

ten. Die weitere Auf trennung führt zu reinen α - und β -Anomeren, wobei die α -Anomeren stets überwiegen. Die Strukturzuordnung lässt sich auf der Basis von NMR-Spektren durchführen.

Als zweites, schneller laufendes Produkt kann in der Lumazinreihe jeweils eine 1,3-Bis(2-desoxyribosid)-Fraktion [(30a), (32a), (34a)] in untergeordneter Menge gewonnen werden, welche nach chromatographischen Untersuchungen ein präparativ allerdings noch nicht trennbare Gemisch der vier möglichen Kombinationen α, α ; α, β ; β, α und β, β sein dürfte.

Bei der Umsetzung von (8) mit (14) finden wir neben (31), (32) und (32a) das isomere N-3-Mono(2-desoxy-D-ribosid)-Gemisch aus (45) und (46). Die Entacylierungen zu den freien Lumazin- und Isopterin-N-1-(2-desoxy-D-ribofuranosiden) (37)–(44) wurden durch Zemplén-Verseifung^[4] vorgenommen und verliefen mit meist guten Ausbeuten.

Eingegangen am 24. August 1971 [Z 494 e]

[1] W. Pfleiderer, D. Autenrieth u. M. Schranner, Angew. Chem. 83, 971 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 12 (1971).

[2] L. Birkofner, A. Ritter u. H. P. Kühlau, Chem. Ber. 97, 934 (1964).

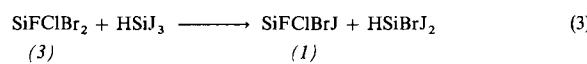
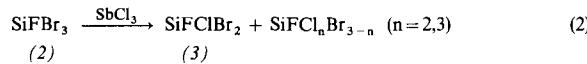
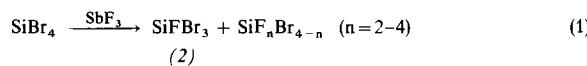
[3] E. Wittenburg, Chem. Ber. 101, 1095 (1968).

[4] G. Zemplén, A. Geres u. J. Hadacsy, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 1827 (1936).

Fluorchlorbromjodsilan^[**]

Von Friedrich Höfler und Walter Veigl^[*]

Halogensilane vom Typ SiX_3Y sowie SiX_2YZ sind seit langem gut bekannt^[1], über SiX_2YZ -Verbindungen finden sich nur vereinzelt Angaben^[2–4]. Bei der Untersuchung von Halogenaustauschreaktionen am Siliciumatom^[5] ist uns nun die Synthese des bisher unbekannten Fluorchlorbromjodsilans SiFClBrJ (1) gelungen:



In den Umsetzungen nach Gl. (1) und (2), die bereits von Schumb und Anderson^[2,6] durchgeführt worden waren, erzielten wir durch modifizierte Reaktionsbedingungen (dosierte Zugabe des Sb-Halogenids zum siedenden Halogensilan, rasches Abführen der Reaktionsprodukte) bessere Ausbeuten an (2) bzw. (3). 24-stündiges Erhitzen von (3) mit SbJ_3 auf 100°C im Einschlüßrohr bewirkt keine Jodierung, 12-stündiges Erhitzen von (3) mit SiJ_4 auf 100°C ergab (1) in 5% Ausbeute. Hauptreaktion war in beiden Fällen jedoch eine Dismutierung von (3) zu (2) und SiFCl_2Br (4). Hingegen reagieren (3) und HSiJ_3 während 18 Std. bei 100°C in 50-proz. Umsatz nach Gl. (3); als weitere Produkte sind durch fortschreitenden Br/J-Austausch kleine Anteile HSiBr_2J sowie HSiBr_3 ^1H -NMR-spektroskopisch, SiFCl_2 (5), SiFBr_2J , SiFBrJ_2 , (2), (4) und

[*] Doz. Dr. F. Höfler und W. Veigl

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
A-8010 Graz, Rechbauerstraße 12 (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Wien, unterstützt.

SiFJ_3 ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachzuweisen (Reihenfolge abnehmender Mengen). (1) lässt sich aus dem Reaktionsgemisch durch fraktionierende Destillation sehr rein erhalten, da mit Ausnahme von (3) ($K_p = 59.5^\circ\text{C}$) alle in wesentlichen Anteilen vorhandenen Verbindungen bei höherer Temperatur sieden.

(1) ist eine farblose, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit ($K_{p,7.5} = 85^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1.507$), die sich bei Luft- oder Lichtzutritt rosa färbt. Bemerkenswert ist ihre thermische Beständigkeit: 8-stündigtes Erhitzen auf 100°C ließ die in eine Ampulle eingeschmolzene Substanz unverändert. Nach 33–50 Std. bei dieser Temperatur waren aufgrund des Raman-Spektrums 5–8% (3) und (5) an ihren intensivsten Linien bei 361 bzw. 316 cm^{-1} erkennbar.

Alle Grundschwingungen von (1) sind Raman- und IR-aktiv. Das Raman-Spektrum zeigt erwartungsgemäß neun polarisierte Linien (Tab. 1), die vier Valenzschwingungen wurden zusätzlich auch in IR-Absorption vermessen. Die angegebenen Zuordnungen entstammen einer Schwingungsanalyse, die mit den in^[7] beschriebenen Kraftkonstanten und Mittelungsverfahren zu einer guten Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Frequenzwerten führte (Valenzkraftkonstanten: $f(\text{SiF}) = 5.7$, $f(\text{SiCl}) = 3.0$, $f(\text{SiBr}) = 2.42$, $f(\text{SiJ}) = 1.76 \text{ mdyn}/\text{\AA}$). Neben der relativ starken Mischung der Deformationskoordinaten ist vor allem die Kopplung der tiefsten Valenzschwingung ($v\text{SiJ}$) mit der höchsten Deformationsschwingung (δFSiCl) zu erwähnen.

Tabelle 1. Grundschwingungen von SiFClBrJ im IR- (1000–250 cm^{-1}) und Raman-Spektrum.

| | IR (cm^{-1}) | Raman (cm^{-1}) | Int. | Depol.- ber. Grad | cm^{-1} | Zuordnung |
|-------|----------------------------|-------------------------------|------|----------------------|------------------|---|
| v_1 | 910 s | 912 | 0.03 | — | 916 | $v\text{SiF}$ |
| v_2 | 587 s | 588 | 0.11 | — | 578 | $v\text{SiCl}$ |
| v_3 | 486 s | 482 | 0.08 | — | 481 | $v\text{SiBr}$ |
| v_4 | 333 m | 334 | 10 | 0.05 | 337 | $v\text{SiJ}, \delta\text{FSiCl}$ |
| v_5 | 236 | 2.8 | 0.32 | 245 | 245 | $\delta\text{FSiBr}, \delta\text{FSiCl}$ |
| v_6 | 208 | 3.6 | 0.42 | 214 | 214 | δFSiJ |
| v_7 | 179 | 5.7 | 0.26 | 184 | 184 | $\delta\text{ClSiBr}, \delta\text{FSiCl}$ |
| v_8 | 129 | 3.9 | 0.70 | 131 | 131 | $\delta\text{ClSiJ}, \delta\text{ClSiBr}$ |
| v_9 | 99 | 7.8 | 0.63 | 100 | 100 | $\delta\text{BrSiJ}, \delta\text{ClSiJ}$ |

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen δ (gegen CCl_3F) und Kopplungskonstanten $J(^{29}\text{Si}^{19}\text{F})$ aus den ^{19}F -NMR-Spektren der Fluorhalogensilane (1)–(5).

| | (1) | (2) [8] | (3) | (4) | (5) |
|----------------|------|---------|------|------|------|
| δ (ppm) | 74.5 | 76.5 | 81.5 | 87.0 | 70.0 |
| J (Hz) | 380 | 365 | 351 | 332 | 401 |

Die ^{19}F -NMR-Spektren von (1)–(5) bestehen aus Singulets mit ^{29}Si -Satelliten; mit zunehmender elektronegativer Substitution verschieben sich die Signale zu höherem Feld, die Kopplungskonstante $J(^{29}\text{Si}^{19}\text{F})$ nimmt ab (Tab. 2).

Eingegangen am 20. Juli 1971 [Z 502]

[1] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Silicium Teil B. Verlag Chemie, Weinheim 1959.

[2] W. C. Schumb u. H. H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 59, 651 (1937).

[3] C. Cerf u. M.-B. Delhayé, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 2818.

[4] M.-B. Delhayé-Buisset, C. R. Acad. Sci. Paris 244, 770 (1957).

[5] E. Hengge u. F. Höfler, Z. Naturforsch. 26 a, 768 (1971).

[6] W. C. Schumb u. H. H. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 58, 994 (1936).

[7] F. Höfler, Z. Naturforsch. 26 a, 547 (1971).

[8] $\delta = 77.33 \text{ ppm}$, $J = 368.7 \text{ Hz}$: R. B. Johansen, F. E. Brinckman u. T. D. Coyle, J. Phys. Chem. 72, 660 (1968).