

$\tilde{k}_{Ac} = 0.15 \text{ (l mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$ und $\tilde{k}_{Ac} = 0.35 \text{ (l mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$

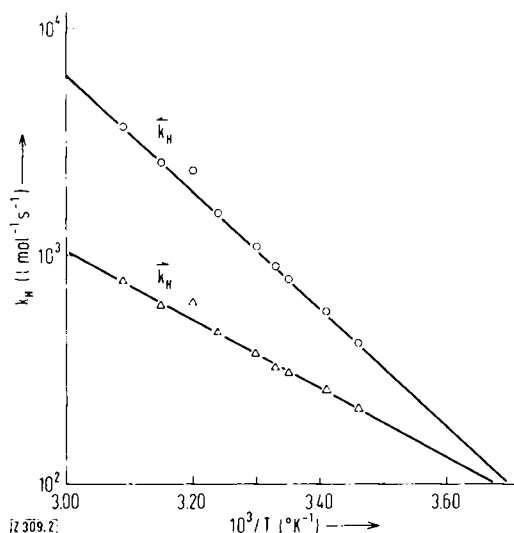


Abb. 2. Arrhenius-Auftragung der Ergebnisse kinetischer Untersuchungen der Reaktion (1a) \rightleftharpoons (2a) bei pH = 4.22.

Weiter wurden aus kinetischen Messungen bei pH = 4.22 in Abhängigkeit von der Temperatur die Aktivierungsenergien für Hydratation und Dehydratation gewonnen. Man erhält aus der Arrhenius-Auftragung (Abb. 2) von $\log \tilde{k}_H$ bzw. $\log \tilde{k}_{Hf}$ gegen $1/T$ die folgenden Werte für die Aktivierungsenergien \tilde{E}_A bzw. \tilde{E}_{Af} :

$\tilde{E}_A = 6.9 \text{ kcal/mol}$ und $\tilde{E}_{Af} = 11.7 \text{ kcal/mol}$.

Eingegangen am 22. Oktober 1970 [Z 309]

Tellurtetrachlorid-Olefin-Additionsverbindungen

Von H. J. Arpe und Herbert Kuckertz^[*]

Tellurchloride sind die wirksamen Komponenten in Katalysatorsystemen zur Oxychlorierung und Chlorierung von Olefinen^[1-3]. Dabei ist die besonders glatt verlaufende Allylchloridbildung aus Propen die bemerkenswerteste Reaktion. Sie ist als direkte Substitution zu deuten, da 2-Chlorpropan und 1,2-Dichlorpropan als Zwischenstufen ausgeschlossen werden konnten^[1].

Als Primärschritt läßt sich die Addition von TeCl_4 an Propen zu einem Analogon der Verbindung (1) vermuten, die aus TeCl_4 und Äthylen entsteht.

Wir prüften, ob ähnliche Additionsverbindungen von Propen und von Butadien existieren und ob ihr thermisches Verhalten die Ergebnisse der Oxychlorierung dieser Olefine in der Gasphase an tellurhaltigen Katalysatoren widerspiegelt.

Beim Einleiten von Propen oder Butadien in 30-proz. Suspensionen von TeCl_4 in CCl_4 bei 20–60°C scheidet sich unter gleichzeitiger Auflösung des TeCl_4 ein gelbes Öl ab. Abkühlen auf 0°C vervollständigt die Fällung. Aus den Rohprodukten lassen sich durch Umkristallisieren aus CCl_4 in 20- bis 30-proz. Ausbeute die Verbindungen (3) bzw. (4) rein isolieren (Tabelle). Die Umsetzung mit Äthylen verläuft wesentlich träger, so daß die kristallinen Verbindungen (1) und (2) durch CCl_4 -Extraktion von nicht umgesetztem TeCl_4 abgetrennt werden müssen.

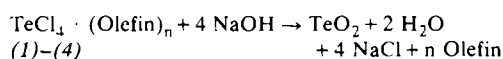
Tabelle. Tellurtetrachlorid-Olefin-Additionsverbindungen.

Nr.	Addukt	Fp (°C) (Zers., unkorrt.)
(1) [4]	$\text{Cl}_2\text{Te}(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl})_2$	111
(2)	$\text{Cl}_2\text{TeCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$	116
(3) [5]	$\text{Cl}_2\text{Te}(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl})_2$	100
(4)	$\text{Cl}_2\text{Te}(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl})_2$	83

Die C,H,Cl,Te-Elementaranalysen sowie die $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren stützen die Konstitution der Verbindungen (1)–(4). Die Röntgenstrukturanalyse von (2) liegt vor^[6], für (3) aber noch nicht, so daß zwischen den Alternativen $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_3)_2$ und $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl})_2$ zur Zeit nicht zu entscheiden ist.

Die Addukte (1)–(4) sind bereits unterhalb des Schmelzpunktes thermisch instabil. Es entstehen die gleichen Thermolyseprodukte wie beim tellurkatalysierten Gasphasenprozeß: (1) und (2) bilden neben TeCl_4 und metallischem Tellur im wesentlichen Äthylen und 1,2-Dichloräthan sowie wenig Vinylchlorid und HCl. Aus (3) entstehen vor allem Allylchlorid, HCl, Propen und 2-Chlorpropan sowie wenig 1,2-Dichlorpropan. (4) zerfällt unter Bildung von Butadien, HCl, Butenylchloriden und höher-siedenden Chlorkohlenwasserstoffen. Ein Hinweis auf die Bildung von Chlorpropen ergab sich nicht. Ebenso konnte bei der Pyrolyse von (1)–(4) kein freies Chlor nachgewiesen werden. Eine weitere olefinliefernde Reaktion – analog einer heterolytischen Fragmentierung^[7] – ist die Hydrolyse von (1)–(4) mit verdünnten Laugen oder Säuren. Beim Gasphasenprozeß begrenzt sie den Umsatz^[1].

Mit 0.5 N NaOH können (1)–(4) titriert werden. Die entstehenden Olefine lassen sich volumetrisch bestimmen.



Eingegangen am 29. Oktober 1970 [Z 310a]

[*] Dr. H. J. Arpe und Dr. H. Kuckertz
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80
Postfach 800320

[1] L. Hörnig, H. Großpietsch u. H. Kuckertz, Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochemie 23, 152 (1970).

[2] L. Hörnig, G. Mau u. L. Hirsch, DBP 1 245 934 (1967), Farbwerke Hoechst AG.

[3] H. Kuckertz, H. Großpietsch u. H. J. Arpe, Dtsch. Pat.-Anm. P 1 960 158.2 (1969), Farbwerke Hoechst AG.

[4] H. Funk u. W. Weiss, J. Prakt. Chem. [4] 1, 33 (1954).

[5] Bei Abschluß dieser Arbeit erschien eine Publikation, in der über ein nur als Öl isoliertes Propen- TeCl_4 -Reaktionsprodukt berichtet wurde, das offenbar auch (3) enthält; M. Ogawa u. R. Ishioka, Bull. Chem. Soc. Jap. 43, 496 (1970).

[6] D. Kobelt u. E. F. Paulus, Angew. Chem. 83, 81 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 1 (1971).

[7] C. A. Grob u. P. W. Schiess, Angew. Chem. 79, 1 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1 (1967).

Röntgenographische Untersuchungen an Tellurtetrachlorid-Olefin-Addukten

Von D. Kobelt und E. F. Paulus^[*]

Beim Einleiten von Olefinen wie Äthylen oder Propen in Suspensionen von TeCl_4 in CCl_4 bei 20 bis 60°C lagern sich je nach Reaktionsbedingungen ein oder zwei Moleküle Olefin an ein Molekül TeCl_4 an^[1]. Von $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4$ (1) und $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_6$ (3) haben wir die kristallographischen Daten bestimmt (s. Tabelle), an $\text{TeCl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ (2) zudem eine dreidimensionale Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt. Hierzu wurden auf einem computergesteuerten Siemens-Einkristalldiffraktometer nach W. Hoppe 958 Reflexe mit Mo- K_α -Strahlung gemessen. Nach Lösen des Strukturproblems und Verfeinern der Parameter mit den üblichen Schweratommethoden ergab sich ein R-Faktor von 4.5%.

Die Abbildung zeigt eine Projektion von zwei $\text{Cl}_2\text{H}_4\text{TeCl}_2$ -Einheiten auf die a/c-Ebene. Im Kristall liegen also Polymerketten vor, deren Aufbau durch kristallographische Spiegelebenen, Gleitspiegelebenen und zweizählige Achsen bestimmt wird. Das Telluratome hat die Koordinationszahl 5. Die Liganden befinden sich an den Ecken einer Pyramide mit einer

Tabelle. Kristallographische Daten von Tellurtetrachlorid-Olefin-Additionsverbindungen.

Verbindung	Zellkonstanten						V (Å ³)	Z	d _{ro} (g/cm ³)	Kristall- system	Raum- gruppe
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)					
TeCl ₄ ·2C ₂ H ₄ (1)	7.87	12.50	10.51	90	106.5	90	991	4	2.18	monoklin	P2 ₁ /c
TeCl ₄ ·C ₂ H ₄ (2)	17.34	6.12	7.50	90	90	90	796	4	2.49	rhombisch	Pcam
TeCl ₄ ·2C ₃ H ₆ (3)	11.71	9.82	5.83	95.0	108.3	102.3	613	2	1.913	triklin	P1 oder P $\bar{1}$

angenähert vierzähligen Achse, das Telluratom ist ungefähr im Zentrum der Pyramidengrundfläche. Der Abstand des Te-Atoms von der „besten Ebene“ durch Cl-1, Cl-1', Cl-2, Cl-2' beträgt 0.10 Å. Die C-1-Te-Cl-Winkel sind 92.7 und 82.5°. Die Brücken-Chloratome sind um 0.3 Å weiter vom Tellur entfernt als die endständigen. Noch ausgeprägter ist dies beim TeCl₄ (0.6 Å), das im kristallinen Zustand tetramer ist und einen cuban-analogen Aufbau besitzt, wobei Te die Koordinationszahl 6 erreicht^[2]. Die Te-Cl-Abstände der endständigen Chloratome betragen 2.31 Å, die der Brücken-Chloratome 2.93 Å. Beim (CH₃)₂TeCl₂, das als Monomeres kristallisiert, wurde der Te-Cl-Abstand einheitlich zu 2.51 Å bestimmt^[3,4]. Konnte man bei TeCl₄ in guter Näherung im polaren Grenzfall TeCl₃⁺- und Cl⁻-Ionen annehmen^[2], so liegen im (CH₃)₂TeCl₂ sicherlich vier überwiegend kovalente Bindungen vor.

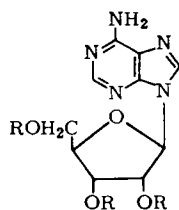
Verbindung (2) mit einer Te-C-Bindung ordnet sich bindungsmäßig zwischen TeCl₄ mit keiner und (CH₃)₂TeCl₂ mit zwei Te-C-Bindungen ein, was sich in einem mittleren Te-Cl-Abstand (2.38 Å) der endständigen Cl-Atome ausdrückt. Nach dieser Betrachtungsweise wechseln sich entlang der „Polymerkette“ Cl⁻-Ionen (auf zweizähliger Achse) mit ClCH₂-CH₂TeCl₂⁺-Ionen (auf Spiegelebene) ab. Wir finden damit ähnliche Bindungsverhältnisse wie im TeF₄^[5] vor. Die Trennung in TeX₃⁺- und X⁻-Ionen ist in unserem Falle besser ausgeprägt. Von einem Ionengitter zu sprechen, erscheint uns aber nicht gerechtfertigt.

Eingegangen am 29. Oktober 1970 [Z 310 b]

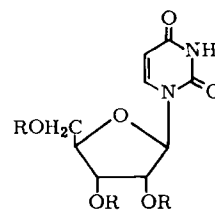
Bequeme Synthese von 2',3',5'-Tri-O-acetyl-adenosin und -uridin

Von F. J. M. Rajabalee^[*]

Wir fanden, daß sich 2',3',5'-Tri-O-acetyladenosin (1b) und -uridin (2b) vorteilhaft durch bortrifluorid-katalysierte Acetylierung von Adenosin (1a) bzw. Uridin (2a) darstellen lassen.



(1a), R = H
(1b), R = Ac



(2a), R = H
(2b), R = Ac

Beispielsweise wird Bortrifluorid-Diäthyläther in eine Suspension des Nucleosids (1a) oder (2a) (1 Teil) in Essigsäureanhydrid (10 Teile) getropft. Dabei löst sich das Nucleosid schnell unter Erwärmung. Die Mischung wird bei Raumtemperatur stehengelassen (Adenosin: 1–2 Std., Uridin: 30 min)^[1], mit 80 Teilen Methanol verdünnt und zum Entfernen der Lösungsmittel erhitzt. Der zurückbleibende Sirup wird in 100 Teilen Wasser gelöst und mit festem Natriumhydrogencarbonat sorgfältig neutralisiert. Aus der filtrierten und auf 0° C abgekühlten Lösung kristallisiert nach einigen Stunden das chromatographisch homogene Triacetat (1b) bzw. (2b) aus. (2b) kann aus wasserfreiem Äthanol umkristallisiert werden. (1b), Fp = 166–167° C, wurde in 73–75% Ausbeute erhalten, (2b), Fp = 129–130° C, in 74–78% Ausbeute. Beide Verbindungen wurden ferner durch ihre Mischschmelzpunkte mit authentischen Proben^[2,3] sowie R_f-Werte^[1] und IR-, UV- und NMR-Spektren identifiziert.

[*] Dr. F. J. M. Rajabalee
Department of Chemistry, Sir George Williams University
Montreal (Canada)

[1] Das Fortschreiten der Reaktion wurde durch Dünnschichtchromatographie auf Silicagel GF 254 verfolgt, das mit Chloroform/Methanol (5:1) befeuchtet war.

[2] M. Ikehara, Chem. Pharm. Bull. Jap. 8, 367 (1960).

[3] D. M. Brown, A. Todd u. S. Varadarajan, J. Chem. Soc. 1956, 2388.

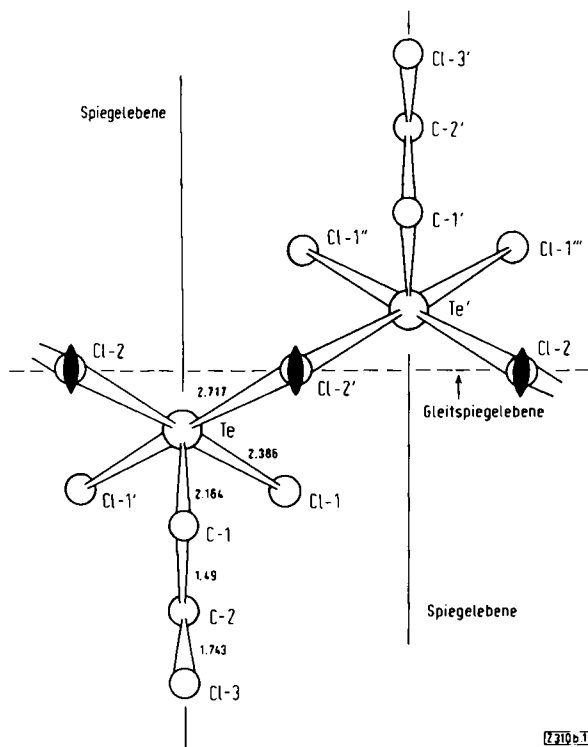


Abb. Kristallstruktur von β-Chloräthyltellurtrichlorid: Projektion auf die a/c-Ebene. Standardabweichungen σ: Te-Cl 0.003, Te-C 0.013, C-C 0.02, C-Cl 0.014; Längenangaben in Å.

[*] Dipl.-Math. D. Kobelt und Dr. E. F. Paulus
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main 80, Postfach 800320

[1] H. J. Arpe u. H. Kuckertz, Angew. Chem. 83, 81 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 1 (1971).

[2] B. Buss u. B. Krebs, Angew. Chem. 82, 446 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 463 (1970).

[3] G. D. Christofferson, R. A. Sparks u. J. D. McCullough, Acta Crystallogr. 11, 782 (1958).

[4] Erste Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von TeCl₄·2C₃H₆ zeigen, daß dieses Molekül im Aufbau dem (CH₃)₂TeCl₂ entspricht.

[5] A. J. Edwards u. F. J. Hedwaidy, J. Chem. Soc. A 1968, 2977.