) in Analogie zur Gasphase. Bisher konnte kein eindeutiger Beweis für eine der beiden Möglichkeiten erbracht werden. Lediglich die Struktur von TeF_4 ist bekannt^[3].

Wir konnten jetzt die Struktur des festen Tellur(IV)-chlorids durch eine vollständige Röntgenstrukturanalyse an einem verzwillingten Kristall aufklären. TeCl_4 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{C} 2/c$ mit $a = 17.076$ (8), $b = 10.404$ (5), $c = 15.252$ (8) Å; $\beta = 116.82^\circ$; $Z = 16$; $d_{\text{re}} = 2.959$, $d_{\text{exp}} = 3.01$ g/cm³. Die Gitterkonstanten stimmen mit den bekannten Werten^[1b, 1d] etwa überein. Zur Strukturbestimmung wurden ca. 3000 mit einem Vierkreisdiffraktometer gemessene und auf ein Individuum reduzierte unabhängige Reflexe verwendet. Die Verfeinerung (isotrop) erreicht gegenwärtig $R = 0.09$.

Die Struktur besteht aus einer Anordnung isolierter $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ -Einheiten (Abb.) mit cuban-analogem Aufbau^[4], die zu benachbarten Tetrameren nur van-der-Waals-Kontakte ($\text{Cl} \cdots \text{Cl}$) haben. Jedes Te-Atom ist einseitig im mittleren Abstand 2.31 Å (σ der Einzelwerte 0.006 Å) von drei endständigen Cl-Atomen umgeben und bildet mit diesen eine gleichseitige trigonale Pyramide mit Te an der Spitze. Die Koordination um das Te-Atom wird durch drei mit durchschnittlich 2.93 Å sehr viel weiter entfernte Brücken-Cl-Atome zu einem Oktaeder ergänzt, in dem Te parallel zur C_3 -Achse aus dem Zentrum verschoben ist. Die Te- und Brücken-Cl-Atome besetzen alternierend die Würfellecken des cuban-artigen Gerüstes. Die mittleren Bindungswinkel sind 94.8° für $\text{Cl}(\text{terminal})-\text{Te}-\text{Cl}(\text{terminal})$, 85.1° für $\text{Cl}(\text{Brücke})-\text{Te}-\text{Cl}(\text{Brücke})$ und 94.7° für $\text{Te}-\text{Cl}(\text{Brücke})-\text{Te}$. Die $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ -Baueinheit (exakte Symmetrie C_2) hat fast Td -Symmetrie. Während die kurzen Te-Cl-Bindungen entsprechend der Summe der Kovalenzradien ideale (kovalente) Einfachbindungen sind, muß für die sehr viel schwächeren Te-Cl-Brückenbindungen mit vorwiegend ionischen Bindungsanteilen gerechnet werden. Die Struktur kann also auch in guter Näherung im polaren Grenzfall als Anordnung von TeCl_3^+ -Ionen mit ungefährer C_{3v} -Symmetrie und Cl^- -Ionen beschrieben werden. TeCl_3^+ -Ionen wurden auch in $\text{TeCl}_3^+\text{AlCl}_4^-$ ^[2a, 2e], $\text{TeCl}_3^+\text{AsF}_6^-$ ^[2e, 5] sowie $\text{TeCl}_3^+\text{SbCl}_6^-$ ^[2e] nachgewiesen. Die kürzesten Te \cdots Te-Abstände innerhalb der Tetrameren liegen bei 4.30 Å und schließen Te-Te-Bindungsanteile aus. Die Cl-Atome bilden eine annähernd dichteste Packung (Cl \cdots Cl-Abstände 3.38 bis 4.21 Å), in der 1/4 der Oktaederlücken mit Te besetzt ist (vgl. [1c]).

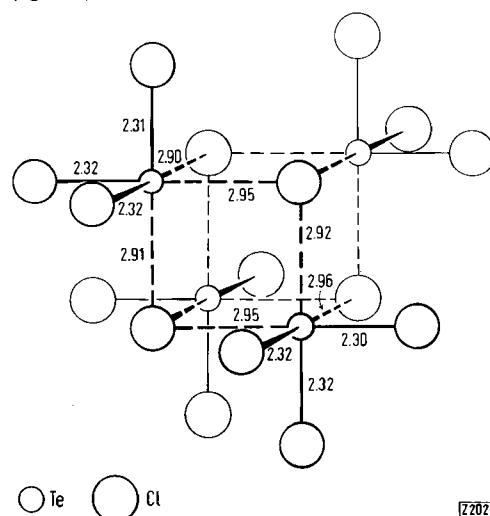


Abb. $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ -Struktureinheit in festem Tellur(IV)-chlorid.

Bemerkenswert ist, daß die Te-Cl-Bindungsabstände in den TeCl_3^+ -Gruppen des TeCl_4 (2.31 Å) wesentlich kürzer sind als bisher für $\text{Te}^{IV}-\text{Cl}$ z. B. an $(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$ (2.51 Å)^[6], TeCl_6^{2-} (2.56 Å)^[7] oder *trans*- $\text{TeCl}_4(\text{SC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2)_2$ (2.53 Å)^[8] bestimmte Werte (vgl. auch^[9]).

Durch die Kenntnis der Struktur des festen TeCl_4 ist es möglich, auch scheinbar sich widersprechende Befunde zu erklären, wie die elektrische Leitfähigkeit dieser Verbindung in der Schmelze und ihre Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, z. B. Benzol. Im Benzol soll TeCl_4 tri- oder tetramer vorliegen^[2b, 10]; dies ist gut aus der Kristallstruktur abzuleiten, wobei unter bestimmten Bedingungen ein Monomerengleichgewicht nicht auszuschließen ist^[2c, 2e, 2f, 10]. Weiterhin lassen sich jetzt die Schwingungsspektren eindeutig zuordnen, das Prinzip der Verzwilligung deuten und charakteristische Daten wie Dipolmoment, hoher Siedepunkt, Kernquadrupolresonanzspektrum^[11] etc. erklären. SeCl_4 und TeBr_4 sind mit TeCl_4 isotyp (vgl. auch^[1c, 1d]).

Eingegangen am 18. März 1970 [Z 202]

[*] Stud.-Ref. B. Buss und Priv.-Doz. Dr. B. Krebs
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8–9

[1] a) *W. R. Blackmore, S. C. Abrahams u. J. Kalnajs*, Acta crystallogr. 9, 295 (1956); b) *A. W. Cordes, R. F. Kruh, E. K. Gordon u. M. K. Kemp*, ibid. 17, 756 (1964); c) *C. B. Shoemaker u. S. C. Abrahams*, ibid. 18, 296 (1965); d) *P. Khodadad, P. Laruelle u. J. Flahaut*, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 259, 794 (1964).

[2] a) *H. Gerding u. H. Houtgraaf*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 73, 737, 759 (1954); b) *N. N. Greenwood, B. P. Straughan u. A. E. Wilson*, J. chem. Soc. (London) A 1966, 1479; 1968, 2209; c) *D. M. Adams u. P. J. Lock*, ibid. 1967, 145; d) *G. C. Hayward u. P. J. Hendra*, ibid. 1967, 643; e) *I. R. Beattie u. H. Chudzynska*, ibid. 1967, 984; f) *N. Katsaros u. J. W. George*, Inorg. chim. Acta 3, 165 (1969).

[3] *A. J. Edwards u. F. I. Hewaidy*, J. chem. Soc. (London) A 1968, 2977.

[4] Ein ähnlicher Aufbau wurde für Trimethylplatin(IV)-chlorid beschrieben: *R. E. Rundle u. J. H. Sturdvant*, J. Amer. chem. Soc. 69, 1561 (1947).

[5] *W. Sawodny u. K. Dehnicke*, Z. anorg. allg. Chem. 349, 169 (1967).

[6] *G. D. Christofferson, R. A. Sparks u. J. D. McCullough*, Acta crystallogr. 11, 782 (1958).

[7] *A. C. Hazell*, Acta chem. scand. 20, 165 (1966).

[8] *S. Husebye u. J. W. George*, Inorg. Chem. 8, 313 (1969).

[9] *O. Foss u. S. Husebye*, Acta chem. scand. 20, 132 (1966); *O. Foss, K. Johnsen, K. Maartmann-Moe u. K. Maroy*, ibid. 20, 113 (1966).

[10] *V. S. Yarkovleva u. B. P. Troitskii*, Chem. Abstr. 54, 11799f (1960); *K. J. Wynne u. P. S. Pearson*, Inorg. Chem. 9, 106 (1970).

[11] *A. Schmitt u. W. Zeil*, Z. Naturforsch. 18a, 428 (1963).

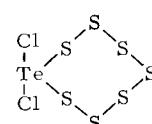
8,8-Dichlor-1,2,3,4,5,6,7,8-heptathiatellur(IV)-ocan^[**]

Von Johannes Weiss und Manfred Pupp^[*]

Als Produkt der Reaktion von TeCl_4 mit Polysulfanen konnten wir eine Verbindung der Zusammensetzung Cl_2TeS_7 isolieren. Die orangefarbenen Kristalle sind an der Luft beständig und in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich; sie lösen sich etwas in CS_2 (ca. 2 g/l). Beim Erhitzen setzt bei 95 °C Schwarzfärbung ein; $F_p = 110$ –112 °C.

Cl_2TeS_7 kristallisiert rhombisch, Raumgruppe $\text{D}_{2h}^{16}\text{-Pmnb}$, mit $a = 8.82$, $b = 9.01$, $c = 13.28$ Å; $Z = 4$; $d_{\text{re}} = 2.65$ g/cm³.

Nach dem vorläufigen Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse ist die Struktur:



Der achtgliedrige Ring hat die gleiche „Kronenform“ wie der S_8 -Ring der α -^[11] und β -Modifikation^[2] des Schwefels. Das Te-Atom ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert: Die Cl-Atome besetzen die Spitzen der Pyramide; eine äquatoriale Position nimmt das nichtbindende Elektronenpaar ein.

Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von 20 g TeCl_4 in 1 l CH_2Cl_2 und 0.5 l CS_2 läßt man unter Rühren bei Raumtemperatur während 4–5 Std. 20 g „Rohsulfan“^[3] in 0.5 l CS_2 tropfen. Es scheiden sich ≈ 18 g Cl_2TeS_7 ab; durch Einengen des Filtrates auf 200 ml lassen sich weitere 2 g gewinnen. Zur Reinigung wird aus CS_2 umkristallisiert.

Eingegangen am 24. März 1970 [Z 204]

[*] Prof. Dr. J. Weiss und Dipl.-Chem. M. Pupp
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[**] 1. Mitteilung über Interchalkogen-Verbindungen.

[1] S. C. Abrahams, Acta crystallogr. 8, 661 (1955); 14, 311 (1961); A. Caron u. J. Donohue, ibid. 18, 562 (1965).

[2] D. E. Sands, J. Amer. chem. Soc. 87, 1395 (1965).

[3] Im wesentlichen H_2S_5 und H_2S_6 ; G. Brauer: Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Bd. 1, S. 315 ff, Enke-Verlag, Stuttgart 1960.

Wie Tabelle 1 zeigt, wird aus Nucleosidgemischen an einem C-Gel in $\text{DMSO}/\text{CHCl}_3$ das nach Watson und Crick komplementäre Guanosin am stärksten retardiert und annähernd quantitativ von den übrigen Nucleosiden getrennt. Dieser Befund sowie die Ergebnisse bei den anderen Nucleosidpaaren lassen sich dadurch erklären, daß die Wasserstoffbrücken zwischen den Basenpaaren unterschiedlich stabil sind^[4]. Es ist bekannt^[5], daß die Paarung von Nucleobasenderivaten in organischen Lösungsmitteln überwiegend durch Wasserstoffbrücken zustandekommt, während in Wasser der Stapelleffekt den höchsten Energieanteil ausmacht. Diese Unterschiede sind verantwortlich dafür, daß am gleichen C-Gel bei gleichen Nucleosidgemischen in $\text{DMSO}/\text{CHCl}_3$ ein anderes Adsorptionsverhalten als in Wasser (Tabelle 2) auftritt.

Beispielsweise wird Adenosin in Wasser so stark am C-Gel adsorbiert, daß eine Adenosin/Guanosin-Trennung in Wasser kaum, dagegen in $\text{DMSO}/\text{CHCl}_3$ annähernd quantitativ gelingt. Aus demselben Grund vertauscht sich die Reihenfolge, mit der A und C eluiert werden, wenn man von $\text{DMSO}/\text{CHCl}_3$ zu Wasser übergeht. In unserem chromatographischen System ist also die Basenpaarung zwischen Cytidin und Guanosin nur dann spezifisch, wenn sie vorwiegend über Wasserstoffbrücken erfolgt, wie dies in $\text{DMSO}/\text{CHCl}_3$ der Fall ist.

Eingegangen am 31. März 1970 [Z 200]

[*] Dipl.-Chem. H. Schott und Doz. Dr. G. Greber
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

[1] G. Greber u. H. Schott, Angew. Chem. 82, 82 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 68 (1970).

[2] H. Schott, G. Greber u. L. Bucsis, Makromolekulare Chem., im Druck.

[3] H. Schott u. G. Greber, Makromolekulare Chem., im Druck.

[4] B. Pullman, P. Claverie u. J. Caillet, J. molecular Biol. 22, 373 (1966).

[5] R. A. Newmark u. C. R. Cantor, J. Amer. chem. Soc. 90, 5010 (1968); B. W. Bangerter u. S. C. Chan, Biopolymers 6, 983 (1968); P. O. P. Ts'o, N. S. Kondo, R. K. Robins u. A. D. Broom, J. Amer. chem. Soc. 91, 5625 (1969).

Trennungen von Nucleosidgemischen an cytidinhaltigen Polymergelen in $\text{DMSO}/\text{CHCl}_3$ oder Wasser

Von Herbert Schott und Gerd Greber^[*]

Nucleosidtrennungen in $\text{DMSO}/\text{CHCl}_3$ (2 : 3) sind an thymin- oder cytidinhaltigen Gelen aufgrund der Basenpaarung nach Watson und Crick möglich^[1]. Wir haben jetzt durch vernetzende Copolymerisation von *N*-Benzoyl- O' - O' -bis(trimethylsilyl)- O' -methacryloyl-cytidin mit *N*-Benzoyl- O' , O' -bis(methacryloyl)cytidin^[2] Cytidine synthetisiert, die in organischen Lösungsmitteln sowie in Wasser quellen und in jedem Baustein einen Cytidinrest tragen. Im Gegensatz zu den mit Tetramethylen-dimethacrylat vernetzten Produkten^[3], in denen nicht jeder Baustein einen Nucleosidrest enthält, gelang an diesen Gelen nicht nur in $\text{DMSO}/\text{CHCl}_3$, sondern auch in Wasser eine Trennung von Gemischen, die aus je zwei der Nucleoside Adenosin (A), Thymidin (T), Cytidin (C) und Guanosin (G) zusammengesetzt waren (Tabelle 1 und 2).

Tabelle 1. Trennung äquimolarer Nucleosidgemische an einem C-Gel in $\text{DMSO}/\text{CHCl}_3$ (2 : 3) bei Zimmertemperatur. Durchmesser der Säule 1 cm.

Säule Höhe (cm)	Nucleo-side	Gesamtmenge (mg)	Lauf-geschw. (ml/Std.)	Trenn-effekt [a]	Elution
					1. 2.
43	TG	25	1.25	++	T G
43	AG	25	1.5	++	A G
100	CG	25	1.5	++	C G
100	TC	50	2.5	+	T C
100	AC	25	1.5	—	A C
100	TA	50	1.25	—	T A

[a] ++ Annähernd quantitative Trennung; + gute Trennung;
— keine Trennung; — geringe Trennung.

Tabelle 2. Trennung äquimolekularer Nucleosidgemische an einem C-Gel in Wasser bei Zimmertemperatur (Säulenmaße 20 cm/2 cm; Gesamtmenge etwa 25 mg).

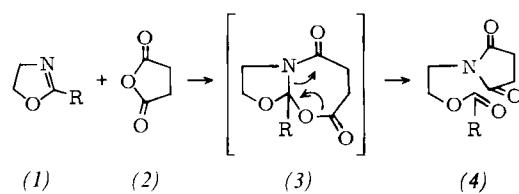
Nucleo-side	Gesamt-menge (ml)	Lauf-geschw. (ml/Std.)	Trenn-effekt [a]	Elution
				1. 2.
CG	40	145	++	C G
TG	40	185	++	T G
CA	20	165	+	C A
TA	20	135	+	T A
AG	40	100	—	A G
TC	20	200	—	

[a] s. Fußnote [a] in Tabelle 1.

Addition von Maleinsäureanhydrid an 2-Isopropyl-2-oxazolin

Von Rudolf Nehring und Wolfgang Seeliger^[*]

2-Oxazoline (1) addieren Monocarbonsäureanhydride und -chloride unter Ringöffnung zu 2-Acyloxyäthyl-[1] bzw. 2-Chloräthyl-*N,N*-diacylaminen^[2]. Mit cyclischen Anhydrienen, wie Phthalsäure- oder Bernsteinsäureanhydrid (2)^[3], entstehen *N*-(2-Acyloxyäthyl)phthalimide bzw. -succinimide (4).



Es kann angenommen werden, daß die reaktive^[4] Doppelbindung von (1) die Anhydridgruppe zunächst addiert, wobei im Falle von (2) die Zwischenstufe (3) entsteht. Für die Existenz einer solchen Zwischenstufe (3) wird im folgenden ein starkes Argument geliefert.

Aus Maleinsäureanhydrid (5) und 2-Isopropyl- (1a) bzw. 5-Methyl-2-isopropyl-2-oxazolin (1b) erhielten wir kristalline Additionsprodukte, denen die Strukturen (6a) bzw. (6b) zugeordnet werden müssen.