

(2b): M = Mo (Zers. 119–120 °C); (2c): M = W (Zers. 135–136 °C)] konnten nun durch Umsetzung von (1) mit den entsprechenden Acetonitril-M(CO)₃-Komplexen in Dioxan^[4] in 40–70 % Ausbeute erhalten und spektroskopisch analysiert werden.

¹H-NMR-Messungen mit der Doppelresonanzmethode beweisen ein starres Bullvalengerüst mit intaktem Cyclopropanring in (2b) und (2c). Die H-Atome H⁷ und H⁸ der nicht komplexierten Vinylgruppe bilden ein AB-System (vgl. Abb.), J_{7,8} = 11 Hz, mit weiter aufgespaltenem A (J_{6,7} = 8 Hz; J_{1,7} = 1 Hz) und B-Teil (J_{1,8} = 8 Hz). In den komplexierten Vinylgruppen ist J_{2,3} (= J_{9,10}) auf 7 Hz verengert. Eine degenerierte Cope-Umlagerung unter Verschiebung des Cyclopropanrings von den Gerüstpositionen 4, 5, 6 nach 1, 2, 10 mit gleichzeitiger Wanderung der Metalleinheit konnte auf der NMR-Zeitskala weder aufgrund von Linienverbreiterung der Signale, noch durch Anwendung der Forsén-Hoffman-Technik^[5] nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zu (2b) und (2c), welche sich selbst in inerten Lösungsmitteln wie Cyclohexan beim Erwärmen unter Bil-

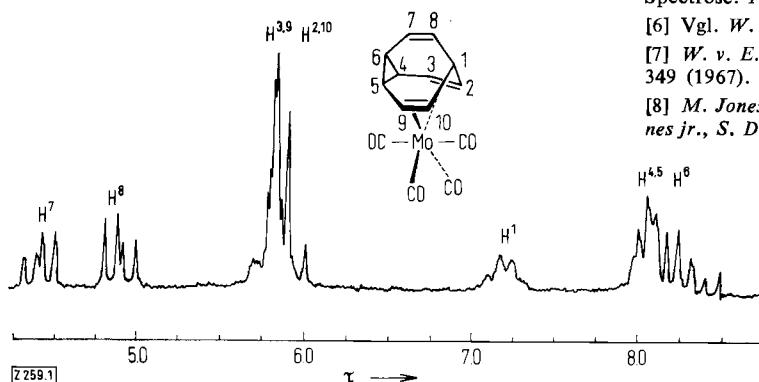
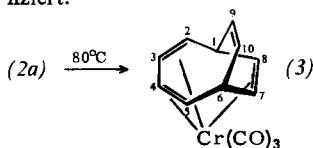


Abb. ¹H-NMR-Spektrum von (2b); C₆D₆-Lösung, TMS als interner Standard, 100 MHz.

dung paramagnetischer Produkte irreversibel zersetzen, lagert sich (2a) ab ca. 80 °C quantitativ in einen neuen Komplex (3) (Fp = 161–162 °C) um. (3) wurde durch sein ¹H-NMR- (C₆D₆-Lösung; TMS, intern; Chemische Verschiebung^[6] in τ: H^{1,6} = 7.26, H^{2,5} = 6.56, H^{3,4} = 5.65, H^{7,8} = 6.71, H^{9,10} = 4.81; Zuordnung anhand von Doppelresonanzexperimenten), IR- und Massenspektrum identifiziert.



In Gegenwart von NH₃ zerfällt (3) langsam zu (NH₃)₃Cr(CO)₃ und Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (4), das nach gaschromatographischer Abtrennung durch sein IR- und ¹H-NMR-Spektrum^[7] identifiziert werden konnte.

Bemerkenswerterweise entsteht (4) nicht bei der Thermoanalyse^[7], wohl aber bei der Photolyse^[8] von (1), so daß unter dem Einfluß des Metals offenbar die sonst nur photochemisch erlaubte Umlagerung eintritt.

Die Komplexe (2) sind als Kristalle unter Argon bei 0 °C einige Wochen beständig. In Benzol zersetzen sie sich bei 30 °C langsam zu Benzol-M(CO)₃ und (1). In Gegenwart von Kohlenmonoxid tritt rascher Zerfall zu (1) und dem entsprechenden M(CO)₆ ein. (1) wurde gaschromatographisch abgetrennt und durch sein IR- und ¹H-NMR-Spektrum identifiziert.

Die Massenspektren von (2) zeigen bei 20 eV die Molekülionen mit dem erwarteten Isotopenverhältnis und Fragmente, die aus sukzessiver Abspaltung der vier CO-Liganden resultieren.

Die IR-Spektren (Cyclohexan-Lösung) von (2) weisen vier ν_{CO}-Banden mit einem für Tetracarbonylmethall-Verbin-

dungen charakteristischen Intensitätsverhältnis auf (ν_{CO} in cm⁻¹: (2a) 2028, 1946, 1930, 1904; (2b) 2039, 1947, 1941, 1902; (2c) 2039, 1947, 1941, 1902).

Eingegangen am 9. Juli 1970 [Z 259]

[*] Dr. R. Aumann
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963); G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3131 (1964).

[2] G. N. Schrauzer, P. Glockner u. R. Merényi, Angew. Chem. 76, 498 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 509 (1964); E. Vedejs, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4751 (1968).

[3] J. McKechnie u. I. C. Paul, Chem. Commun. 7, 44 (1968).

[4] R. Prinz u. H. Werner, Angew. Chem. 79, 63 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 91 (1967).

[5] R. A. Hoffman u. S. Forsén, Progr. Nucl. Magn. Resonance Spectrosc. 1, 113 (1967).

[6] Vgl. W. Grimme, Chem. Ber. 100, 113 (1967).

[7] W. v. E. Doering u. J. W. Rosenthal, Tetrahedron Lett. 4, 349 (1967).

[8] M. Jones jr., J. Amer. Chem. Soc. 89, 4236 (1967); M. Jones jr., S. D. Reich u. L. T. Scott, ibid. 92, 3118 (1970).

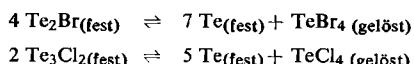
Zur Systematik der Tellurhalogenide: Te₂Br und Te₃Cl₂

Von Albrecht Rabenau, H. Rau und G. Rosenstein^[*]

Von niederen Tellurhalogeniden Te_yX (X = Cl, Br, J; y ≥ 1) sind bisher nur Jodide beschrieben worden^[1–3]. Nach thermoanalytischen Befunden von Damiens^[4] an den Systemen Tellur-Brom und Tellur-Chlor waren auch hier derartige Verbindungen zu erwarten (vom Autor als feste Lösungen von Tellur in den entsprechenden Tetrahalogeniden angesehen). Bei der Untersuchung der Systeme, die Tellur mit seinen Tetrahalogeniden bildet, konnten wir nun die Verbindungen Te₂Br und Te₃Cl₂ isolieren und identifizieren. Sie lassen sich durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen der Elemente nicht rein darstellen. Die Synthese muß von halogenreicher Reaktanden gemischt ausgehen.

Auf einer Seite eines Zweischenkelpfropfes aus Quarzglas befindet sich gepulvertes Tellur, auf der anderen flüssiges Halogen im Verhältnis 1 Te:1 Br bzw. 1 Te:2 Cl. Das Tellur wird auf 220–260 °C erhitzt; im anderen Schenkel wird das Brom mit fortschreitender Reaktion langsam von Raumtemperatur auf 50 °C erwärmt bzw. das Chlor von –0 °C auf Raumtemperatur. Nach Verbrauch des freien Halogens wird das Reaktionsgefäß auf 300–350 °C erhitzt (Muffelofen) und geschüttelt. Die homogene Schmelze schreckt man mit Wasser ab und tempert zur Einstellung des Festkörpergleichgewichts das Reaktionsprodukt bei 165 (Bromid) bzw. 180 °C (Chlorid) während 2–3 Wochen. Danach ist die Umsetzung in Te₂Br und TeBr₄ bzw. Te₃Cl₂ und TeCl₄ vollständig. An einigen Stellen der Gefäßwandung haben sich graue, bis 5 mm lange Nadeln von Te₂Br bzw. silbergraue kompakte Kristalle (1 mm) von Te₃Cl₂ gebildet, die für röntgenographische Einkristalluntersuchungen geeignet sind.

Um größere Mengen von Te_2Br oder Te_3Cl_2 rein zu erhalten, wird das Tetrahalogenid aus den entsprechenden Reaktionsgemischen durch Lösen in organischen Lösungsmitteln entfernt. Dabei ist die Reaktion der Verbindungen im Lösungsmittel



zu beachten. Da die Konzentration von gelöstem Tetrahalogenid im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper Te_2Br bzw. Te_3Cl_2 kleiner ist als die Sättigungskonzentration unter gleichen Bedingungen, wird das Ende der Trennung durch das Unterschreiten des letzteren Wertes angezeigt. Zunächst ist also die Sättigungskonzentration in einem geeigneten Lösungsmittel (Phthalsäurediäthylester bei 80°C für die Bromide bzw. ein 1:1-Gemisch von Toluol und Benzin ($K_p 100-140^\circ\text{C}$) bei Raumtemperatur für die Chloride) zu bestimmen. Unter Luftabschluß wird das Reaktionsprodukt mit dem trockenen Lösungsmittel einige Minuten gerührt. Danach saugt man einen Teil der Lösung ab und ersetzt ihn durch frisches Lösungsmittel. Die Halogenidkonzentration im Extrakt — und damit auch die Menge extrahiertes Halogen — läßt sich potentiometrisch messen. Der Vorgang wird wiederholt — in der Nähe der geforderten Zusammensetzung in kleineren Schritten — bis die Sättigungskonzentration unterschritten ist: Der Bodenkörper ist dann einphasig. Das Präparat wird je nach Art des verwendeten Lösungsmittels im Hochvakuum davon befreit oder mit Benzin gewaschen. Nach Ausweis der Röntgenkontrolle und Elementaranalyse erhält man so reines Te_2Br bzw. Te_3Cl_2 . Rasches Arbeiten ist besonders beim Chloridsystem erforderlich, da TeCl_4 mit dem Lösungsmittel reagiert.

Te_2Br und Te_3Cl_2 schmelzen peritektisch bei 224 bzw. 238°C . Beide Verbindungen sind an der Luft beständig. Sie lösen sich in heißen Säuren und Laugen.

Röntgendifferenzdaten: Te_2Br , orthorhomatisch; $a = 15.04$, $b = 12.96$, $c = 4.030 \text{ \AA}$; $Z = 8$; $d_{\text{exp}} = 5.67$, $d_{\text{cal}} = 5.61 \text{ g/cm}^3$; wahrscheinliche Raumgruppen $\text{Pna}2_1$ und Pnam . Te_3Cl_2 , monoklin; $a = 7.069$; $b = 8.652$, $c = 11.26 \text{ \AA}$; $\beta = 117.51^\circ$; $Z = 4$; $d_{\text{exp}} = 4.93$, $d_{\text{cal}} = 4.90 \text{ g/cm}^3$; wahrscheinliche Raumgruppe $\text{P}2_1/c$.

Die zur Zeit bekannten Tellurhalogenide — mit Ausnahme der Fluoride — sind in der Tabelle zusammengestellt.

Tellurhalogenide.

TeCl_4	TeBr_4	TeJ_4
TeCl_2 [a]	TeBr_2 [a]	TeJ [1, 2]
Te_3Cl_2	Te_2Br [5]	Te_2J [3]

[a] Die Dihalogenide scheinen nicht in kristallisiertem Zustand zu bestehen, ihr Vorkommen in der Gasphase ist gesichert.

Eingegangen am 8. Juli 1970 [Z 258]

[*] Prof. Dr. A. Rabenau [**], Dr. H. Rau und G. Rosenstein
Philips Forschungslaboratorium Aachen GmbH
51 Aachen, Postfach 1980

[**] Zugleich Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart.

[1] W. R. Blackmore, S. C. Abrahams u. J. Kalnajs, Acta Crystallogr. 9, 295 (1965).

[2] S. A. Ivashin, E. S. Petrov u. T. I. Samsonova, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk 1969, 51.

[3] A. Rabenau, H. Rau u. G. Rosenstein, Angew. Chem. 79, 688 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 706 (1967).

[4] A. Damiens, Ann. Chim. 19, 44 (1923).

[5] Inzwischen wurde uns eine Arbeit bekannt, in der die Existenz von Te_2Br im System Te/Br nachgewiesen wird: S. A. Ivashin u. E. S. Petrov, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk 1970, 149.

Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektroskopie an Polyolen^[**]

Von Wolfgang Voelter, Eberhard Breitmaier,
Günther Jung, Toni Keller und Dieter Hiß^[*]

Die mit quantenmechanischen Rechnungen approximierbare, durch Molekülorbitale und Substituenteneinflüsse beschriebene Elektronenverteilung in organischen Verbindungen betrifft vor allem den Kohlenstoff. Das Beispiel offenkettiger aliphatischer Polyalkohole — die als Reduktionsprodukte der Zucker für deren Strukturaufklärung sowie als weitverbreitete Naturstoffe von Bedeutung sind — zeigt, daß gegenüber der ^1H -NMR-Spektroskopie die ^{13}C -Resonanz oft direktere Aussagen über die Konfiguration der Moleküle ermöglicht.

Die chemischen Verschiebungen für die C-Atome einiger Polyole gegen CS_2 als externer Standard, welche sich aus den ^1H -rauschenkoppelten, akkumulierten Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektren ergeben, sind in der Tabelle zusammengefaßt. Dabei fallen als wesentliche Ergebnisse auf:

1. Die Substitution eines H-Atoms in einem Polyol (z.B. 1,2-Propandiol mit $\delta_{\text{C}-3} = 171.05 \text{ ppm}$) durch eine weitere OH-Gruppe bewirkt eine im Vergleich zur ^1H -Resonanz viel größere Verschiebung des ^{13}C -Signals nach tieferem Feld (z.B. Glycerin mit $\delta_{\text{C}-1,3} = 127.1 \text{ ppm}$).
2. Die ^{13}C -Signale primärer C-Atome in vicinalen Polyolen liegen zwischen 126 und 130 ppm.
3. Die ^{13}C -Signale sekundärer C-Atome in vicinalen Polyolen liegen zwischen 117 und 122 ppm.
4. Bei Polyolen mit symmetrischer Konfiguration wie Ribit (9) und Xylit (10) bzw. D-Mannit (12) und Galaktit (14) fallen die ^{13}C -Signale für C-1,5 und C-2,4 bzw. C-1,6, C-2,5 und C-3,4 paarweise zusammen, so daß nur drei Signale beobachtet werden (Abb. 1a).
5. Bei Polyolen mit asymmetrischer Konfiguration wie D-Arabit (11) und D-Sorbit (13) erscheint für jedes C-Atom ein Signal (Abb. 1b).

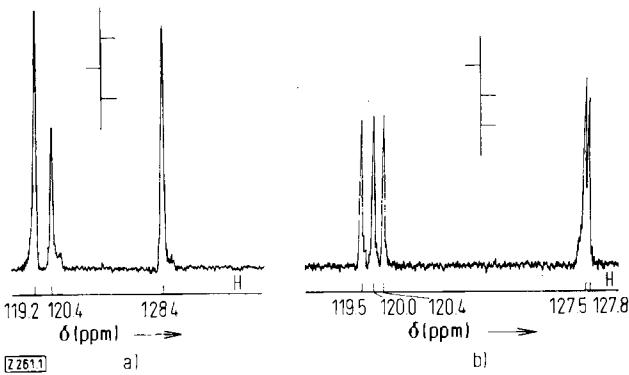


Abb. 1. Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektrum von a) Xylit (10) und b) D-Arabinose (11).

Die Zuordnung der Signale von (2) bis (7) geht aus den ^{13}C - ^1H -Spinmultipletts der teilentkoppelten Spektren hervor. Die ^{13}C -Signale der Verbindungen (8)–(10) lassen sich aufgrund der Signalintensitäten sicher zuordnen. So erscheint das Signal für C-3 in (10) bei höherem, das entsprechende Signal von (9) jedoch bei tieferem Feld als das nicht aufgelöste Signal für C-2,4 (Tabelle). Anhand dieses Befundes lassen sich auch die Spektren der Polyole (11) bis (14) durch Konfigurationsvergleich teilzuordnen (Tabelle). Zum Beispiel stimmen die Konfigurationen an C-1,4 in Xylit und D-Sorbit überein, infolgedessen liegt das ^{13}C -Signal für C-3 des D-Sorbits bei höherem Feld ($\delta = 121.1 \text{ ppm}$), das Signal für C-5 jedoch bei tieferem Feld ($\delta = 117.9 \text{ ppm}$) als die C-2,4-Gruppe ($\delta = 119.5$ und 119.7 ppm).