

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]

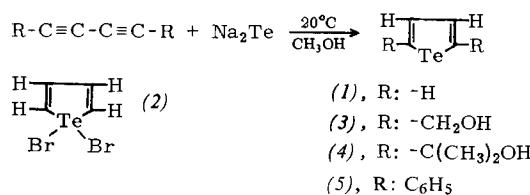
- [1] O. Fruwirth, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1701 (1941).
- [2] L. M. Kogan, Fortschr. Chem. (UdSSR) 33, 396 (1964); Chem. Zbl. 1965, 39 – 0879.
- [3] A. Roedig u. P. Bernemann, Liebigs Ann. Chem. 600, 1 (1956).
- [4] G. Maahs, Angew. Chem. 75, 982 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 690 (1963).

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.

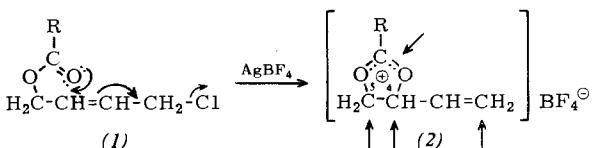
[4] In CDCl_3 mit $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als innerem Standard. Wir danken Herrn Dr. H. Prigge für Aufnahme und Diskussion der Spektren.

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

Von Dr. S. Kabuß

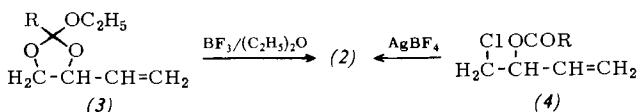
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsrg.

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