

Tabelle 1.  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Oxime (2) und Enone (3) aus 2-Isoxazolin (1). Die Strukturen der Verbindungen (2) und (3) [neu: (2b) und (2e)] sind durch IR- und NMR-Spektren sowie korrekte Elementaranalysen belegt.

Ausgangs- verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	(2)		(3)		
					Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%] [a]	Fp [°C] Kp [°C/Torr] [d]	
(1a)	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	37 [b]	102	42	39–40	
(1b)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	60 [b]	114	59	36–37	
(1c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	60 [b]	114–115	59	53–55	
(1d)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	60	124–126	93 [c]	125–130; $\approx 10^{-3}$	
(1e)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	–(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> –	H	H	61	94	70	95; $\approx 10^{-3}$	
(1f)	CH <sub>3</sub>	–(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	H	H					

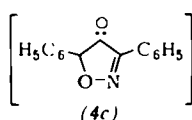
[a] Ausbeute bezogen auf (1). (2) wurde nicht isoliert.

[b] In einer als Nebenreaktion auftretenden Fragmentierung entsteht Acetophenon (NMR: 5–9%) [4].

[c] Gemisch (E), (Z),  $\beta,\gamma$  im Verhältnis 87:4:9 (NMR).

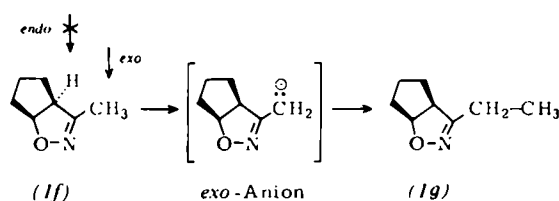
[d] Kugelrohrdestillation, Badtemperatur.

Die Rohprodukte (2) der Ringöffnung können ohne Isolierung mit überschüssigem Titan(III)-chlorid (15proz. wäßrige Lösung in 4proz. Salzsäure, dazu das gleiche Volumen Dimethylformamid) bei Raumtemperatur glatt in die Enone (3)<sup>[3]</sup> überführt werden (siehe Tabelle 1).



endo -Anion

Die Ringöffnung verläuft über das *endo*-Anion (4)<sup>[5–8]</sup>, wobei (4c) z. B. durch Deuteriolyse abgefangen werden konnte. Sind zur C=N-Doppelbindung in (1)  $\alpha$ -ständige *exo*-Wasserstoffatome vorhanden, so konkurrieren *exo*-Metallierung und *endo*-Metallierung/Ringöffnung (siehe Ausbeuten in Tabelle 1). Je nach Substitutionsgrad der *exo*- und *endo*-Stellung sollte dies auch selektive CC-Verknüpfungen auf der Isoxazolin-Stufe gestatten und damit das synthetische Potential der 2-Isoxazoline beträchtlich erhöhen. Als Beispiel sei die Umsetzung von (1f) mit Lithium-diisopropylamid angeführt, die kein Ringöffnungsprodukt (siehe Tabelle 1), aber nach Zugabe von Methyljodid in über 70% Ausbeute das 3-Ethyl-Derivat (1g) (*exo*-Alkylierung) ergibt.



2-Isoxazoline stellen demnach – ähnlich Isoxazolen<sup>[6]</sup> und Isoxazolidinen<sup>[9]</sup> – latente<sup>[6]</sup> Enone dar. Die beschriebene Acylierungssequenz, deren Anwendungsbereich abzustecken bleibt, vermeidet kationische Zwischenstufen; ihre Orientierung ist überwiegend wie bei Nitriloxid-Cycloadditionen üblich<sup>[11]</sup> durch sterische Faktoren bestimmt.

#### Überführung der Isoxazoline (1) in Enone (3)

Zu einer Lösung von Lithium-diisopropylamid (aus 1.11 g  $\pm 10.9$  mmol Amin in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und 7.6 ml  $\pm 12.1$  mmol *n*-Butyllithium in Hexan) werden bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam 10 mmol (1) in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft. Nach 2 h läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolysiert mit 1.4 ml ( $\approx 23$  mmol) Eisessig, dann mit 20 ml gesättigter Kochsalz-Lösung. Man extrahiert dreimal mit Dichlormethan, wäscht mit Wasser und filtriert die organische Phase durch eine kurze, mit Natriumsulfat gefüllte Säule. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 50 ml Dimethylformamid gelöst, mit 50 ml Titan(III)-chlorid-Lösung (15proz. in 4proz. Salzsäure)

versetzt und 7–12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das mit 100 ml Wasser versetzte Reaktionsgemisch wird dreimal mit Ether ausgeschüttelt, die Extrakte gewaschen (Wasser, gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Wasser) und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird am Kugelrohr destilliert ( $10^{-3}$  bis  $10^{-1}$  Torr) und aus Petrolether (u. U. Etherzusatz) bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert.

Eingegangen am 30. Oktober 1975 [Z. 339]

- [1] C. Grundmann u. P. Grünanger: The Nitrile Oxides. Springer, Berlin 1971, S. 96ff., Tabelle S. 188ff.; M. Christl u. R. Huisgen, Chem. Ber. 106, 3345 (1973); zit. Lit.: T. Mukaiyama u. T. Hoshino, J. Am. Chem. Soc. 82, 5339 (1960).
- [2] G. Dreihl u. H.-H. Hörhold, Chem. Ber. 97, 159 (1964), überführten Alkene mit Ethylcyanoacetat-N-oxid unter Verlängerung der C-Kette um zwei Kohlenstoffatome in  $\alpha$ -Amino- $\gamma$ -hydroxysäuren.
- [3] G. H. Timms u. E. Wildsmith, Tetrahedron Lett. 1971, 195.
- [4] Vgl. G. Bianchi, R. Gandolfi u. P. Grünanger, J. Heterocycl. Chem. 5, 49 (1968); G. Bianchi, A. Gamba-Invernizzi u. R. Gandolfi, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1974, 1757.
- [5] Intermediäre *endo*-Anionen (4) werden bei der Isoxazolin  $\rightarrow$  Aziridin-Umwandlung postuliert [6].
- [6] A. I. Meyers: Heterocycles in Organic Synthesis. Wiley, New York 1974.
- [7] Vgl. Ketoxim-1,4-Dianionen: C. F. Beam, M. C. D. Dyer, R. A. Schwarz u. C. R. Hauser, J. Org. Chem. 35, 1806 (1970).
- [8] Anmerkung bei der Korrektur (2. Dez. 1975): Anion von Dibenzylketon-O-methylloxims, T. A. Spencer u. C. W. Long, Tetrahedron Lett. 1975, 3889.
- [9] G. Büchi u. J. C. Vederas, J. Am. Chem. Soc. 94, 9128 (1972); C. Kashima, Y. Yamamoto u. Y. Tsuda, J. Org. Chem. 40, 526 (1975).

#### Tellur(IV)-jodid: Tetramere Te<sub>4</sub>J<sub>16</sub>-Moleküle im festen Zustand<sup>[\*\*]</sup>

Von Volker Paulat und Bernd Krebs<sup>[\*]</sup>

Die Strukturen bisher untersuchter Chalkogen(IV)-halogenide werden entscheidend durch die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaars an S<sup>IV</sup>, Se<sup>IV</sup> oder Te<sup>IV</sup> bestimmt: Während SF<sub>4</sub> und SeF<sub>4</sub> (ebenso gasförmiges TeCl<sub>4</sub>)<sup>[1]</sup> die von der VSEPR-Theorie<sup>[2]</sup> vorausgesagte monomere C<sub>2v</sub>-Struktur besitzen, sind im festen TeF<sub>4</sub> quadratisch-pyramidale TeF<sub>5</sub>-Gruppierungen über Polyederecken zu Ketten verknüpft, wobei das lokalisierte nichtbindende Elektronenpaar am Tellur (E) die Koordination formal zu einem TeF<sub>5</sub>E-Oktaheder ergänzt<sup>[3]</sup>. Im festen TeCl<sub>4</sub><sup>[4]</sup>, TeBr<sub>4</sub><sup>[5]</sup> und SeCl<sub>4</sub><sup>[6]</sup> liegen tetramere Moleküle mit Cuban-Struktur vor, in denen das Chalkogenatom verzerrt-oktaedrisch koordiniert ist; das freie Elektronenpaar ist weitgehend delokalisiert.

Unsere Untersuchung des Tellur(IV)-jodids ergab nun eine neue, bei binären anorganischen Verbindungen im festen Zustand bisher nicht beobachtete Molekülstruktur.

[\*] Prof. Dr. B. Krebs und Dipl.-Chem. V. Paulat  
Fakultät für Chemie der Universität  
48 Bielefeld, Universitätsstraße

[\*\*] Diese Arbeit wurde aus Mitteln des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch doppelte Sublimation bei 100°C in ca. 5 cm langen, evakuierten Glasampullen erhalten, wobei als Ausgangsmaterial gereinigtes, durch Umsetzung konzentrierter wäßriger Lösungen von Tellursäure und Jodwasserstoff dargestelltes  $\text{TeJ}_4$  diente<sup>[7]</sup>.  $\text{TeJ}_4$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $\text{Pnma}$  mit den Gitterkonstanten  $a = 13.635$ ,  $b = 16.798$ ,  $c = 14.624 \text{ \AA}$ ;  $Z = 16 \text{ TeJ}_4$ ;  $d_{\text{calc}} = 5.04$ ,  $d_{\text{exp}} = 5.02 \text{ g/cm}^3$  (Literaturdaten:  $a = 13.54$ ,  $b = 16.73$ ,  $c = 14.48 \text{ \AA}$ <sup>[18]</sup>). Die Struktur wurde mit 3800 Diffraktometerdaten nach Patterson-Methoden gelöst und bis zum R-Wert 5.3% verfeinert.

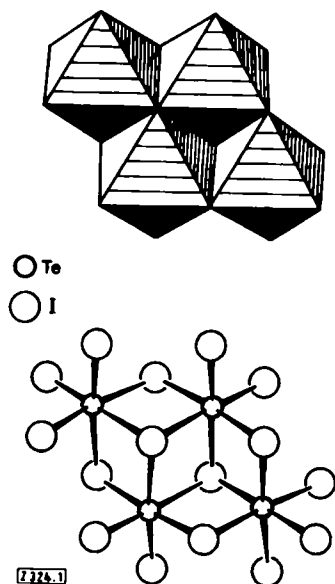


Abb. 1. Molekülstruktur von Tellurtetrajodid  $(\text{TeJ}_4)_4$  im Kristall.

Wie Abbildung 1 zeigt, enthält die Struktur tetramere  $\text{Te}_4\text{J}_{16}$ -Moleküle, die aus kantenverknüpften  $\text{TeJ}_6$ -Oktaedern zusammengesetzt sind. Dieser Strukturtyp wurde bisher nur bei Titan(IV)-alkoxiden  $[\text{Ti}(\text{OR})_4]_4$ <sup>[19]</sup> beobachtet. Das  $\text{Te}_4\text{J}_{16}$ -Molekül hat im Kristall  $C_2$ -Symmetrie, die Annäherung an eine idealisierte  $C_{2h}$ -Symmetrie ist sehr gut. Die Te—J-Bindungslängen betragen: 2.752(2) bis 2.788(2) Å (endständig, Mittelwert 2.768 Å); 2.932(2) bis 3.278(2) Å (Zweierbrücken, Mittelwert 3.108 Å) und 3.198(3) bis 3.241(2) Å (Dreierbrücken, Mittelwert 3.227 Å). Die J...J-Abstände in der nur wenig gestörten Dichtestpackung der J-Atome (Schichtenfolge ABAC) liegen zwischen 3.891(3) und 4.540(2) Å und schließen damit signifikante intermolekulare Bindungsanteile aus.

Der Vergleich der Bindungsdaten in der homologen Reihe  $\text{TeF}_4 - \text{TeCl}_4(\text{TeBr}_4) - \text{TeJ}_4$  zeigt deutlich die zunehmende Delokalisierung des inerten  $\text{Te}^{\text{IV}}$ -Elektronenpaares. Dieser Effekt, der auch bei Verbindungen anderer  $s^2$ -Elemente ( $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ,  $\text{J}^{\text{V}}$ ) angetroffen wird, entspricht dem Gang der Elektronegativitäten und dem Polarisationsvermögen der Halogene.

Eingegangen am 22. August 1975 [Z 324]

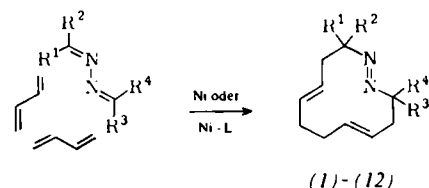
- [1] K. Kimura u. S. H. Bauer, J. Chem. Phys. 39, 3172 (1963); V. G. Ewing u. L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 59, 1241 (1963); H. J. M. Bowen, Nature 172, 171 (1953); D. P. Stevenson u. V. Schomaker, J. Am. Chem. Soc. 62, 1267 (1940).  
[2] Vgl. z. B. R. J. Gillespie u. R. S. Nyholm, Quart. Rev. Chem. Soc. 11, 339 (1957); R. J. Gillespie, J. Chem. Soc. 1963, 4672.  
[3] A. J. Edwards u. F. J. Hewaldy, J. Chem. Soc. A 1968, 2977.

- [4] B. Buss u. B. Krebs, Angew. Chem. 82, 446 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 463 (1970); Inorg. Chem. 10, 2795 (1971).  
[5] B. Krebs u. V. Paulat, noch unveröffentlicht.  
[6] B. Krebs u. M. Hein, noch unveröffentlicht.  
[7] Modifiziertes Verfahren nach A. Guthrie u. F. Flury, Z. Anorg. Chem. 32, 108 (1902).  
[8] W. R. Blackmore, S. C. Abrahams u. J. Kalnajs, Acta Crystallogr. 9, 295 (1956).  
[9] J. A. Ibers, Nature 197, 686 (1963); R. D. Witters u. C. N. Caughlan, Nature 205, 1312 (1965); D. A. Wright u. D. A. Williams, Acta Crystallogr. B 24, 1107 (1968).

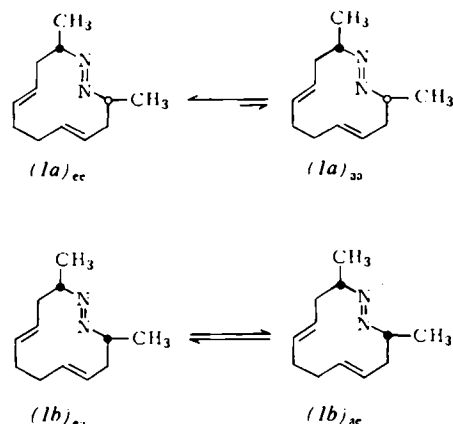
## Katalytische Synthese von 1,2-Diaza-1,5,9-cyclododecatrienen aus Butadien und Azinen

Von Paul Heimbach, Bernard Hugelin, Heinz Peter, Achim Roloff und Eduard Troxler[\*]

Ausgangspunkte unserer Untersuchungen waren unter anderem Arbeiten von Wilke<sup>[11]</sup> und Heimbach<sup>[12]</sup> sowie eine Beobachtung von Meyer<sup>[13]</sup>. Wir haben jetzt unabhängig voneinander<sup>[14, 51]</sup> gefunden, daß durch katalytische Mischoligomerisation von Ketazinen oder Aldehydazinen mit Butadien 3,3,12,12-substituierte 1,2-Diaza-1,5,9-cyclododecatriene (1)–(12) entstehen. Wir verwendeten Nickel-Katalysatoren mit und ohne zusätzliches Phosphan oder Phosphit; das Molverhältnis von Butadien zu Azin betrug 3 : 1 bis 10 : 1 (siehe Tabelle 1)<sup>[6]</sup>.



Die symmetrischen Aldehydazine ( $R^1 = R^3 = \text{Alkyl}$  oder  $\text{Aryl}$ ;  $R^2 = R^4 = \text{H}$ ) führen zu zwei Isomeren; beispielsweise liegt die *trans*-Verbindung (1a) praktisch starr in einer Konformation (1a)<sub>ee</sub> mit beiden Substituenten in äquatorialer Stellung vor, während bei der *cis*-Verbindung (1b) die Formen (1b)<sub>ea</sub> und (1b)<sub>ac</sub> im Gleichgewicht stehen.



[\*] Prof. Dr. P. Heimbach und Dipl.-Chem. A. Roloff  
Universität Essen – Gesamthochschule  
43 Essen, Postfach 6843  
und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
433 Mülheim/Ruhr  
Dr. B. Hugelin, Dr. H. Peter und Dr. E. Troxler  
Zentrale Forschungslaboratorien der Ciba-Geigy AG  
CH-4000 Basel (Schweiz)