

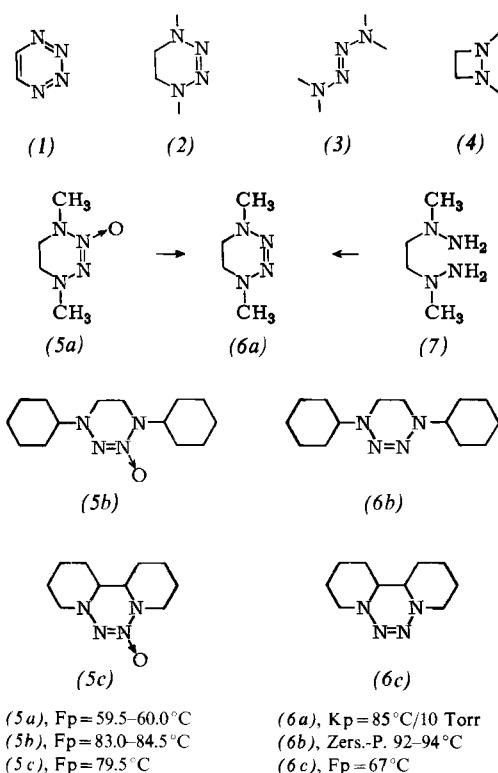
Isolierung und Identifizierung von v-Tetrazinderivaten aus dem Zerfall von Nitrosamin-Anionen^[**]

Von Dieter Seebach, Dieter Enders, Bernd Renger
und Werner Brügel^[*]

Herrn Professor F. Kröhnke zum 70. Geburtstag gewidmet

Es gibt bisher keine Verbindungen mit bewiesener v-Tetrazinstruktur^[1], in der vier benachbarte Stickstoffatome in einem aromatischen (1), teilweise [z.B. (2)] oder voll hydrierten Sechsring eingebaut sind; Tetrahydroderivate (2) sind für einen Vergleich mit den wohlbekannten offenkettigen, *trans*-konfigurierten 2-Tetrazenen (3) als mögliche inverse Dienophile und als Vorläufer für die Darstellung von Diazetidinen (4) besonders interessant.

Wir fanden jetzt, daß die *N*-Oxide (5a), (5b) und (5c) als Zerfallsprodukte metallierter Nitrosamine^[2] (Dimethylnitrosamin, Methylcyclohexylnitrosamin bzw. *N*-Ni-



(5a), Fp = 59.5–60.0°C
(5b), Fp = 83.0–84.5°C
(5c), Fp = 79.5°C

(6a), Kp = 85°C/10 Torr
(6b), Zers.-P. 92–94°C
(6c), Fp = 67°C

troso-piperidin) in 30–45% Ausbeute isoliert und mit Trimethylphosphit quantitativ zu den sauerstofffreien Verbindungen (6a), (6b) bzw. (6c) reduziert werden können. Der Strukturbeweis für die neuen Verbindungen (C-, H- und N-Gehalte innerhalb von 0.3%, osmometrische Mole-

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. D. Enders und cand. chem. B. Renger
Institut für Organische Chemie, Fachbereich Chemie der Universität 63 Gießen, Ludwigstraße 21
Dr. W. Brügel
Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG., 67 Ludwigshafen

[**] Die Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. D. E. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.

kulargewichte innerhalb von 5 % genau) beruht auf spektroskopischen Untersuchungen: Im Massenspektrum zeigen (5a)–(5c) eine (M – O)-, (6a)–(6c) eine (M – N₂)-Massenlinie. Im NMR-Spektrum (CDCl₃) wird z.B. die C_s-Symmetrie von (5a) durch zwei CH₃-Singulets (δ = 2.92 und 3.08 ppm) und ein AA'BB'-Multiplett (3.3 ppm) für die CH₂-Gruppen offenbar, während (6a) ein 6H- (3.05 ppm) und ein 4H-Singulett (3.12 ppm) aufweist. Die Azoxyverbindungen (5a)–(5c) absorbieren im UV-Spektrum (CH₃OH) bei λ_{\max} = 288 bis 294 nm (log ε ≈ 4.08), die Tetrahydro-v-tetrazine (6a)–(6c) haben wie 2-Tetrazen (3) zwei Maxima [270–280 (log ε ≈ 3.7) und 220–225 nm (log ε ≈ 3.4)]. Die IR-Spektren enthalten intensive Banden im Bereich der für Azoxy- (1480 und 1300 cm⁻¹) und Azoverbindungen (1450 cm⁻¹) charakteristischen Wellenzahlen. Im N1s-ESCA-Spektrum von (5c) ist die für Azoxy-N-Atome typische^[3] Ionisation bei 403 eV vorhanden, während das reduzierte (6c) nur eine relativ scharfe Bande bei 399 eV zeigt. Schließlich erhielten Nelsen und Fibiger^[4] (6a) kürzlich unabhängig durch Oxidation des Bis-hydrazins (7) in 4% Ausbeute; beide Proben sind identisch.

Der Bildungsweg der Oxide (5) aus den Nitrosamin-Anionen wird zur Zeit untersucht; oberhalb von –80°C zeigen die Lösungen der Lithiumderivate^[2] sehr intensive ESR-Signale, weshalb wir einen Zerfall über Radikale für sicher halten.

Eingegangen am 29. Dezember 1972 [Z 784]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] Für viele in der älteren Literatur als v-Tetrazine angesehene Verbindungen wurde diese Struktur inzwischen widerlegt [V. P. Wystrach, Heterocycl. Compounds 8, 106 (1967)]. Wir danken Prof. Dr. S. Hünig, Prof. Dr. A. R. Katritzky und Dr. V. P. Wystrach für Hinweise.

[2] D. Seebach u. D. Enders, Angew. Chem. 84, 350, 1186, 1187 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 301, 1101, 1102 (1972).

[3] K. Siegbahn et al., Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsal. [4], 20 (1967).

[4] S. F. Nelsen u. R. Fibiger, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8497 (1972). Wir danken für die Überlassung einer Kopie des Manuskriptes vor der Veröffentlichung.

Strukturuntersuchungen an niederen Tellurhalogeniden: Modifizierte Tellur-Strukturen

Von Rüdiger Kniep, Dietrich Mootz und Albrecht Rabenau^[*]

Herrn Professor Georg Brauer zum 65. Geburtstag gewidmet

Subhalogenide des Tellurs Te_xX (X = Cl, Br, J; y ≥ 1) sind erst in neuerer Zeit mit Sicherheit nachgewiesen worden^[1]. Im folgenden wird über erste Strukturuntersuchungen dieser Verbindungen berichtet. Sie sollen Aufschluß darüber geben, wie der im Hinblick auf das Tellur „ungesättigte“ Charakter in der Kristallstruktur zum Ausdruck kommt.

Zusätzlich zu den in^[1] aufgeführten konnten inzwischen die Verbindungen Te₂Cl und Te₂J erhalten werden^[2]. Von allen sind für Strukturanalysen geeignete Einkristalle prä-

[*] Prof. Dr. D. Mootz, Dipl.-Chem. R. Kniep und Prof. Dr. A. Rabenau
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
7 Stuttgart 1, Postfach 1099

pariert worden. Ihre Gitterkonstanten wurden durch Winkelmessungen auf einem Diffraktometer bestimmt bzw. gegenüber früheren Angaben^[1] verfeinert; die Werte für Te_2Cl wurden photographisch ermittelt. Die Raumgruppen ergaben sich aus Weissenberg-Aufnahmen. Die Elementarzelle für Te_3Cl_2 wurde mit einem monoklinen Winkel näher an 90° neu aufgestellt.

Tabelle 1. Subhalogenide des Tellurs; Zusammenstellung der kristallographischen Daten.

| | a α | b β | c [Å] γ | Raumgruppe | Z |
|--------------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------------------|-------------|
| Te_3Cl_2 | 10.137 | 8.651 100.86° | 7.075 | $\text{P}2_1/n$ | 4 |
| Te_2Cl | 14.82 | 12.81 | 4.00 | Pnam | 8 |
| Te_2Br | 14.922 | 12.842 | 4.004 | Pnam | 8 |
| Te_2J | 15.294 | 13.694 | 4.123 | Pnam | 8 |
| TeJ | 9.957 104.38° | 7.991 90.13° | 8.214 102.91° | $\text{P}1, \bar{\text{P}}1$ | 8 |
| Te_2J | 15.384 | 4.179 128.09° | 12.001 | C2, Cm C2/m | 16 Atome |

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, bilden die Subhalogenide der allgemeinen Zusammensetzung Te_2X eine isotype Reihe. Für eine 1:1-Verbindung im System Tellur-Jod war eine rhombische Struktur angegeben worden^[3]. Tatsächlich dürfte es sich jedoch um das trikline TeJ (Tabelle 1) handeln, wofür dessen durch häufige Verzwillingung verstärkte rhombische Pseudosymmetrie sowie eine große Ähnlichkeit in der Gittermetrik spricht.

Zur Aufklärung der Kristallstruktur von Te_3Cl_2 haben wir die Intensitäten von 2610 unabhängigen Reflexen mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\theta_{\max} = 35^\circ$) auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer bestimmt. Noch ohne Absorptions- und Extinktionskorrektur beträgt der R-Faktor nach anisotroper Verfeinerung zur Zeit 9.2%.

Abbildung 1 zeigt das Bauelement dieser Struktur, eine unendliche Tellur-Schraube, wie sie mit einfacherer Konformation und höherer Symmetrie auch im elementaren Tellur vorliegt. Jedes dritte Te-Atom bindet axial zwei Cl-Atome, womit die Zusammensetzung Te_3Cl_2 realisiert wird. Die Koordination dieses Te-Atoms ist unter Berücksichtigung des noch vorhandenen einsamen Elektronenpaares trigonal-bipyramidal. Eine analoge Koordination von Tellur wird z.B. für die Achtringe Cl_2TeS_7 und Br_2TeS_7 ^[4] beschrieben. Die Bindungsängen und -winkel zwischen Te-Atomen sind denen im elementaren Tellur ähnlich. Kürzeste Atomabstände zwischen benachbarten Bauelementen liegen bei 3.4 Å.

Von den isotypen Halogeniden Te_2X wurden Strukturanalysen an Te_2Br und Te_2J durchgeführt. 748 Reflexe des Bromids ($\theta_{\max} = 25^\circ$) und 1255 Reflexe des Jodids ($\theta_{\max} = 30^\circ$) wurden mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung diffraktometrisch gemessen. Die R-Faktoren betragen nach anisotroper Verfeinerung 7.5% bzw. 8.1%. Die Daten des Jodids wurden auf Absorption korrigiert.

In Abbildung 1 wird auch das makromolekulare Bauelement dieses Strukturtyps dargestellt. Parallel der kristallographischen c-Achse erstreckt sich wiederum ein Gerüst aus Te-Atomen, diesmal mit zweibindigen Halogenatomen an den Rändern^[5]. Alle Atome befinden sich auf Spiegel-Ebenen senkrecht zur c-Achse. Die beiden Te-Atome mit Bindungen zu Halogenatomen zeigen eine planare und annähernd quadratische Koordination. Diese wurden zu-

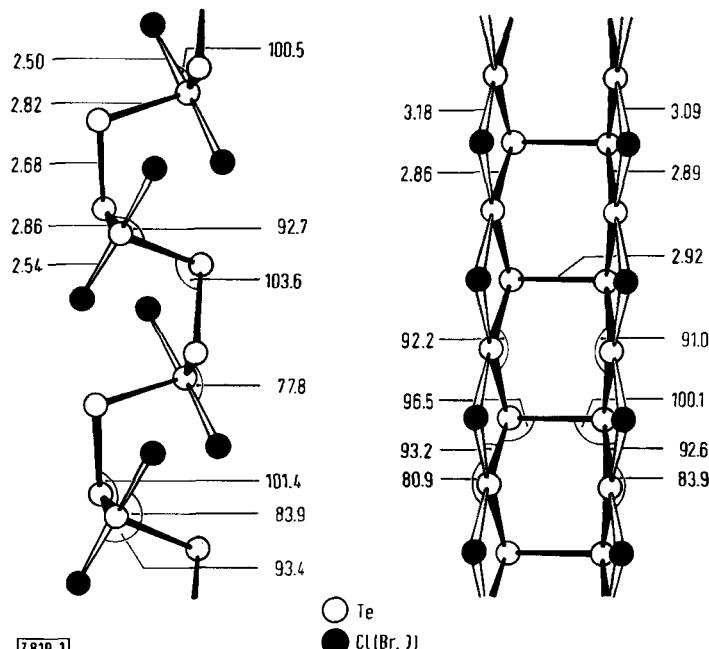


Abb. 1. Bauelemente von Te_3Cl_2 (links) und Te_2X (rechts): Bindungsängen (Å) und Bindungswinkel (°). Die Angaben zu Te_2X beziehen sich auf Te_2J .

sammen mit zweibindigen Halogenatomen auch beim $(\text{TeBr})_2$ -Vierring eines N,N' -Äthylenthioharnstoff- TeBr_2 -Komplexes^[7] beobachtet. Die zwei übrigen unabhängigen Te-Atome des Bauelementes binden in trigonal-pyramidaler Anordnung nur Tellur.

Die Beziehung zur Struktur des halbleitenden Elements macht die Subhalogenide des Tellurs^[8] zu einer auch physikalisch interessanten Stoffklasse.

Eingegangen am 26. März 1973 [Z 819]

[1] A. Rabenau, H. Rau u. G. Rosenstein, Angew. Chem. 82, 811 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 802 (1970).

[2] R. Knipe, 1972, unveröffentlicht. Auch die Existenz einer durch wenig Chlor stabilisierten amorphen Tellurphase wurde gesichert.

[3] W. R. Blackmore, S. C. Abrahams u. J. Kalnajs, Acta Crystallogr. 9, 295 (1956).

[4] J. Weiss u. M. Pupp, Acta Crystallogr. B 28, 3653 (1972).

[5] Die Te-Atome für sich zeigen übrigens die gleiche Verknüpfung wie der größte Teil der P-Atome im Bauelement des Hittorfischen Phosphors [6].

[6] H. Thurn u. H. Krebs, Angew. Chem. 78, 1101 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1047 (1966).

[7] P. Herland, M. Lundeland u. K. Marøy, Acta Chem. Scand. 26, 2567 (1972).

[8] An der Strukturaufklärung von Te_2J und TeJ wird zur Zeit noch gearbeitet. Auch hier wurden die Daten diffraktometrisch gesammelt.

8-Chinolincarbonsäuren aus 3,1-Benzoxazin-4-onen und Enaminen

Von Wolfgang Steglich und Oswald Hollitzer^[*]

3,1-Benzoxazin-4-one ergeben mit Inaminen 4-Dialkylaminochinoline und 3,3-disubstituierte 4(3H)-Chinolone^[1]. Mit Enaminen nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf: Unter Erhaltung der CO_2 -Gruppierung entstehen 8-Chinolincarbonsäuren wie (3) und (4) (Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. W. Steglich und Dipl.-Chem. O. Hollitzer
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135