

Das außerordentliche Sulfonylierungspotential der Anhydride (3) geht aus der Reaktion mit wenig reaktiven Arenen wie Chlorbenzol hervor, die noch bei 0°C mit hohen Ausbeuten sulfonyliert werden (s. Tabelle 1). Sulfonsäurehalogenide reagieren dagegen erst bei höherer Temperatur und Zugabe von Friedel-Crafts-Katalysatoren in guten Ausbeuten mit Arenen zu Sulfonen^[3].

Die Anhydride (3) sind thermolabil und setzen sich in Abwesenheit sulfonylierbarer Arene je nach Art des Restes R in unterschiedlicher Weise um.

Für R = Alkyl wird Heterolyse zu (5) und anschließende SO₂-Abspaltung zu (7) beobachtet, wobei die Zersetzung bei umso niedrigeren Temperaturen erfolgt, je stabiler die entstehenden Carbenium-Ionen sind. Radikale (10), die wahrscheinlich durch Homolyse über (6) und SO₂-Abspaltung gebildet werden, entstehen bevorzugt aus Polyalkyl- und Polyalkoxy-aren-sulfonsäure-Derivaten. Dismutierung zu (8) und (9) tritt bei den in Tabelle 1 angeführten Anhydriden (3) beim Erwärmen auf. Diese schon oberhalb 50°C eintretende Dismutierung ist auch der Grund dafür, daß die Anhydride (3) nicht über die weniger reaktiven Sulfonsäurechloride mit (2) darstellbar sind.

4-Methyl-diphenylsulfon (4), R = p-Tolyl, Ar = Phenyl

2.56 g (0.01 mol) (2) werden in 10 ml Nitromethan weitgehend gelöst und bei 0°C mit 2.35 g (0.01 mol) p-Toluolsulfonsäurebromid, gelöst in 10 ml Nitromethan, versetzt. Nach 30 min Rühren werden 2.34 g (0.03 mol) Benzol zugegeben. Man röhrt weitere 30 min bei 0°C, versetzt anschließend mit 20 ml Chloroform, trennt vom ausgefallenen Silberbromid ab und wäscht die organische Phase mit Sodalösung und Wasser. Der nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert; Ausbeute 2.15 g (93%); Fp = 126–127°C (127–128°C^[4]), Misch-Fp = 127°C.

Eingegangen am 10. April 1974 [Z 22]

[1] Zur elektrophilen Aromaten-substitution, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: F. Effenberger, H. Klenk u. P. L. Reiter, Angew. Chem. 85, 819 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 775 (1973).

[2] F. Effenberger u. G. Epple, Angew. Chem. 84, 294 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 300 (1972).

[3] F. R. Jensen u. G. Goldman in G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. Wiley, New York 1964, Bd. 3, S. 1319ff.; dort weitere Literaturhinweise.

[4] W. R. Gaythwaite, J. Kenyon u. H. Phillips, J. Chem. Soc. 1928, 2283.

3H-3-Benzazonin und das 3-Benzazoninyl-Anion^[**]

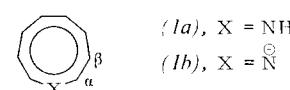
Von A. G. Anastassiou und E. Reichmanis^[†]

Auf dem Gebiet der nichtbenzoiden Aromaten wird normalerweise der direkte Vergleich eines gegebenen Moleküls mit

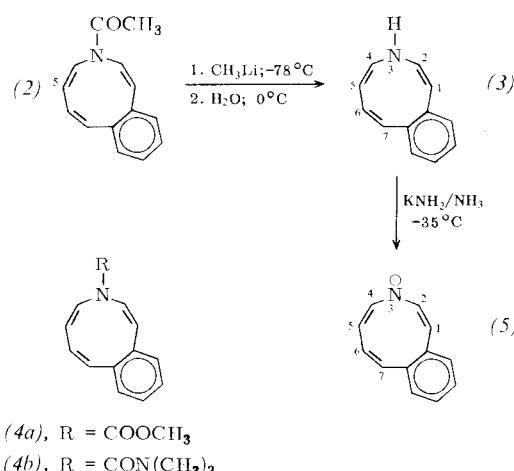
[†] Prof. Dr. A. G. Anastassiou und E. Reichmanis
Department of Chemistry, Syracuse University
Syracuse, New York 13210 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund unterstützt.

Benzol in bezug auf die Delokalisierung der π-Elektronen als verlässlicher, wenn auch anspruchsvoller Test auf den „aromatischen“ Charakter angesehen. Kürzlich zeigten wir^[1], daß von allen bekannten Heteroninen (1), X = Heteroatom, nur 1H-Azonin (1a)^[2] und die korrespondierende Base, das Azoninyl-Anion (1b)^[3], als „aromatisch“ eingestuft werden können; (1b) ist etwas „aromatischer“ als (1a). Wir berichten jetzt über das unerwartete Verhalten der Titelverbindungen.

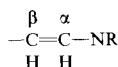


3H-3-Benzazonin (3) stellten wir aus dem entsprechenden Acetamid (2)^[4] mit Methylolithium in THF bei -78°C und folgendes Eingießen in Wasser von 0°C dar. (3) wurde als luftempfindliches, blaßgelbes, viskoses Öl erhalten [λ_{\max} (Hexan) = 290 nm ($\epsilon \approx 2000$); ¹H-NMR (60 MHz; D₆-Aceton/D₂O): τ = 2.71 (4H, s), 3.55 (d, 1H⁷, J_{7,6} = 11.5 Hz), 3.90 (d, 1H⁶, J_{6,7} ≈ 11.5 Hz)^[5], 3.92 (d, 1H², J_{2,1} = 10.5 Hz), 4.37 (d, 1H⁴, J_{4,5} = 10.0 Hz), 4.72 (d, 1H¹, J_{1,2} = 10.5 Hz), 5.71 (d, 1H⁵, J_{5,4} = 10.0 Hz)^[5]; m/e = 169 (M⁺; 43%)]. Chemisch wurde die Struktur von (3) durch Überführung (mit Methylolithium und danach mit Methylchlorformiat) in das Methoxycarbonyl-Derivat (4a)^[4] (NMR, IR) bewiesen.



Nach der Lage der NMR-Signale, die von der Azonin-Gruppierung in (3) herrühren, ist das Molekül ausschließlich als Benzopolyen anzusehen. Es sei angemerkt, daß z. B. die NMR-Signale der α- (τ = 3.92, 4.37) und β-Protonen (τ = 4.72, 5.71) gegenüber den Signalen der entsprechenden Protonen von 1H-Azonin (1a) (τ = 2.93 für H² und 4.00 für H³) signifikant nach höherem Feld verschoben sind^[1, 3]. Während darüber hinaus die NMR-Signale von 1H-Azonin bei niedrigerem Feld als diejenigen ihrer N-substituierten Derivate liegen^[1], ist es bei (3) und seinen N-substituierten Derivaten (2), (4a) und (4b) umgekehrt. Für diesen Vergleich wurde das NMR-Signal von H⁵ herangezogen, d. h. das Signal des Protons, das durch die Benzoanellierung weniger als das andere beeinflußt werden sollte. Das Signal von H⁵ der Stammverbindung (3) zeigt

eine Verschiebung nach höherem Feld, die die lineare Beziehung zwischen $\delta(H^{\beta})$ und σ_p^- (*N*-Substituent, R=H, CON(CH₃)₂, COOCH₃, COCH₃) erfüllt, die kürzlich als charakteristisch für die isolierte Funktion



erkannt wurde^[6, 7].

Der neungliedrige Ring von (3) erweist sich auch aufgrund des UV-Spektrums (290 nm) als Polyen, das die Art der schwachen bathochromen Verschiebung gegenüber den UV-Spektren seiner Derivate (2) (275 nm), (4a) (267 nm) und (4b) (288 nm) zeigt, die man hauptsächlich auf der Basis einer verringerten Elektronegativität des Heteroatoms erwarten sollte, wenn größere Skelettänderungen ausbleiben.

Als nächstes stellten wir die korrespondierende Base von (3), das Anion (5), in der Hoffnung dar, daß nach Verringerung der Elektronegativität des Heteroatoms die Triebkraft für die Delokalisierung der Elektronen im Heteroninskelett ausreicht – trotz des entgegengerichteten Effekts der Benzoanellierung.

Bei der Umsetzung von (3) mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak bei ca. -35°C ändert sich das NMR-Spektrum von (3) (s.o.)^[8, 9] wie folgt^[10]: $\tau = 2.4\text{--}2.7$ (m), 2.8–3.1 (m), 3.38 (d, H², J_{2,1}=10 Hz), 3.6–4.1 (m, H⁶+H⁷), 3.72 (d, H⁴, J_{4,5}=8.5 Hz), 5.10 (d, H¹, J_{1,2}=10 Hz), 6.23 (dd, H⁵, J_{5,4}=8.5 Hz, J_{5,6}=4.5 Hz) (Intensitätsverhältnis ca. 2:2:1:2:1:1:1). Ein überzeugender chemischer Beweis, daß das Benzazoninyl-Anion (5) das neue Spektrum verursacht, ist die Rückbildung des Spektrums von (3) bei schneller Zugabe der ca. -70°C kalten ammoniakalischen Lösung von (5) zu feuchtem Äther bei 0°C.

Aus dem NMR-Spektrum von (5) geht unmittelbar hervor, daß im neungliedrigen Ring bei den angewendeten Temperaturen (<-30°C) kein Ringstrom fließt. Dies gibt sich am besten durch die Verschiebung der Signale der β-Protonen H¹ (um 23 Hz) und H⁵ (um 32 Hz) nach höherem Feld beim Übergang von (3) in (5) zu erkennen, welche nur die erhöhte Verfügbarkeit des einsamen Elektronenpaars für eine begrenzte Delokalisierung widerspiegelt, aber mit der Ausbildung des erwarteten diamagnetischen Ringstroms in diesem System nicht vereinbar ist.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß weder 3-Benzazonin (3) bei Raumtemperatur noch seine bei ca. -70°C erzeugte und bei -35°C untersuchte korrespondierende Base (5)^[11] einen Ringstrom aufrechterhalten können, d. h. sie sind unter den hier angewendeten Versuchsbedingungen nichts anderes als Benzopolyene.



Interessanterweise sind beim iso-π-elektronischen Carbocyclus, dem Benzocyclononatetraenyl-Anion (6), in scharfem Gegensatz zu (3) und (5) die 14π-Elektronen gut delokalisiert; das Anion (6) zeigt über einen breiten Temperaturbereich (-55 bis +35°C) einen starken diamagnetischen Ringstrom^[12].

Eingegangen am 9. Januar 1974 [Z 16]

[1] A. G. Anastassiou, Accounts Chem. Res. 5, 281 (1972).

[2] A. G. Anastassiou u. J. H. Gebrian, Tetrahedron Lett. 1970, 825.

[3] A. G. Anastassiou u. S. W. Eachus, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2537 (1972).

[4] A. G. Anastassiou, E. Reichmanis u. R. L. Elliott, Tetrahedron Lett. 1973, 3805.

[5] Das Signal zeigt sekundäre Aufspaltung.

[6] A. G. Anastassiou u. R. L. Elliott, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 601.

[7] In CCl₄ wurden für das H⁵-Signal folgende Werte erhalten: $\tau = 5.71$ in (3), 5.22 in (4b), 5.18 in (4a), 5.10 in (2).

[8] Das NMR-Spektrum von (3) in flüssigem Ammoniak ist dem in D₆-Aceton sehr ähnlich. Am wichtigsten ist, daß die chemischen Verschiebungen der β-Protonen H¹ und H⁵ in beiden Lösungsmitteln übereinstimmen.

[9] Bei der hier beschriebenen Darstellung von (5) muß das Kalium vollständig in KNH₂ überführt werden, da metallisches Kalium die Stickstoffabspaltung aus (5) oder (3) zum Benzocyclooctatetraenyl-Dianion (7) wirkungsvoll aktiviert (NMR). Für Vergleichszwecke wurde dieses Dianion auf unabhängigem Wege durch Umsetzung von Benzocyclooctatetraen mit Kalium in flüssigem Ammoniak bei -40°C dargestellt; die 14 π-Elektronen des Dianions sind gut delokalisiert [NMR: $\tau = 2.05$ (2H, dd, J=7 Hz, 3.5 Hz), 3.25 (d, H⁵, H¹⁰, J_{5,6}=11.5 Hz), 3.5–4.3 (6H, m)]. Die Umsetzung des auf beiden Wegen erhaltenen Dianions mit Wasser bei 0°C ergibt drei Benzocyclooctatriene.

[10] In flüssigem Ammoniak diente Dimethoxyäthan als innerer Standard.

[11] Beim Stehenlassen von (5) über Nacht ändert sich sein NMR-Spektrum vollständig. Die Verbindungen, die die Änderungen hervorrufen, werden derzeit untersucht.

[12] A. G. Anastassiou u. R. C. Griffith, J. Amer. Chem. Soc. 96, 611 (1974).

Subhalogenide des Tellurs:

Kristallstrukturen von α-TeJ und β-TeJ

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

Nach Aufklärung der Kristallstrukturen von Te₃Cl₂ und Te₂X (X=Cl, Br, J)^[1] haben wir nun auch die Strukturbestimmung der übrigen bisher bekannten Subhalogenide des Tellurs^[1] abgeschlossen.

Aus Phasenuntersuchungen im System Te-TeJ^[2] geht hervor, daß TeJ die einzige thermodynamisch stabile Phase des pseudobinären Systems ist; die früher angenommene Phasenbreite^[3] von „Te_xJ“ ließ sich nicht bestätigen, sondern es wurde nachgewiesen, daß es sich um eine weitere stöchiometrisch zusammengesetzte 1:1-Phase im Gemisch mit Te₂J handelt. Die in bezug auf das Phasendiagramm stabile Verbindung (TeJ in^[1]) wird nunmehr α-TeJ genannt; die Verbindungen β-TeJ (Te_xJ in^[1]) und Te₂J^[1] haben metastabiles Charakter^[2].

Die zur Strukturanalyse von β-TeJ und α-TeJ verwendeten Kristalle wurden hydrothermal in konzentrierter Jodwasserstoffsäure hergestellt^[4], ihre Gitterkonstanten bereits angegeben^[1]. Obwohl nach IR- und Raman-Untersuchungen an α-TeJ^[5] die Kristallstruktur kein Symmetriezentrum besitzen sollte, rechtfertigt das Ergebnis der vollständigen Strukturanalyse die Beschreibung in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P1. Die β-TeJ-Struktur ist ebenfalls zentrosymmetrisch, Raumgruppe C2/m.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur von β-TeJ wurden die Intensitäten von 779 unabhängigen Reflexen mit Mo_{Kα}-Strahlung ($\theta_{\max} = 30^\circ$) auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer gemessen. Mit absorptionskorrigierten Daten beträgt der R-Faktor nach anisotroper Verfeinerung 5.4%.

In Abbildung 1 wird das makromolekulare Bauelement dieser Struktur vorgestellt. Es besteht aus einer parallel der kristallographischen b-Achse verlaufenden Zickzack-Kette von Te-

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

[**] Neue Adresse: Lehrstuhl für Strukturchemie und Anorganische Chemie der Universität 4 Düsseldorf, Moorenstraße 5