

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	Raum- gruppe	Z
Te_3Cl_2	10.137	8.651 100.86°	7.075	$P2_1/n$	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°	$P1, P\bar{1}$	8
Te_4J	15.384	4.179 128.09°	12.001	$C2, Cm$ $C2/m$	16 Atome

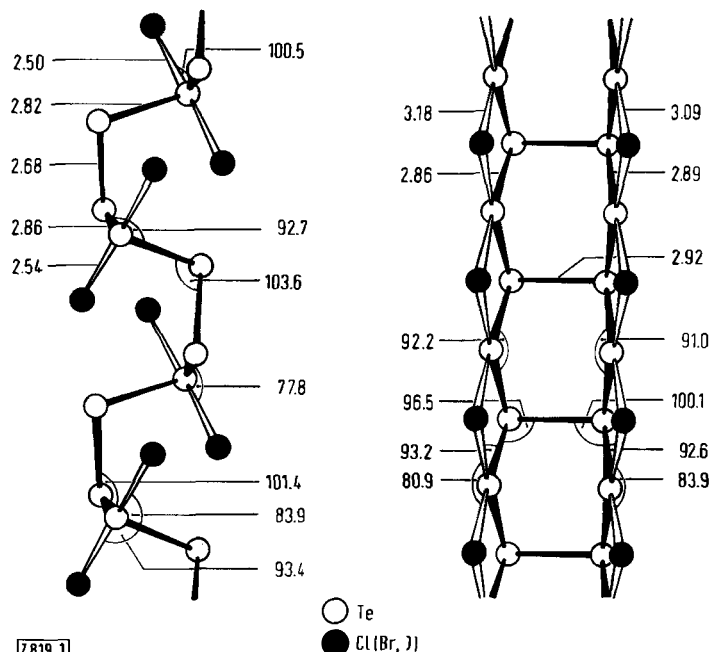
Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, bilden die Subhalogenide der allgemeinen Zusammensetzung Te_2X eine isotype Reihe. Für eine 1:1-Verbindung im System Tellur-Jod war eine rhombische Struktur angegeben worden^[3]. Tatsächlich dürfte es sich jedoch um das triklin TeJ (Tabelle 1) handeln, wofür dessen durch 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 Bindungslängen 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 Spiegelebenen senkrecht zur c-Achse. Die beiden Te-Atome mit Bindungen zu Halogenatomen zeigen eine planare und annähernd quadratische Koordination. Diese wurden zu-



[Z 819.1]

Abb. 1. Bauelemente von Te_3Cl_2 (links) und Te_2X (rechts): Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$). 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]

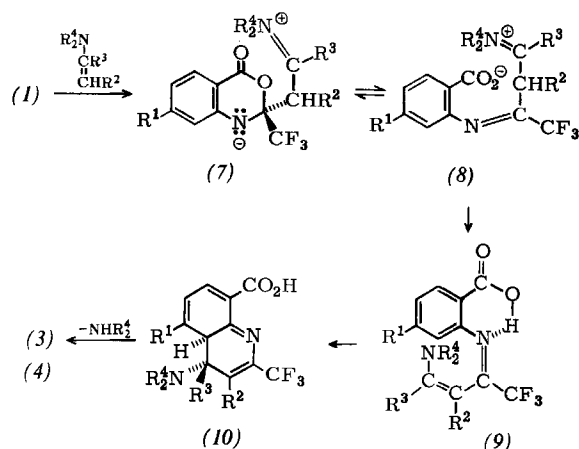
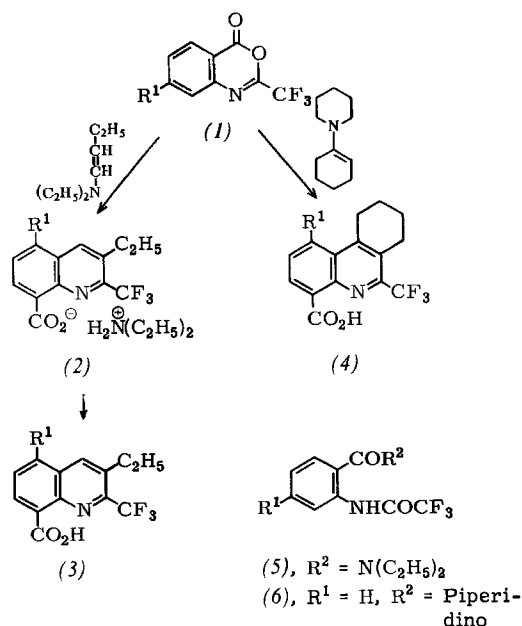
- [1] A. Rabenau, H. Rau u. G. Rosenstein, *Angew. Chem.* 82, 811 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 802 (1970).
- [2] R. Kniep, 1972, unveröffentlicht. Auch die Existenz einer durch wenig Chlor stabilisierten amorphen Tellurphase wurde gesichert.
- [3] W. R. Blackmore, S. C. Abrahams u. J. Kalnajs, *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 Hittorfschen 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



das entstehende Betain (7) hier jedoch nach Ringöffnung zu (8) unter Protonenverschiebung in ein Phenyl-azabuta-dien (9) übergehen kann, das nach disrotatorischem 6 π -Ringschluß und Aminabspaltung die Produkte ergibt^[4].

Tabelle 1. Eigenschaften der 8-Chinolincarbonsäuren (3) und (4).

Verb. [a]	R ¹	Ausb. (%) [b]	Fp [°C]	4-H	5-H	¹ H-NMR [2] 6-H	7-H
(3a)	H	65 [c]	199–200 CHCl ₃	9.44 (s) CF ₃ CO ₂ H	8.67 (dd)	8.22 (dd)	9.11 (dd) J _{5,6} = 8.5 Hz J _{5,7} = 1.5 Hz J _{6,7} = 7.0 Hz
(3b)	Cl	48 [c]	146–147 CHCl ₃ /Petrol- äther	8.93 (s) CDCl ₃	—	8.02 (d)	8.85 (d) J _{6,7} = 8.0 Hz
(3c)	NO ₂	67 [d]	139 CCl ₄	9.27 (s) CDCl ₃	—	8.62 (d)	8.94 (d) J _{6,7} = 8.0 Hz
(4)	H	48 [d, e]	239.5–240.5 CHCl ₃	—	8.62 (dd) CDCl ₃	8.12 (dd)	9.12 (dd) J _{5,6} = 8.5 Hz J _{5,7} = 1.5 Hz J _{6,7} = 7.0 Hz

[a] Von allen isolierten Verbindungen wurden befriedigende Elementaranalysen erhalten.

[b] (3a) bis (3c) Ausbeuten am Ammoniumsalz, ohne Aufarbeitung der Mutterlauge.

[c] In Acetonitril.

[d] In Äther.

[e] Neben 22% (6).

Setzt man die 2-Trifluormethyl-3,1-benzoxazin-4-one (1a) bis (1c)^[1] in Äther oder Acetonitril mit 1-Diäthylammoniumsalze der 8-Chinolincarbonsäuren (2) aus. Man saugt ab, verteilt die Salze zwischen 1 N NaOH und Äther und gewinnt die freien Säuren (3) durch Ansäuern der wäßrigen Phase. Die nach Abtrennung von (2) verbleibende Mutterlauge enthält wechselnde Mengen N-Trifluoracetyl-anthranilsäure-diäthylamide (5). Diese sind wie (3) in Natronlauge löslich, können aber gegebenenfalls durch ihre Unlöslichkeit in wäßrigem Natriumhydrogencarbonat abgetrennt werden.

Bei der Umsetzung von (1a) mit 1-Piperidino-cyclohexanecarbonsäure entsteht ein Gemisch der 7,8,9,10-Tetrahydro-4-phenanthridincarbonsäure (4) mit N-Trifluoracetyl-anthranilsäurepiperidid (6) (Fp=141°C), aus dem die schwerer lösliche Säure durch Kristallisation aus CHCl₃ rein erhältlich ist.

Die Struktur der Verbindungen (3) und (4) folgt eindeutig aus den analytischen und spektroskopischen Daten. Im Falle von (3a) wurde sie zusätzlich durch Abbau zum bekannten 2-Trifluormethyl-chinolin gesichert^[3].

Die Bildung der Chinolincarbonsäuren (3) und (4) wird wie bei den Inaminen^[1] durch Angriff des Nucleophils auf die C=N-Doppelbindung von (1) eingeleitet, wobei

Die im Unterschied zu anderen Reaktionen dieses Typs^[5,6] bereits unter Eiskühlung rasch ablaufende Bildung des Chinolin-Systems ist wohl auf das Zusammenwirken mehrerer günstiger Faktoren zurückzuführen. Denkbar ist, daß bei der Umwandlung (7) → (8) die entstehende Carboxylatgruppe die Ausbildung der für den elektrocyclischen Ringschluß notwendigen (E)-Konfiguration⁷ begünstigt, und daß der Ringschluß durch Wasserstoffbrückenbindung und den Einfluß der CF₃-Gruppe^[7] erleichtert wird.

3-Äthyl-5-nitro-2-trifluormethyl-8-chinolincarbonsäure (3c)

2.6 g (1c) werden in 15 ml wasserfreiem Äther suspendiert und unter Rühren tropfenweise mit 1.27 g 1-Diäthylammonium-1-buten in 3 ml Äther versetzt. Nach Rühren über Nacht saugt man 2.6 g (2c) (Ausbeute 67%, Fp=161–165°C) ab. Die freie Säure (3c) wird durch Verteilen zwischen Äther und 1 N NaOH, Ansäuern der wäßrigen Phase und Umkristallisation des Niederschlags aus CCl₄ erhalten; Ausbeute 1.9 g (60%).

Eingegangen am 12. März 1973 [Z 817]

[1] G. Höfle, O. Hollitzer u. W. Steglich, Angew. Chem. 84, 716 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 720 (1972).

[2] Alle chemischen Verschiebungen δ in ppm gegen TMS ($\delta=0.00$).

[3] M. S. Raasch, J. Org. Chem. 27, 1406 (1962). Wir danken Herrn Dr. Raasch, Wilmington, USA, für das IR-Spektrum von authentischem 2-Trifluormethyl-chinolin.

[4] In der aus (1) und Piperidino-cyclohexen entstehenden Zwischenstufe (9), $R^2 + R^3 = -(\text{CH}_2)_4-$, besitzt die endständige Doppelbindung notwendigerweise (Z)-Konfiguration. Somit bildet sich zumindest in diesem Falle der Aromat unter *syn*-Eliminierung von Amin.

[5] G. Märkel u. H. Baier, Tetrahedron Lett. 1968, 4379; 1972, 4439.

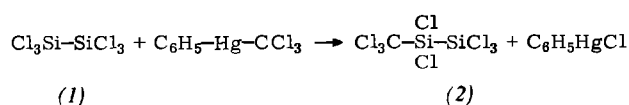
[6] Chr. Jutz u. R. M. Wagner, Angew. Chem. 84, 299 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 315 (1972).

[7] Vgl. die Beschleunigung der Claisen-Umlagerung durch negative Substituenten; C. G. Krespan, Tetrahedron 23, 4243 (1967).

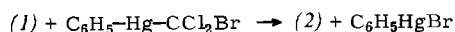
Reaktionen von Hexachlordisilan mit Methylen und Dichlorcarben^[**]

Von Manfred Weidenbruch und Claude Pierrard^[*]

Bei der Untersuchung des chemischen und thermischen Verhaltens von Systemen mit Silicium-Silicium-Bindungen haben wir gefunden, daß Hexachlordisilan (1) mit dem Dichlorcarben-Generator Phenyl-trichlormethylquecksilber^[1] in Gegenwart von Natriumjodid^[2] glatt zu Trichlormethyl-pentachlordisilan (2) reagiert:

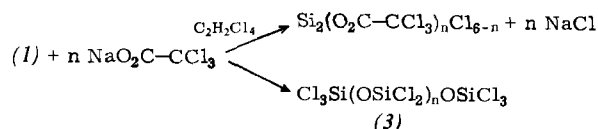


In dem bei 70 eV Anregungsenergie aufgenommenen Massenspektrum von (2) tritt nicht das Molekül-Ion auf, ein auch bei anderen Polyhalogendisilanen zu beobachtender Effekt, sondern das um ein Cl-Atom ärmere Fragment $\text{Si}_2\text{CCl}_5^+$ (m/e für $^{35}\text{Cl}=313$) neben den Ionen Si_2Cl_5^+ , SiCCl_5^+ , SiCCl_4^+ , SiCCl_3^+ , SiCl_5^+ , CCl_5^+ , SiCl_4^+ und CCl_4^+ . Die Umsetzung ist insofern ungewöhnlich, als bisher keine Insertion von Halogencarbenen in Si-Cl-Bindungen erzielt werden konnte^[3]. Als Beweis für den Ablauf über die CCl_2 -Zwischenstufe ist die unter gleichen Bedingungen durchgeführte Reaktion von (1) mit Phenyl-bromdichlormethylquecksilber^[1,4] zu werten, da wir hier wiederum nur (2), nicht jedoch das mögliche Transmetallierungsprodukt Bromdichlormethyl-pentachlordisilan isolieren konnten.



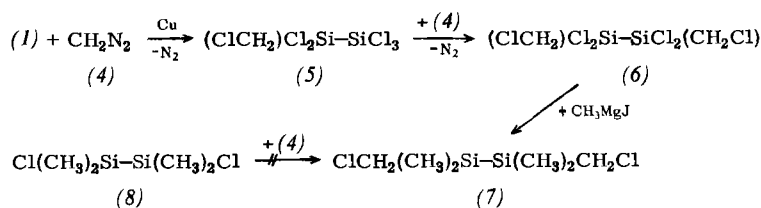
Das ebenfalls als Dichlorcarben-Quelle vorgeschlagene Natriumtrichloracetat^[5] ergibt mit (1) in Tetrachloräthan als Lösungsvermittler lediglich ein Gemisch verschiedener Trichloracetoxymethylchlorisilane. Bei Ausführung dieser Reaktion ohne Lösungsmittel in siedendem überschüssigem (1) resultieren unter Pyrolyse und Umlagerung lineare Perchlorpolysiloxane (3), von denen die Glieder mit $n=1$, $K_p \approx 50^\circ\text{C}/0.8$ Torr, Massenspektrum: $m/e=361$ ($\text{Si}_3^{35}\text{Cl}_7\text{O}_2^+$) neben $\text{Si}_2\text{Cl}_5\text{O}^+$, $\text{Si}_2\text{Cl}_4\text{O}^+$, $\text{Si}_2\text{Cl}_3\text{O}^+$, SiCl_5^+ , und $n=3$, $K_p \approx 100^\circ\text{C}/0.5$ Torr, Massenspektrum: $m/e=589$ ($\text{Si}_5^{35}\text{Cl}_{11}\text{O}_4^+$) neben $\text{Si}_4\text{Cl}_9\text{O}_3^+$, $\text{Si}_3\text{Cl}_7\text{O}_2^+$, $\text{Si}_2\text{Cl}_5\text{O}^+$, mengenmäßig dominieren.

Aus Diazomethan (4) kupferkatalysiert gebildetes Methylen reagiert mit (1) in Äther zwischen -40 und -30°C



zu Chlormethyl-pentachlordisilan (5), $K_p=20-25^\circ\text{C}/0.5$ Torr, das wegen ähnlicher Flüchtigkeit nur schwer von unumgesetztem (1) abtrennbar ist; Massenspektrum: $m/e=245$ ($\text{Si}_2\text{CH}_2^{35}\text{Cl}_5^+$).

Mit weiterem (4) bildet sich durch CH_2 -Einschiebung in eine zweite Si-Cl-Bindung 1,2-Bis(chlormethyl)-1,1,2,2-tetrachlordisilan (6), $K_p=65-68^\circ\text{C}/0.3$ Torr, $^1\text{H-NMR}^{[6]}$: $\delta=3.35$ ppm (s), Massenspektrum: $m/e=259$



($\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_4^{35}\text{Cl}_5^+$), dessen Konstitution durch die Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid zum bereits auf anderem Wege dargestellten^[7] 1,2-Bis(chlormethyl)-1,1,2,2-tetramethyldisilan (7), $K_p=65^\circ\text{C}/2$ Torr, $^1\text{H-NMR}$: $\delta=0.2$ (12 H/s) und 2.9 ppm (4 H/s) gesichert wird.

Versuche, durch Umsetzung von 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldisilan (8) mit (4) zu (7) zu gelangen, blieben erfolglos. Ein analoges Verhalten zeigt die Reihe der Methylchlordisilane, in der mit steigender Anzahl an Methylgruppen die Reaktivität gegenüber (4) abnimmt und schließlich ausbleibt^[3].

Die Erhaltung der Silicium-Silicium-Bindung bei allen hier beschriebenen Carben-Reaktionen wird neben den Analysen- und Spektrendaten der isolierten Produkte durch die spontane Wasserstoffentwicklung bei deren alkalischer Hydrolyse sowie die Reduktion von Ag^+ -Ionen zu Ag-Metall demonstriert.

Trichlormethyl-pentachlordisilan (2)

15 g (38 mmol) Phenyl-trichlormethylquecksilber werden unter Argon mit 21 g (77 mmol) Hexachlordisilan (1) und 0.5 g NaJ 6 Std. auf 120°C (Badtemperatur) erhitzt. Zur Feststoffabscheidung wird nach Zugabe von Petroläther filtriert. Fraktionierende Destillation des Filtrats ergibt neben (1), $K_p=25^\circ\text{C}/3$ Torr, 4.2 g reines (2), $K_p=68^\circ\text{C}/0.6$ Torr (32% Ausbeute). Analog erhält man aus 15 g Phenyl-bromdichlormethylquecksilber und 21 g (1) 4.0 g (2).

IR (kapillar; cm^{-1}): 860 st, 790 m, 732 sst, 702 st, 610 sst, 590 sst, 580 sst, 525 st, 498 st, 458 st, 448 m, 420 st, 360 st und 342 m.

Eingegangen am 5. April 1973 [Z 824]

[1] D. Seyferth u. J. M. Burlitch, J. Organometal. Chem. 4, 127 (1965).

[2] D. Seyferth, M. E. Gordon, J. Y. P. Mui u. J. M. Burlitch, J. Amer. Chem. Soc. 89, 959 (1967).

[3] D. Seyferth, Pure Appl. Chem. 23, 391 (1970).

[4] D. Seyferth u. R. L. Lambrecht jr., J. Organometal. Chem. 16, 21 (1969).

[5] W. M. Wagner, H. Kloosterziel u. S. van der Ven, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 80, 740 (1961).

[6] Aufgenommen als reine Flüssigkeiten bei 60 MHz, Benzol als interner Standard.

[7] M. Kumada u. M. Ishikawa, J. Organometal. Chem. 1, 411 (1964).

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Weidenbruch und Dipl.-Chem. C. Pierrard
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

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