

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

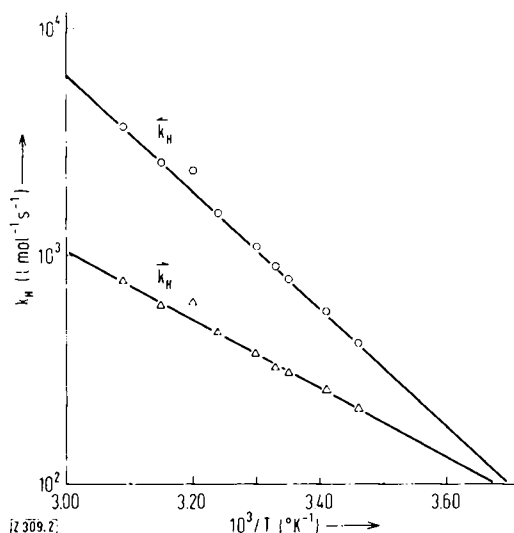


Abb. 2. Arrhenius-Auftragung der Ergebnisse kinetischer Untersuchungen der Reaktion (1a)  $\rightleftharpoons$  (2a) bei pH = 4.22.

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  $\log \bar{k}_H$  bzw.  $\log \bar{k}_{Hf}$  gegen  $1/T$  die folgenden Werte für die Aktivierungsenergien  $\bar{E}_A$  bzw.  $\bar{E}_A$ :

$\bar{E}_A = 6.9 \text{ kcal/mol}$  und  $\bar{E}_A = 11.7 \text{ kcal/mol}$ .

Eingegangen am 22. Oktober 1970 [Z 309]

## Tellurtetrachlorid-Olefin-Additionsverbindungen

Von H. J. Arpe und Herbert Kuckertz<sup>[\*]</sup>

Tellurchloride sind die wirksamen Komponenten in Katalysatorsystemen zur Oxychlorierung und Chlorierung von Olefinen<sup>[1-3]</sup>. 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<sup>[1]</sup>.

Als Primärschritt läßt sich die Addition von  $\text{TeCl}_4$  an Propen zu einem Analogon der Verbindung (1) vermuten, die aus  $\text{TeCl}_4$  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  $\text{TeCl}_4$  in  $\text{CCl}_4$  bei 20–60°C scheidet sich unter gleichzeitiger Auflösung des  $\text{TeCl}_4$  ein gelbes Öl ab. Abkühlen auf 0°C vervollständigt die Fällung. Aus den Rohprodukten lassen sich durch Umkristallisieren aus  $\text{CCl}_4$  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  $\text{CCl}_4$ -Extraktion von nicht umgesetztem  $\text{TeCl}_4$  abgetrennt werden müssen.

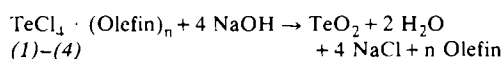
Tabelle. Tellurtetrachlorid-Olefin-Additionsverbindungen.

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<sup>[6]</sup>, 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  $\text{TeCl}_4$  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<sup>[7]</sup> – ist die Hydrolyse von (1)–(4) mit verdünnten Laugen oder Säuren. Beim Gasphasenprozeß begrenzt sie den Umsatz<sup>[1]</sup>.

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- $\text{TeCl}_4$ -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<sup>[\*]</sup>

Beim Einleiten von Olefinen wie Äthylen oder Propen in Suspensionen von  $\text{TeCl}_4$  in  $\text{CCl}_4$  bei 20 bis 60°C lagern sich je nach Reaktionsbedingungen ein oder zwei Moleküle Olefin an ein Molekül  $\text{TeCl}_4$  an<sup>[1]</sup>. 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- $\text{K}_\alpha$ -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