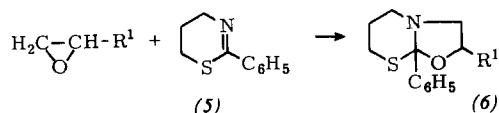


Dagegen bleibt die Reaktion von 2-Phenyl-4*H*-5,6-dihydro-1,3-thiazin (5) mit Epoxiden – wie die Reaktion des entsprechenden 1,3-Oxazins^[1] – auf der Stufe des 1:1-Adduktes (6) stehen.



(6a), R¹ = -CH₂-O-C₆H₅, Fp = 133–134 °C, Ausb. 25,4%.
 (6b), R¹ = -CH₂-O-CH₂-CH=CH₂, K_p = 133–134 °C/0,02 Torr,
 $n_D^{20} = 1,5786$, Ausb. 28,8%.

Die beschriebenen Reaktionen wurden durch Erhitzen der Ausgangskomponenten auf 140 bis 150 °C durchgeführt. Die Produkte konnten durch Destillation der Reaktionsgemische isoliert werden. Die Strukturen der hergestellten Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung und IR-Spektren bewiesen.

Eingegangen am 7. Juni 1966 [Z 262]
 Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] R. Feinauer u. W. Seeliger, Liebigs Ann. Chem., im Druck; W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier u. H. Hellmann, Angew. Chem. 78, 913 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, Nr. 10 (1966).

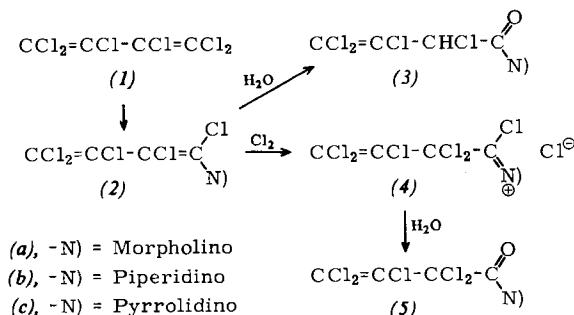
Synthese und Reaktionen von Perchlordienaminen

Von Dr. P. Hegenberg und Dr. G. Maahs

Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG., Marl

Herrn Professor F. Broich zum 60. Geburtstag gewidmet

Aus der Klasse der perchlorierten Enamine ist bisher nur das Derivat des Perchloräthylens bekannt^[1]. Perhalogenierte Dienamine sind noch gar nicht beschrieben worden. Ihre Synthese gelang nun durch Substitution des Perchlortbutadiens (1) mit cyclischen, sekundären Aminen. Man mischt die Komponenten ohne Lösungsmittel im Molverhältnis (1): Amin = 1:2 und destilliert. So ließen sich das *N*-Pentachlor-1,3-butadienylmorpholin (2a), 66%, K_p = 110 bis 140 °C/0,7 bis 2 Torr (Zers.), $n_D^{20} = 1,5727$, und das *N*-Pentachlor-1,3-butadienylpiperidin (2b), 64%, K_p = 125 bis 129/0,01 Torr (Zers.), $n_D^{20} = 1,5700$, isolieren.



Die Verbindung (2a) reagiert leicht mit Wasser unter Bildung von *N*-(2,3,4,4-Tetrachlor-3-butenoyl)-morpholin (3a) (97 %, Fp = 91 bis 93 °C), während (2b) gegen Wasser stabil ist, sich jedoch mit Ameisensäure glatt zum *N*-(2,3,4,4-Tetrachlor-3-butenoyl)-piperidin (3b) (90 %, Fp = 94 bis 96 °C) umsetzen lässt.

Das aus Hexachlorbutadien und Pyrrolidin gebildete Perchlordienamin lässt sich nicht durch Destillation isolieren. Es bildet im Reaktionsgemisch mit Wasser das *N*-(2,3,4,4-Tetrachlor-3-butenoyl)-pyrrolidin (3c) (76 %, Fp = 106 °C).

In inerten Lösungsmitteln (z. B. Perchlorkohlenwasserstoffe, Petroläther) addiert (2a) leicht Chlor unter Bildung des sehr feuchtigkeitsempfindlichen *N*-(Hexachlor-3-butenyliden)-morpholinium-chlorids (4a) [73 %, Fp = 81 bis 83 °C (Zers.)]. Bei der Hydrolyse mit Wasser bildet (4a) glatt das *N*-(Pentachlor-3-butenoyl)-morpholin (5a) (92 %, Fp = 128 bis 131 °C)^[2]. Die Verbindung (4a) ist der erste Vertreter der Klasse der ungesättigten perhalogenierten Amidchloride.

Eingegangen am 12. Juli 1966 [Z 288]

[1] A. J. Speziale u. R. C. Freemann, J. Amer. chem. Soc. 82, 903 (1960); A. J. Speziale u. L. R. Smith, ibid. 84, 1868 (1962).

[2] Zur Struktur siehe A. Roedig u. P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. 600, 1 (1956).

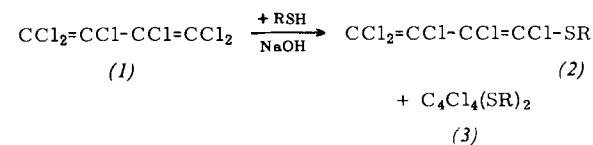
Alkyl-perchlorbutadienyl-sulfide und ihre Reaktionen

Von Dr. G. Maahs und Dr. P. Hegenberg

Forschungslaboratorien der Chemischen Werke Hüls AG., Marl

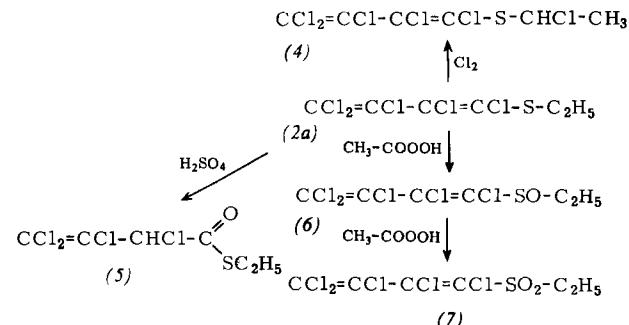
Herrn Professor F. Broich zum 60. Geburtstag gewidmet

Für das als reaktionsträge bekannte^[1] Hexachlorbutadien (1), ein Abfallprodukt der großtechnischen Synthese von Chlorkohlenwasserstoffen, eine Verwendung zu finden, ist vielfach versucht worden^[2]. Die Umsetzung mit Alkoxiden ist noch relativ unbefriedigend^[3]. Wir fanden nun, daß sich (1) wesentlich glatter mit Thiolen substituieren läßt. In siedender äthanolischer Lösung entstehen aus äquimolaren Mengen (1), Thiol und 50-proz. NaOH in hoher Ausbeute die Alkyl-pentachlorbutadienyl-sulfide (2) und daneben Bis-sulfide (3), deren Konstitution nicht eindeutig festgelegt werden konnte.



R		Umsatz von (1)	Ausb. [%]	K _p [°C/Torr]	n_D^{20}
-C ₂ H ₅	(2a)	97,5	70	92–93/0,8	1,5835
	(3a)		18	116/0,5	1,5941
-C ₄ H ₉	(2b)	74	76	130/2	1,5640
	(3b)		11	155/1	1,5645
-C ₆ H ₅	(2c)	70	59	125–126/0,3	1,6296
	(3c)		11	190–200/0,4	1,6630
-CH ₂ -CH(OH)-	(2d)	78	71	Fp = 87	—
-CH ₂ OH				—88 °C	—
-CH ₂ -CH ₂ OH	(3d)		18		—
-CH ₂ -COOC ₂ H ₅	(2e)	75	58	155/3	1,6004
	(2f)	83	27	135–139/1	1,5624

Die Sulfide (2a) bis (2f) sind im Vergleich zu den entsprechenden *O*-Äthern sehr reaktionsträge. So gelingt es z. B. nicht, in Analogie zur thermisch-katalytischen Zersetzung des Äthyl-pentachlor-1,3-butadienyl-äthers, die zum Perchlorcyclobutenon führt^[4], aus (2a) das Perchlorcyclobutenthion zu gewinnen.



Bei der Chlorierung (Raumtemperatur, kein Lösungsmittel) von (2a) tritt nicht, wie beim Äthyl-pentachlor-1,3-butadienyl-äther, Ätherspaltung unter Bildung eines Säurechlorids ein^[3], sondern man erhält das α -Chloräthyl-pentachlor-1,3-butadienyl-sulfid (4) (84 %, $K_p = 119^\circ\text{C}/2,2 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5835$).

Die Umsetzung von (2a) mit Schwefelsäure (konz. H_2SO_4 : Eisessig: (1) = 3,5:1,5:0,5, 60 °C, 45 Std.) verläuft unter Bildung des 2,3,4,4-Tetrachlor-3-butenthiosäure-S-äthylesters (5), (61 %, $K_p = 92^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$, $n_D^{20} = 1,5350$).

Die Oxidation von (2a) mit 60-proz. Peressigsäure führt zum Äthylpentachlor-1,3-butadienyl-sulfoxid (6) (93 %, $F_p = 39$ bis 41°C), aus dem bei weiterer Oxidation mit Peressigsäure das Äthyl-pentachlor-1,3-butadienyl-sulfon (7) (89 %, $F_p = 43$ bis 45°C) entsteht.

Eingegangen am 12. Juli 1966 [Z 289]

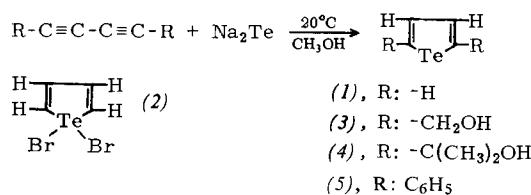
- [1] O. Fruwirth, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1701 (1941).
- [2] L. M. Kogan, Fortschr. Chem. (UdSSR) 33, 396 (1964); Chem. Zbl. 1965, 39 – 0879.
- [3] A. Roedig u. P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. 600, 1 (1956).
- [4] G. Maahs, Angew. Chem. 75, 982 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 690 (1963).

Synthese von Tellurophen und 2,5-disubstituierten Derivaten

Von Dr. W. Mack

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., München

Das Ringsystem des Tellurophen ist bisher nur durch das Tetraphenyl-[1] und das Tetrachlorderivat [2] bekannt geworden. Versuche, den Grundkörper selbst zu synthetisieren, schlugen fehl^[3]. Eine verallgemeinerungsfähige Synthese für Tellurophen und seine 2,5-disubstituierten Derivate wurde jetzt in der Reaktion von Natriumtellurid mit Diacetylenverbindungen gefunden.



Eine Lösung von Natriumtellurid in Methanol wird bei 20 °C mit der äquivalenten Menge der Diacetylenverbindung versetzt. Die Reaktion ist beendet, wenn die violette Farbe des Tellurids verschwunden ist. Die Hauptmenge des Methanols wird abdestilliert, der Ansatz mit wenig Wasser versetzt, die Tellurophenverbindung mit Äther extrahiert und durch Destillation oder Kristallisation isoliert.

Tellurophen (1): schwach gelbliche Flüssigkeit von mäßigem Geruch. Ausbeute: 69 %. $K_p = 148^\circ\text{C}/714 \text{ Torr}$, F_p ca. -36°C , $n_D^{20} = 1,6856$, $n_B^{25} = 1,6823$, $d_4^{22} = 2,13$.

Die Lage der NMR-Multiplets^[4] bei 7,83 (H an C-3 und C-4) und 8,94 (H an C-2 und C-5) ppm weist auf einen ausgeprägten aromatischen Charakter von (1).

IR-Spektrum: 3080 (m), 3030 (m), 1425 (s), 1310 (m), 1240 (s), 1220 (s), 1100 (m), 975 (m), 785 (m), 665 (s) cm^{-1} . – UV: $\lambda_{\text{max}} = 280 \mu\text{m}$, $\log \epsilon = 3,62$ in Cyclohexan.

Das Massenspektrum zeigt bei $m/e = 182$ (relative Intensität 0,33) das für $^{12}\text{C}_4\text{H}_4^{130}\text{Te}$ erwartete Signal. Spaltprodukte hoher Intensität sind weiterhin Te und C₄-Fragmente.

Die kryoskopische Molgewichtsbestimmung in Benzol zeigt, daß (1) in diesem Lösungsmittel dimer vorliegt.

Brom in Methanol reagiert mit (1) zu orangem, schwer löslichem (2). Zersetzungprodukt: 125 °C. Wäßrige Hydrogen-sulfit-Lösung reduziert (2) wieder zu (1), das der elektrophilen aromatischen Substitution sehr leicht zugänglich ist.

10-proz. D_2SO_4 in CH_3OD führt (1) schon bei -30°C rasch in 2,5-Dideuteriotellurophen über. Thiophen zeigt unter diesen Bedingungen noch keinen H/D-Austausch. Mit Hg(II) -acetat in Äthanol bildet sich beim Kochen glatt unlösliches 2,5-Bis(acetoxymercuri)-tellurophen.

2,5-Bishydroxymethyl-tellurophen (3): farblose, wasserlösliche Kristalle. Ausbeute: 25 %, $F_p = 107^\circ\text{C}$. NMR-Signale bei 7,43 (H an C-3 und C-4), 4,85 (CH_2) und 2,16 (OH) ppm. 2,5-Bis(dimethylhydroxymethyl)-tellurophen (4): farblose, in heißem Wasser lösliche Kristalle. Ausbeute annähernd quantitativ. $F_p = 94^\circ\text{C}$. NMR-Signale bei 7,29 (H an C-3 und C-4), 1,62 (CH_3), und 2,74 (OH) ppm.

(3) und (4) zeigen in Benzol das einfache Molgewicht.

2,5-Diphenyltellurophen (5): entsteht nach zehnständigem Kochen der Reaktionslösung in Form silberglänzender Blättchen vom $F_p = 225^\circ\text{C}$, Ausbeute 55 %.

Eingegangen am 28. April 1966 [Z 226]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[1] E. A. Braye, W. Hübel u. J. Caplier, J. Amer. chem. Soc. 83, 4406 (1961).

[2] W. Mack, Angew. Chem. 77, 260 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 245 (1965).

[3] W. G. Zoellner, Dissertations Abstr. 19, 3139 (1959); Chem. Abstr. 53, 17141i (1959); F. A. McMahon, Th. G. Pearson u. P. L. Robinson, J. chem. Soc. (London) 1933, 1644.

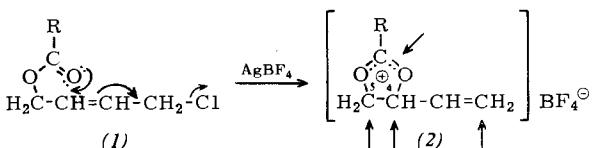
[4] In CDCl_3 mit $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als innerem Standard. Wir danken Herrn Dr. H. Prigge für Aufnahme und Diskussion der Spektren.

4-Vinyl-1,3-dioxolanylium-Salze^[1]

Von Dr. S. Kabuß

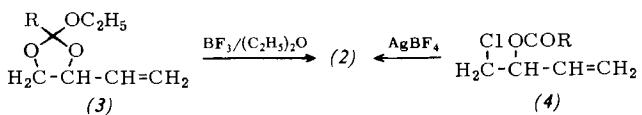
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsrg.

Die Carbonsäure-(4-chlorbut-2-enyl)ester (1) reagieren mit AgBF_4 in Nitromethan unter Allylumlagerung und Beteiligung des Acyloxy-Restes als vinyloger Nachbargruppe zu 4-Vinyl-1,3-dioxolanylium-Salzen; cis- und trans-Isomere von (1) liefern erwartungsgemäß die gleichen Kationen (2)^[1].



NMR-Spektren (in Nitromethan, TMS als innerer Standard): $\tau = 3,5$ – $5,0$ (nicht getrennte Multipletts der Ringprotonen an C⁴ und C⁵ sowie der Vinylprotonen); bei (2), $\text{R} = \text{CH}_3$, (bisher nur als Öl, nur wenige Tage beständig): $\tau = 7,16$ (CH_3 -Protonen); bei (2), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, ($F_p = 65$ – 72°C): $\tau = 1,5$ – $2,5$ (breites Multiplett der Phenylprotonen).

Die gleichen Kationen (2) erhält man nach den von Meerwein angegebenen Methoden^[2] aus 2-Alkoxy-4-vinyl-dioxolanen (3) durch Einwirkung des BF_3 -Äther-Adduktes, oder aus Carbonsäure-(1-chlormethyl-allyl)estern (4) durch Umsetzung mit AgBF_4 .



Vinyldioxolanylium-Ionen (2) sind ambidente Kationen^[3] mit vier verschiedenenartigen reaktiven Zentren (siehe Pfeile in Formel (2)), die je nach Nucleophilie der Partner 1) durch Addition unter Beibehaltung der Ringstruktur, 2) durch