

(8) und (9) lassen sich auch darstellen, indem äquimolare ätherische Lösungen von (2) bzw. (3) und von frisch destilliertem SCl_2 in Äther auf die beschriebene Weise miteinander umgesetzt werden.

(7): gelbe flache Stäbchen aus CS_2 . Ausbeute: 57%, Erweichungstemperatur: 160°C . Molekulargewicht (massenspektrometr.): 344.

(8): gelbe Nadeln aus Äther. Ausbeute: 51% (nach dem zweiten Verfahren 15%), $\text{Fp} = 116^\circ\text{C}$. Molekulargewicht (massenspektrometr.): 344.

(9): gelbe Blättchen aus CH_2Cl_2 . Ausbeute: 42% (6%), Erweichungstemperatur: 150°C . Molekulargewicht (massenspektrometr.): 344.

Eingegangen am 15. März 1971 [Z 397]

- [1] 106. Mitteilung der Reihe Beiträge zur Chemie des Schwefels. – 105. Mitteilung: F. Fehér, F. Malcharek u. K. Glinka, Angew. Chem. 83, 331 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 331 (1971).
- [2] F. Fehér, F. Malcharek u. K. Glinka, Z. Naturforsch. 26b, 67 (1971).
- [3] F. Fehér u. W. Becher, Z. Naturforsch. 20b, 1126 (1965).
- [4] Th. Zincke u. O. Krüger, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 3468 (1912).
- [5] M. Langer, persönliche Mitteilung.
- [6] Th. Zincke u. W. Frohneberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 2721 (1909).
- [7] W. R. H. Hurley u. S. Smiles, J. Chem. Soc. 1926, 1821.
- [8] A. W. Wagner, Chem. Ber. 99, 375 (1966).

Zur Struktur ternärer Kupfer(II)- und Chrom(II)-fluoride

Von Hans Georg von Schnering, Bernhard Kolloch und Alfons Kolodziejczyk^[*]

Kürzlich ist berichtet worden, daß in der Struktur von Sr_2CuF_6 planar-quadratische und tetraedrische, in den Strukturen von SrCuF_4 , CaCuF_4 und SrCrF_4 ausschließlich tetraedrische CuF_4 - bzw. CrF_4 -Koordinationen vorliegen^[1]. Das steht im Widerspruch zu unseren Untersuchungen an Einkristallen von Sr_2CuF_6 (grünblau), SrCuF_4 (blaugrün), CaCuF_4 (hellblau) und BaCuF_4 (farblos), die wir aus der Schmelze (Pt-Tiegel) oder durch Sintern (Ag-Bombe) erhielten.

Sr_2CuF_6 kristallisiert nicht tetragonal, sondern orthorhombisch mit $a = 5.708$ (1), $b = 5.708$ (1), $c = 16.446$ (2) Å; $Z = 2$; Raumgruppe Bbam. Die Symmetrie ließ sich eindeutig festlegen. Atompositionen: Sr in 8(d) mit $z = 0.1621$, Cu in 4(b), F(1) in 8(e) mit $x = 0.2495$, F(2) in 16(g) mit $x = 0.6716$, $y = 0.1749$, $z = 0.0830$ ($R = 9.5\%$ mit 160 Reflexen hkl). Die Anordnung von Sr, Cu und F(1) sowie die Beträge der F(2)-Parameter entsprechen weitgehend den Angaben von Hagenmüller et al.^[1]. Durch die veränderte Symmetrie weicht unsere Bestimmung aber bezüglich der Cu-Koordination entscheidend von der zitierten ab. Abstände: $\text{Cu}-\text{F} = 1.954$ Å ($4 \times$) planar-quadratisch; $\text{Sr}-\text{F} = 2.469, 2.481, 2.484, 2.491$ Å (je $2 \times$) würfelförmig.

SrCuF_4 und CaCuF_4 kristallisieren wie auch SrCrF_4 im tetragonalen KBrF_4 -Typ mit ebenfalls planar-quadratischer Cu(II)- bzw. Cr(II)-Koordination. [SrCuF_4 : $a = 5.643$ (2), $c = 10.672$ (5) Å; CaCuF_4 : $a = 5.377$ (2), $c = 10.320$ (5) Å.] Auch hier sind die abweichenden Befunde der anderen Autoren^[1] auf Symmetriefehler zurückzuführen. Es zeigt sich nämlich, daß die Röntgenintensitäten der drei Verbindun-

gen nahezu homometrischen Strukturpaaren entsprechen, bei denen eine Entscheidung zwischen tetraedrischer und quadratischer Anordnung zunächst unmöglich schien, da die relativen Parameter der F-Atome an den jeweiligen Nullpunkt des Metallgitters angepaßt werden. Mit den Reflexen hkl ($l = 2n + 1$) konnten jedoch die F-Parameter und damit auch der Ursprung eindeutig fixiert werden. Die Verbindungen kristallisieren demnach in der Raumgruppe I 4/mcm. Atompositionen: Sr, Ca in 4(a); Cu, Cr in 4(d); F in 16(l) mit $x = 0.1648$, $z = 0.1230$ (SrCuF_4) bzw. $x = 0.1757$, $z = 0.1281$ (CaCuF_4) bzw. $x = 0.1803$, $z = 0.1240$ (SrCrF_4). ($R = 6.6\%$ bzw. 6.2% bzw. 7.9% .) Abstände: $\text{Cu}-\text{F} = 1.858$ bzw. 1.880 Å (je $4 \times$); $\text{Cr}-\text{F} = 1.980$ Å ($4 \times$); $\text{Sr}-\text{F} = 2.506$ bzw. 2.496 Å (je $8 \times$); $\text{Ca}-\text{F} = 2.349$ Å ($8 \times$).

BaCuF_4 kristallisiert wie BaZnF_4 ^[2] orthorhombisch [$\text{Cmc}2_1$; $a = 4.476$, $b = 13.972$, $c = 5.551$ Å; alle Atome in 4(a) Oyz usw. mit (y ; z) = Ba (0.1370; 0.000), Cu (0.4074; 0.0239), F_I (0.4812; 0.3365), F_{II} (0.3020; 0.2427), F_{III} (0.3291; -0.2454), F_{IV} (0.9321; 0.0350); mit 440 Reflexen ist $R = 8.1\%$]. Im Detail lassen sich jedoch deutliche Unterschiede vor allem bei den Cu-F-Abständen feststellen [1.852, 1.872, 1.909, 2.018 und $2.265 (2 \times)$ Å]. Die Ba-Atome sind von neun F-Atomen koordiniert ($\text{Ba}-\text{F} = 2.670$ bis 2.926 Å). Während in der Struktur von BaCuF_4 eine $(4+2)$ -Koordination vorliegt, sind in den anderen Fluoriden die Cu-Atome nur an vier F-Atome gebunden. Möglicherweise ist hier der Grund für die unterschiedlichen Farben zu suchen. Wie ein Vergleich mit den analogen Ag(II)-Verbindungen zeigt^[3], sind der BaZnF_4 -Typ^[2] und der Ba_2ZnF_6 -Typ^[4] bei großen Radienunterschieden der Metalle bevorzugt. Bei kleineren Unterschieden bildet sich der KBrF_4 -Typ oder der Sr_2CuF_6 -Typ.

Eingegangen am 16. März 1971 [Z 398]

- [1] R. Von der Mühl, D. Dumora, J. Ravez u. P. Hagenmüller, J. Solid State Chem. 2, 262 (1970).
- [2] H. G. v. Schnering u. P. Bleckmann, Naturwissenschaften 55, 342 (1968).
- [3] R. Hoppe, persönliche Mitteilung (1971).
- [4] H. G. v. Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem. 353, 1 (1967); 353, 13 (1967).

Struktur der roten Augenpigmente der Fruchtfliege Drosophila melanogaster^[**]

Von Heinrich Schlobach und Wolfgang Pfeleiderer^[*]

Viscontini et al.^[1] haben über die Trennung der um 500 nm absorbierenden roten Pigmentfraktion aus *Drosophila*-Augen berichtet und für die drei Komponenten Drosophterin (3), Isodrosophterin (4) und Neodrosophterin mehrere Konstitutionsvorschläge unterbreitet. Da keine der postulierten monomeren Dihydropterin-Strukturen der langwelligen Absorption, den relativ kleinen R_f -Werten und den ungewöhnlich hohen optischen Drehwerten des Droso- und Isodrosophterins Rechnung trug, haben wir 1963 auf die Möglichkeit des Vorliegens von Dipteridyl-Derivaten^[2] hingewiesen.

Ausgehend von einer Beobachtung von Forrest^[3] ist es gelungen, aus 7,8-Dihydropterin (1) und β -Keto- α -hydroxybuttersäure (2) das Gemisch aus (3) und (4) zunächst

[*] Prof. Dr. H. G. v. Schnering, Dipl.-Chem. B. Kolloch und cand. phil. A. Kolodziejczyk
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Gievenbecker Weg 9

[*] Dipl.-Chem. H. Schlobach, Prof. Dr. W. Pfeleiderer
Fachbereich Chemie der Universität
775 Konstanz, Jacob-Burckhardt-Straße

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.