

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 %, Kp = 119 °C/2,2 Torr, $n_D^{20} = 1,5835$).

Die Umsetzung von (2a) mit Schwefelsäure (konz. H₂SO₄: 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 %, Kp = 92 °C/1 Torr, $n_D^{20} = 1,5350$).

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

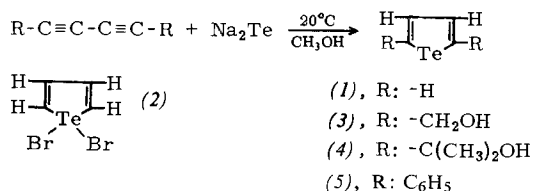
[4] G. Maahs, Angew. Chem. 75, 982 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 690 (1963).

Synthese von Tellurophen und 2,5-disubstituierten Derivaten

Von Dr. W. Mack

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., München

Das Ringsystem des Tellurophens 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 %. Kp = 148 °C/714 Torr, Fp ca. -36 °C, $n_D^{20} = 1,6856$, $n_D^{25} = 1,6823$, $d_4^{22} = 2,13$.

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: $\lambda_{max} = 280 m\mu$, log $\epsilon = 3,62$ in Cyclohexan.

Das Massenspektrum zeigt bei m/e = 182 (relative Intensität 0,33) das für ¹²C₄H₄¹³⁰Te 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). Zersetzungsprodukt: 125 °C. Wäßrige Hydrogensulfid-Lösung reduziert (2) wieder zu (1), das der elektrophilen aromatischen Substitution sehr leicht zugänglich ist.

10-proz. D₂SO₄ in CH₃OD 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(acetoxymethyl)-tellurophen.

2,5-Bishydroxymethyl-tellurophen (3): farblose, wasserlösliche Kristalle. Ausbeute: 25 %, Fp = 107 °C. NMR-Signale bei 7,43 (H an C-3 und C-4), 4,85 (CH₂) und 2,16 (OH) ppm.

2,5-Bis-(dimethylhydroxymethyl)-tellurophen (4): farblose, in heißem Wasser lösliche Kristalle. Ausbeute annähernd quantitativ. Fp = 94 °C. NMR-Signale bei 7,29 (H an C-3 und C-4), 1,62 (CH₃), und 2,74 (OH) ppm.

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

2,5-Diphenyltellurophen (5): entsteht nach zehnstündigem Kochen der Reaktionslösung in Form silberglänzender Blättchen vom Fp = 225 °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.

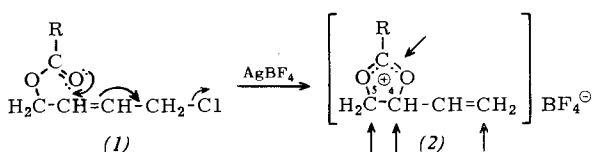
[4] In CDCl₃ mit Si(CH₃)₄ als innerem Standard. Wir danken Herrn Dr. H. Prigge für Aufnahme und Diskussion der Spektren.

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

Von Dr. S. Kabu

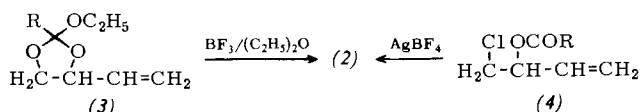
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Die Carbonsäure-(4-chlorbut-2-enyl)ester (1) reagieren mit AgBF₄ 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].



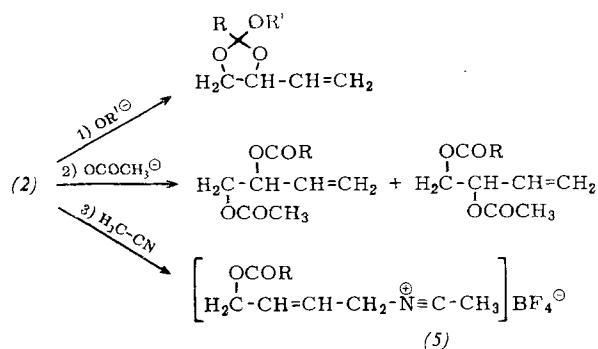
NMR-Spektren (in Nitromethan, TMS als innerer Standard): $\tau = 3,5-5,0$ (nicht getrennte Multipletts der Ringprotonen an C⁴ und C⁵ sowie der Vinylprotonen); bei (2), R = CH₃, (bisher nur als Öl, nur wenige Tage beständig): $\tau = 7,16$ (CH₃-Protonen); bei (2), R = C₆H₅, (Fp = 65–72 °C): $\tau = 1,5-2,5$ (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 BF₃-Äther-Adduktes, oder aus Carbonsäure-(1-chlormethyl-allyl)estern (4) durch Umsetzung mit AgBF₄.

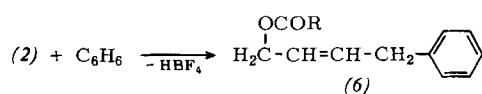


Vinyldioxolanylium-Ionen (2) sind ambidente Kationen^[3] mit vier verschiedenartigen reaktiven Zentren (siehe Pfeile in Formel (2)), die je nach Nucleophilie der Partner 1) durch Addition unter Beibehaltung der Ringstruktur, 2) durch

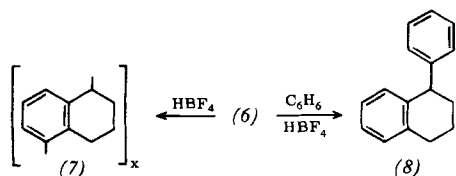
Alkylierung unter Ringöffnung, oder 3) durch Alkylierung unter Allylverschiebung und Ringöffnung reagieren können:



Die Nitrilium-Salze (5) wurden durch die bei der Hydrolyse gebildeten Säureamide identifiziert. Bedingt durch die Reaktionsfähigkeit der allylständigen $>\text{O}^\ominus\text{C}$ -Bindung sind Vinyldioxolanylium-Salze noch stärkere Alkylierungsmittel als Dialkoxycarbonium-^[4] oder Alkyldioxolanylium-Salze^[5]. Sie alkylieren selbst Aromaten wie Benzol, Toluol oder Anisol bei Raumtemperatur in *exothermer Reaktion*. Der Angriff erfolgt dabei wie bei der Umsetzung mit Nitrilen (siehe Reaktion 3) am endständigen C-Atom der Vinylgruppe unter Allylverschiebung und Ringöffnung^[6] (Umkehrung der Bildungsreaktion für (2)):



Die primär gebildeten Carbonsäure-(4-arylbut-2-enyl)ester, z. B. (6), sind isolierbar, wenn zum Abfangen der gebildeten HBF_4 Äther zugesetzt werden. Ohne Äther-Zusatz treten



Folgereaktionen ein, die unter Alkylierung, Isomerisierung und Cyclisierung zu Polymeren der Struktur (7) führen. Bei Überschuß des Aromaten erhält man 1-Aryltetraline, z. B. (8).

Eingegangen am 20. April 1965 [Z 299]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

[*] Kationen, die sich formal vom Dioxolan durch Hydrid-Abspaltung ableiten lassen, wurden zuerst von Meerwein et al. [2] hergestellt und als „Dioxolenium“-Salze bezeichnet. Die hier verwendete Bezeichnung entspricht den IUPAC-Nomenklaturregeln (IUPAC Nomenclature of Organic Chemistry, Sect. C, Butterworths London 1965).

[1] Wie orientierende Versuche ergaben, können die Kationen (2) auch als Zwischenprodukte bei Solvolys-Reaktionen von Verbindungen der Struktur (1) auftreten.

[2] H. Meerwein, K. Bodenbrenner, P. Borner, F. Kunert u. K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 632, 38 (1960).

[3] S. Hünig, Angew. Chem. 76, 400 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 548 (1964).

[4] S. Kabuß, Angew. Chem. 78, 714 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 675 (1966).

[5] S. Kabuß, unveröffentlichte Versuche.

[6] Ob diese Umsetzungen nach einem $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Mechanismus verlaufen oder ob eine reversible Valenzisomerisierung des Dioxolanylium-Kations zum offenkettigen Allyl-Kation vorgelagert ist, ließ sich bisher nicht entscheiden.

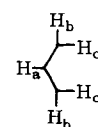
π -Allyl-nickelbromid unter dem Einfluß von Phosphinen und Phosphiten

Von Dr. D. Walter und Professor Dr. G. Wilke

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

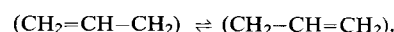
π -Allylnickelhalogenide katalysieren im Zusammenwirken mit Lewis-Säuren die Dimerisation von Propylen. Der Prozeß kann durch Zusatz verschiedenartiger Phosphine zum Katalysator so gesteuert werden, daß wahlweise Dimere unterschiedlicher Struktur entstehen^[1]. In diesem Zusammenhang wurde der Einfluß phosphorhaltiger Liganden auf π -Allylnickelbromid an Hand der ^1H -NMR-Spektren von 1:1- und 1:2-Addukten untersucht. Die Additionsprodukte erhält man in kristallisierter Form, indem man π -Allylnickelbromid, z. B. in Äther gelöst, mit Phosphinen oder Phosphiten im gewünschten Molverhältnis umsetzt.

Die Tabelle enthält die τ -Werte (TMS als innerer Standard, Varian A 60) von H_a (meso)-, H_b (syn)- und H_c (anti)-Protonen der Allylgruppe, sowie die Kopplungskonstanten und die Differenzen der τ -Werte von H_c und H_b . Die Spektren wurden bei etwa 30°C in Chlorbenzol gemessen^[*].



Verbindung	H_a	H_b	H_c	$J_{\text{H}_a\text{H}_b}$	$J_{\text{H}_a\text{H}_c}$	$\text{H}_c - \text{H}_b$
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}\cdot\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	5,4	6,4	7,8	7	14	1,4
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}\cdot 2[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]$	5,7	6,42	7,46	7	14	1,04
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}\cdot\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	4,9	6,62	7,55	6,5	14,5	0,93
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}\cdot 2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$	5,1	6,62	7,04	6,5	13,5	0,42
$\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}\cdot\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	5,1	6,7	7,8	—	—	1,1
$\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}\cdot 2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$	5,04	6,76	—	—	10	0,0

Die Signale von H_a , H_b und H_c stehen im Verhältnis von 1:2:2. Wie aus den Spektren hervorgeht, enthalten die 1:1- und 1:2-Addukte von Triphenylphosphit und Triphenylphosphin eine π -Allylgruppe (H_b und H_c sind zu unterscheiden). Die Differenz der τ -Werte von H_c und H_b ist bei den 1:2-Addukten kleiner als bei den 1:1-Addukten. Während das Spektrum des $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}\cdot\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ eine Aufspaltung der Signale von H_b und H_c zeigt, ergeben H_b und H_c im Spektrum des $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiBr}\cdot 2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ nur noch ein Signal. Dies ist typisch für ein nach Roberts^[2] im dynamischen Gleichgewicht stehendes Allylsystem



Analog verhält sich $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCN}$, das aus $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ und HCN in Äther oder aus $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}$ und KCN in Methanol erhalten wird. $\text{C}_3\text{H}_5\text{NiCN}\cdot 2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ zeigt das Spektrum des dynamischen Typs ($\text{H}_a:\tau = 5,26$; $\text{H}_b/\text{c}:\tau = 7,36$; $J = 9,8$ Hz, in C_6D_6 , Verhältnis 1:4).

Der Übergang des π -Allylsystems in ein dynamisches Allylsystem wird offensichtlich durch den starken Elektronendruck, der von zwei Molekülen des stark basischen Triäthylphosphins auf das Nickelatom ausgeübt wird, bewirkt. Beim $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl}$ wird der gleiche Effekt bereits durch Triphenylphosphin erzielt^[3]. Wie wir fanden, wird ein derartiger Übergang bei $\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ und $\text{Th}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ thermisch ausgelöst^[4].

Eingegangen am 8. August 1966 [Z 308]

[*] Dr. E. G. Hoffmann danken wir für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren.

[1] G. Wilke u. B. Bogdanović, zit. in G. Wilke et al., Angew. Chem. 78, 157 (1966) auf S. 170; Angew. Chem. internat. Edit. 5, 151 (1966), S. 163.

[2] I. E. Nordlander u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 81, 1769 (1959).