

ten. Die weitere Auftrennung führt zu reinen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomeren, wobei die  $\alpha$ -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 trennbares Gemisch der vier möglichen Kombinationen  $\alpha, \alpha$ ;  $\alpha, \beta$ ;  $\beta, \alpha$  und  $\beta, \beta$  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-ribosid) (37)–(44) wurden durch Zemplén-Verseifung<sup>[4]</sup> vorgenommen und verliefen mit meist guten Ausbeuten.

Eingegangen am 24. August 1971 [Z 494e]

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

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

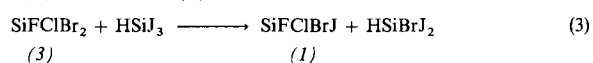
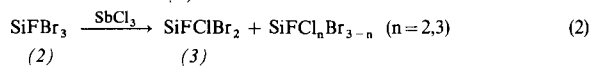
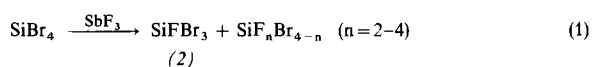
[3] E. Wittenburg, Chem. Ber. 101, 1095 (1968).

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

## Fluorchlorbromjodsilan<sup>[\*\*]</sup>

Von Friedrich Höfler und Walter Veigl<sup>[\*]</sup>

Halogensilane vom Typ  $\text{SiX}_3\text{Y}$  sowie  $\text{SiX}_2\text{Y}_2$  sind seit langem gut bekannt<sup>[1]</sup>, über  $\text{SiX}_2\text{YZ}$ -Verbindungen finden sich nur vereinzelte Angaben<sup>[2–4]</sup>. Bei der Untersuchung von Halogenaustauschreaktionen am Siliciumatom<sup>[5]</sup> ist uns nun die Synthese des bisher unbekannten Fluorchlorbromjodsilans  $\text{SiFClBrJ}$  (1) gelungen:



In den Umsetzungen nach Gl. (1) und (2), die bereits von Schumb und Anderson<sup>[2,6]</sup> durchgeführt worden waren, erhielten 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  $\text{SbJ}_3$  auf 100°C im Einschlußrohr bewirkt keine Jodierung, 12-stündiges Erhitzen von (3) mit  $\text{SiJ}_4$  auf 100°C ergab (1) in 5% Ausbeute. Hauptreaktion war in beiden Fällen jedoch eine Dismutierung von (3) zu (2) und  $\text{SiFCl}_2\text{Br}$  (4). Hingegen reagieren (3) und  $\text{HSiJ}_3$  während 18 Std. bei 100°C in 50-proz. Umsatz nach Gl. (3); als weitere Produkte sind durch fortschreitenden Br/J-Austausch kleine Anteile  $\text{HSiBr}_2\text{J}$  sowie  $\text{HSiBr}_3$  <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch,  $\text{SiFClJ}_2$  (5),  $\text{SiFBr}_2\text{J}$ ,  $\text{SiFBrJ}_2$ , (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.

$\text{SiFJ}_3$  <sup>19</sup>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 siedend.

(1) ist eine farblose, sehr hydrolyseempfindliche Flüssigkeit ( $K_{p735} = 85^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1.507$ ), die sich bei Luft- oder Lichtzutritt rosa färbt. Bemerkenswert ist ihre thermische Beständigkeit: 8-stündiges 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  $\text{cm}^{-1}$  erkennbar.

Alle Grundschrwingungen 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 <sup>[7]</sup> beschriebenen Kraftkonstanten und Mittelungsverfahren zu einer guten Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Frequenzwerten führte (Valenzkraftkonstanten:  $f(\text{SiF}) = 5.7$ ,  $f(\text{SiCl}) = 3.0$ ,  $f(\text{SiBr}) = 2.42$ ,  $f(\text{SiJ}) = 1.76 \text{ mdyn/\AA}$ ). Neben der relativ starken Mischung der Dformationskoordinaten ist vor allem die Kopplung der tiefsten Valenzschwingung ( $\nu_{\text{SiJ}}$ ) mit der höchsten Deformationsschwingung ( $\delta_{\text{FSiCl}}$ ) zu erwähnen.

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

	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Int.	Depol.- Grad	ber. ( $\text{cm}^{-1}$ )	Zuordnung
$\nu_1$	910 s	912	0.03	—	916	$\nu_{\text{SiF}}$
$\nu_2$	587 s	588	0.11	—	578	$\nu_{\text{SiCl}}$
$\nu_3$	486 s	482	0.08	—	481	$\nu_{\text{SiBr}}$
$\nu_4$	333 m	334	10	0.05	337	$\nu_{\text{SiJ}}$ , $\delta_{\text{FSiCl}}$
$\nu_5$		236	2.8	0.32	245	$\delta_{\text{FSiBr}}$ , $\delta_{\text{FSiCl}}$
$\nu_6$		208	3.6	0.42	214	$\delta_{\text{FSiJ}}$
$\nu_7$		179	5.7	0.26	184	$\delta_{\text{ClSiBr}}$ , $\delta_{\text{FSiCl}}$
$\nu_8$		129	3.9	0.70	131	$\delta_{\text{ClSiJ}}$ , $\delta_{\text{ClSiBr}}$
$\nu_9$		99	7.8	0.63	100	$\delta_{\text{BrSiJ}}$ , $\delta_{\text{ClSiJ}}$

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen  $\delta$  (gegen  $\text{CCl}_3\text{F}$ ) und Kopplungskonstanten  $J(^{29}\text{Si}^{19}\text{F})$  aus den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren der Fluorchlorbromjodsilane (1)–(5).

	(1)	(2) [8]	(3)	(4)	(5)
$\delta$ (ppm)	74.5	76.5	81.5	87.0	70.0
$J$ (Hz)	380	365	351	332	401

Die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren von (1)–(5) bestehen aus Singulets mit <sup>29</sup>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. Delhaye, Bull. Soc. Chim. Fr. 1964, 2818.

[4] M.-B. Delhaye-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. Johannesen, F. E. Brinckman u. T. D. Coyle, J. Phys. Chem. 72, 660 (1968).