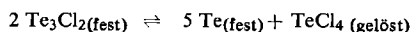
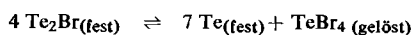


Um größere Mengen von  $\text{Te}_2\text{Br}$  oder  $\text{Te}_3\text{Cl}_2$  rein zu erhalten, wird das Tetrahalogenid aus den entsprechenden Reaktionsgemischen durch Lösen in organischen Lösungsmitteln entfernt. Dabei ist die Reaktion der Verbindungen im Lösungsmittel



zu beachten. Da die Konzentration von gelöstem Tetrahalogenid im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper  $\text{Te}_2\text{Br}$  bzw.  $\text{Te}_3\text{Cl}_2$  kleiner ist als die Sättigungskonzentration unter gleichen Bedingungen, wird das Ende der Trennoperation 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 (Kp 100–140 °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  $\text{Te}_2\text{Br}$  bzw.  $\text{Te}_3\text{Cl}_2$ . Rasches Arbeiten ist besonders beim Chloridsystem erforderlich, da  $\text{TeCl}_4$  mit dem Lösungsmittel reagiert.

$\text{Te}_2\text{Br}$  und  $\text{Te}_3\text{Cl}_2$  schmelzen peritektisch bei 224 bzw. 238 °C. Beide Verbindungen sind an der Luft beständig. Sie lösen sich in heißen Säuren und Laugen.

Röntgendaten:  $\text{Te}_2\text{Br}$ , orthorhombisch;  $a = 15.04$ ,  $b = 12.96$ ,  $c = 4.030$  Å;  $Z = 8$ ;  $d_{\text{rö}} = 5.67$ ,  $d_{\text{exp}} = 5.61$  g/cm<sup>3</sup>; wahrscheinliche Raumgruppen  $\text{Pna}2_1$  und  $\text{Pnam}$ .  $\text{Te}_3\text{Cl}_2$ , monoklin;  $a = 7.069$ ;  $b = 8.652$ ,  $c = 11.26$  Å;  $\beta = 117.51^\circ$ ;  $Z = 4$ ;  $d_{\text{rö}} = 4.93$ ,  $d_{\text{exp}} = 4.90$  g/cm<sup>3</sup>; wahrscheinliche Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$ .

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

Tellurhalogenide.

$\text{TeCl}_4$	$\text{TeBr}_4$	$\text{TeJ}_4$
$\text{TeCl}_2$ [a]	$\text{TeBr}_2$ [a]	$\text{TeJ}$ [1,2]
$\text{Te}_3\text{Cl}_2$	$\text{Te}_2\text{Br}$ [5]	$\text{Te}_x\text{J}$ [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  $\text{Te}_2\text{Br}$  im System  $\text{Te}/\text{Br}$  nachgewiesen wird: S. A. Ivashin u. E. S. Petrov, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk* 1970, 149.

## Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie an Polyolen[\*\*]

Von Wolfgang Voelter, Eberhard Breitmaier, Günther Jung, Toni Keller und Dieter Hüb[\*\*]

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  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz oft direktere Aussagen über die Konfiguration der Moleküle ermöglicht.

Die chemischen Verschiebungen für die C-Atome einiger Polyole gegen  $\text{CS}_2$  als externer Standard, welche sich aus den  $^1\text{H}$ -rauschenkoppelten, akkumulierten Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -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  $\delta_{\text{C-3}} = 171.05$  ppm) durch eine weitere OH-Gruppe bewirkt eine im Vergleich zur  $^1\text{H}$ -Resonanz viel größere Verschiebung des  $^{13}\text{C}$ -Signals nach tieferem Feld (z. B. Glycerin mit  $\delta_{\text{C-1,3}} = 127.1$  ppm).
2. Die  $^{13}\text{C}$ -Signale primärer C-Atome in vicinalen Polyolen liegen zwischen 126 und 130 ppm.
3. Die  $^{13}\text{C}$ -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  $^{13}\text{C}$ -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).

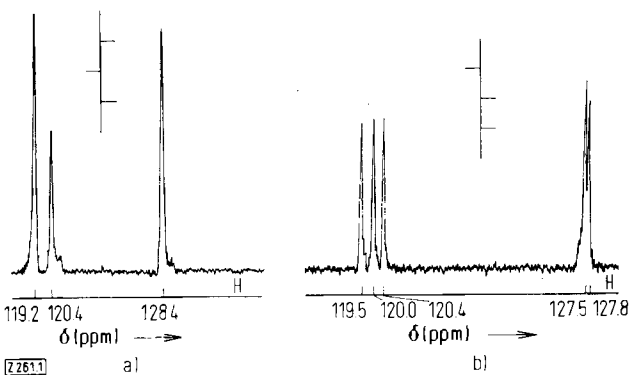


Abb. 1. Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von a) Xylit (10) und b) D-Arabit (11).

Die Zuordnung der Signale von (2) bis (7) geht aus den  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Spinmultipletts der teilentkoppelten Spektren hervor. Die  $^{13}\text{C}$ -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  $^{13}\text{C}$ -Signal für C-3 des D-Sorbit bei höherem Feld ( $\delta = 121.1$  ppm), das Signal für C-5 jedoch bei tieferem Feld ( $\delta = 117.9$  ppm) als die C-2,4-Gruppe ( $\delta = 119.5$  und  $119.7$  ppm).

Tabelle. Chemische <sup>13</sup>C-Verschiebungen von Polyolen.

		—C—	—CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> —	CH <sub>2</sub> OH	2-CHOH	3-CHOH	4-CHOH	5-CHOH
Glykol	(1)	—	—	—	126.7	—	—	—	—
1,2-Propandiol	(2)	—	171.05	—	122.4	121.3	—	—	—
1,3-Butandiol	(3)	—	167.1	149.2	130.8	—	124.7	—	—
1,4-Butandiol	(4)	—	—	162.3	128.5	—	—	—	—
Glycerin	(5)	—	—	—	127.1	117.6	—	—	—
Erythrit	(6)	—	—	—	127.1	118	118	—	—
meso-Erythrit	(7)	—	—	—	127.8	118.7	118.7	—	—
Pentaerythrit	(8)	145.7	—	—	129.7	—	—	—	—
Ribit	(9)	—	—	—	128.5	118.65	118.4	118.65	—
Xylit	(10)	—	—	—	128.15	118.8	120.1	118.8	—
D-Arabit	(11)	—	—	—	{ 127.5 127.8	120.4	120	119.5	—
D-Mannit	(12)	—	—	—	126.7	118.7	120.4	120.4	118.7
D-Sorbit	(13)	—	—	—	{ 128.25 127.9	{ 119.5 119.7	121.4	{ 119.5 119.7	117.9
Galaktit	(14)	—	—	—	127.8	120.7	121.4	121.4	120.7

Die <sup>1</sup>H-rauschentkoppelten Fourier-Transform-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden von 20-proz. wäßrigen Lösungen mit einem Bruker-HX-90-14"-Spektrometer bei 50 °C, 22.63 MHz und einer Pulsbreite von 40 µs unter Akkumulierung von 500 bis 1000 Durchgängen zu je 0.8 s aufgenommen (Stabilisierung auf <sup>19</sup>F des Hexafluorbenzols). Die gegen Tetramethylsilan als externer Standard zunächst erhaltenen chemischen Verschiebungen δ<sub>TMS</sub> wurden nach der Beziehung δ<sub>CS<sub>2</sub></sub> = δ<sub>TMS</sub> + 194 (ppm) auf den üblichen Standard Schwefelkohlenstoff umgerechnet. Suszeptibilitätskorrekturen konnten dabei wegen der Größe der Verschiebungswerte vernachlässigt werden.

Eingegangen am 14. Juli 1970 [Z 261]

[\*] Dr. W. Voelter [\*\*\*], Dr. E. Breitmaier und Dr. G. Jung  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

T. Keller und D. Hiß  
Bruker-Physik AG  
7501 Karlsruhe-Forchheim, Silberstreifen

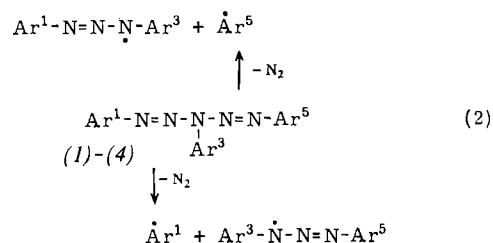
[\*\*] 1. Mitteilung über Fourier-Transform-<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie.

[\*\*\*] W. V. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium.

## Radikalische 1,3-Wanderung von Arylazogruppen – CIDNP-Effekt bei *p*-Tolylprotonen

Von Jochen Hollaender und Wilhelm P. Neumann[\*1]

Bei der Untersuchung radikalischer Reaktionen von Azoverbindungen<sup>[1]</sup> prüften wir den spontanen Zerfall der 1,3,5-Triaryl-pentazadiene (1)–(4)<sup>[2]</sup>. Er verläuft gemäß Gl. (1)<sup>[3]</sup>:



	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>5</sup>
(1)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
(2a)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
(2b)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
(3a)	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
(3b)	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
(4)	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

Jedoch fanden wir auch eine viel rascher eintretende 1,3-Wanderung von Arylazogruppen, die aus (2a) bzw. (3a) Gemische von (2a) und (2b) bzw. von (3a) und (3b) erzeugt. Sie vollzieht sich intramolekular, da in der Mischung von Triphenyl- (1) und Tri-*p*-tolyl-Derivat (4) keine gemischt substituierten Pentazadiene (2) oder (3) entstehen. Intermediär bildet sich ein Radikalpaar (im Lösungsmittelkäfig), wie wir am Auftreten einer „chemisch induzierten dynamischen Kern-Polarisation“ (CIDNP)<sup>[4]</sup> der Methylprotonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (2)–(4) sicherstellen konnten<sup>[5]</sup>.

Für (4) sind hierbei Reaktand und Umlagerungsprodukt chemisch identisch [Gl. (2)]. Ein NMR-Signal der CH<sub>3</sub>-Protonen (τ = 7.96 in Benzol; 70 °C) erscheint kurzzeitig als Emission (negative Polarisierung), nach Abschrecken der Mischung 30 s später wieder normal als Absorption. Noch deutlicher werden die Verhältnisse in Chloroform-Lösung bei 40 °C (vgl. Abb.).

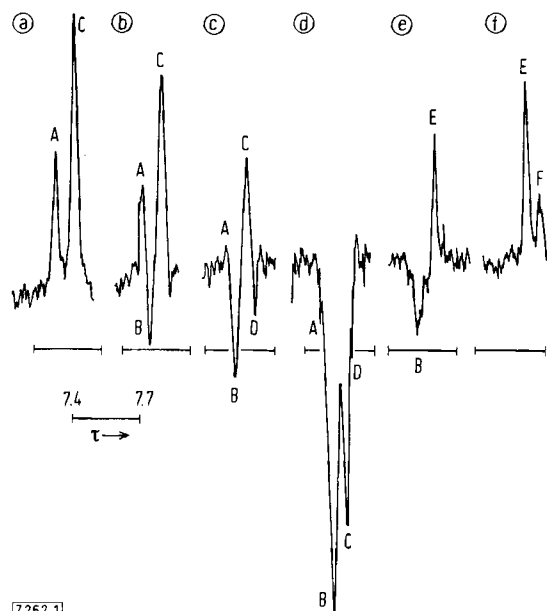


Abb. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von zerfallendem 1,3-Tri-*p*-tolyl-pentazadien (4) in CHCl<sub>3</sub>: a–e) innerhalb 50 s, f) nach 1 Std. A–C: siehe Text; D–F: Signale entstehender Produkte<sup>[6]</sup>.

Die CH<sub>3</sub>-Signale der mittel- wie der endständigen *p*-Tolylgruppen A bzw. C (τ = 7.49 bzw. 7.57) erscheinen als Emission, bedingt durch die Radikalpaar-Rekombination ohne Isomerisierung, entsprechend Gl. (2a) + (2b) und ebenso (2c) + (2d). Bei der Rekombination mit Isomerisierung, also Gl. (2a) + (2d) und ebenso (2c) + (2b), wechseln end- und mittelständige Tolylgruppen den Platz, was