

Tabelle 1. α,β -ungesättigte Oxime (2) und Enone (3) aus 2-Isoxazolinen (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 ¹	R ²	R ³	R ⁴	(2)		(3)	
					Ausb. [%]	Fp [°C]	Ausb. [%] {a}	Fp [°C] Kp [°C/Torr] {d}
(1a)	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	37 {b}	102	42	39-40
(1b)	C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	60 {b}	114	59	36-37
(1c)	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	60 {b}	114-115	59	53-55
(1d)	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₃	60	124-126	93 {c}	125-130; $\approx 10^{-3}$
(1e)	C ₆ H ₅	- (CH ₂) ₃ -	H	H	61	94	70	95; $\approx 10^{-3}$
(1f)	CH ₃	- (CH ₂) ₃ -	H					

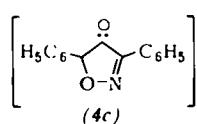
[a] Ausbeute bezogen auf (1). (2) wurde nicht isoliert.

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

[c] Gemisch (E), (Z), β,γ im Verhältnis 87:4:9 (NMR).

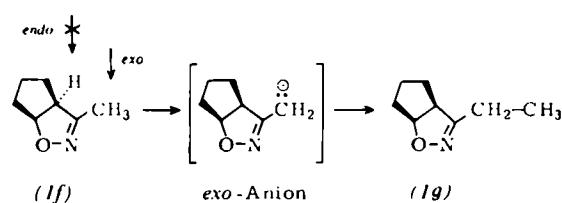
[d] Kugelrohrdestillation, Badtemperatur.

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)^[3] überführt werden (siehe Tabelle 1).



endo - Anion

Die Ringöffnung verläuft über das endo-Anion (4)^[5-8], wobei (4c) z. B. durch Deuteriolysen abgefangen werden konnte. Sind zur CN-Doppelbindung in (1) α -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^[6] und Isoxazolidinen^[9] – latente^[6] Enone dar. Die beschriebene Acylierungssequenz, deren Anwendungsbereich abzustecken bleibt, vermeidet kationische Zwischenstufen; ihre Orientierung ist überwiegend wie bei Nitriloxid-Cycloadditionen üblich^[11] durch sterische Faktoren bestimmt.

Überführung der Isoxazoline (1) in Enone (3)

Zu einer Lösung von Lithium-diisopropylamid (aus 1.11 g \approx 10.9 mmol Amin in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und 7.6 ml \approx 12.1 mmol *n*-Butyllithium in Hexan) werden bei -78°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°C kristallisiert.

Ein 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. Drehfahl u. H.-H. Höhrhold, Chem. Ber. 97, 159 (1964), überführten Alkene mit Ethyl-cyanoacetat-N-oxid unter Verlängerung der C-Kette um zwei Kohlenstoffatome in α -Amino- γ -hydroxsäuren.
- [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. Ketonim-1,4-Dianionen: C. F. Beam, M. C. D. Dyer, R. A. Schwartz u. C. R. Hauser, J. Org. Chem. 35, 1806 (1970).
- [8] Anmerkung bei der Korrektur (2. Dez. 1975): Anion von Dibenzylketon-O-methyloxim s. 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 Te₄J₁₆-Moleküle im festen Zustand^[**]

Von Volker Paulat und Bernd Krebs^[†]

Die Strukturen bisher untersuchter Chalkogen(IV)-halogenide werden entscheidend durch die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares an S^{IV}, Se^{IV} oder Te^{IV} bestimmt: Während SF₄ und SeF₄ (ebenso gasförmiges TeCl₄)^[11] die von der VSEPR-Theorie^[2] vorausgesagte monomere C₂-Struktur besitzen, sind im festen TeF₄ quadratisch-pyramidal TeF₅-Gruppierungen über Polyederecken zu Ketten verknüpft, wobei das lokalisierte nichtbindende Elektronenpaar am Tellur (E) die Koordination formal zu einem TeF₅E-Octaeder ergänzt^[13]. Im festen TeCl₄^[4], TeBr₄^[15] und SeCl₄^[16] liegen tetramere Moleküle mit Cuban-Struktur vor, in denen das Chalkogenatom verzerrt-okaedrisch 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 TeJ_4 diente^[7]. TeJ_4 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnma mit den Gitterkonstanten $a = 13.635$, $b = 16.798$, $c = 14.624 \text{ \AA}$; $Z = 16 \text{ TeJ}_4$; $d_{\text{cal}} = 5.04$, $d_{\text{exp}} = 5.02 \text{ g/cm}^3$ (Literaturdaten: $a = 13.54$, $b = 16.73$, $c = 14.48 \text{ \AA}$ ^[8]). Die Struktur wurde mit 3800 Diffraktometerdaten nach Patterson-Methoden gelöst und bis zum R-Wert 5.3% verfeinert.

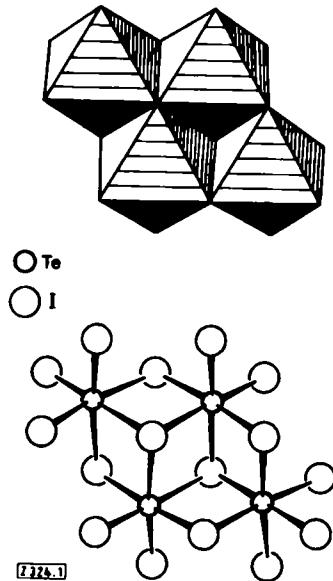


Abb. 1. Molekülstruktur von Tellurtetrajodid (TeJ_4)₄ im Kristall.

Wie Abbildung 1 zeigt, enthält die Struktur tetramere TeJ_{16} -Moleküle, die aus kantenverknüpften TeJ_6 -Oktaedern zusammengesetzt sind. Dieser Strukturtyp wurde bisher nur bei Titan(IV)-alkoxiden $[\text{Ti}(\text{OR})_4]_4$ ^[9] beobachtet. Das TeJ_{16} -Molekül hat im Kristall C_s -Symmetrie, die Annäherung an eine idealisierte C_{2h} -Symmetrie ist sehr gut. Die Te—J-Bindungslängen betragen: 2.752(2) bis 2.788(2) \AA (endständig, Mittelwert 2.768 \AA); 2.932(2) bis 3.278(2) \AA (Zweierbrücken, Mittelwert 3.108 \AA) und 3.198(3) bis 3.241(2) \AA (Dreierbrücken, Mittelwert 3.227 \AA). Die J—J-Abstände in der nur wenig gestörten Dichtestpackung der J-Atome (Schichtenfolge ABAC) liegen zwischen 3.891(3) und 4.540(2) \AA und schließen damit signifikante intermolekulare Bindungsanteile aus.

Der Vergleich der Bindungsdaten in der homologen Reihe TeF_4 – TeCl_4 – TeBr_4 – TeJ_4 zeigt deutlich die zunehmende Delokalisierung des inerten Te^{IV} -Elektronenpaares. Dieser Effekt, der auch bei Verbindungen anderer s²-Elemente (Sn^{II} , Pb^{II} , As^{III} , Sb^{III} , Bi^{III} , J^V) angetroffen wird, entspricht dem Gang der Elektronegativitäten und dem Polarisationsvermögen der Halogene.

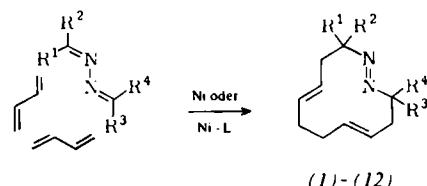
Eingegangen am 22. August 1975 [Z 324]

- [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. J. Paulat, noch unveröffentlicht.
- [6] B. Krebs u. M. Hein, noch unveröffentlicht.
- [7] Modifiziertes Verfahren nach A. Gutbier u. F. Flury, Z. Anorg. Chem. 32, 108 (1902).
- [8] W. R. Blackmore, S. C. Abrahams u. J. Kahn, Acta Crystallogr. 9, 295 (1956).
- [9] J. A. Ibbers, Nature 197, 686 (1963); R. D. Wittery u. C. N. Caughey, 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

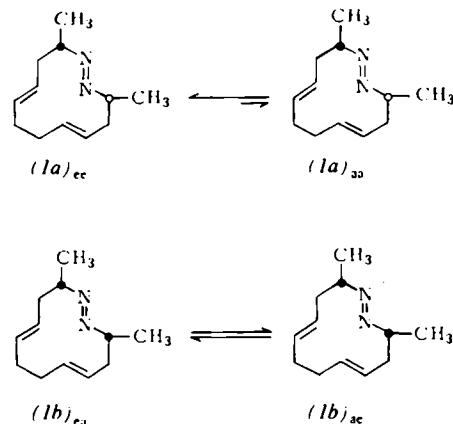
Von Paul Heimbach, Bernard Hugelin, Heinz Peter, Achim Roloff und Eduard Troxler^[*]

Ausgangspunkte unserer Untersuchungen waren unter anderem Arbeiten von Wilke^[11] und Heimbach^[12] sowie eine Beobachtung von Meyer^[13]. Wir haben jetzt unabhängig voneinander^[4, 5] 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 Phosphor oder Phosphit; das Molverhältnis von Butadien zu Azin betrug 3:1 bis 10:1 (siehe Tabelle 1)^[6].



(1) – (12)

Die symmetrischen Aldehydazine ($R^1 = R^3 = \text{Alkyl}$ oder Aryl ; $R^2 = R^4 = \text{H}$) führen zu zwei Isomeren; beispielsweise liegt die *trans*-Verbindung (1a) praktisch starr in einer Konformation (1a)_{ee} mit beiden Substituenten in äquatorialer Stellung vor, während bei der *cis*-Verbindung (1b) die Formen (1b)_{ea} und (1b)_{ac} 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 Forschungslabore der Ciba-Geigy AG
CH-4000 Basel (Schweiz)

- [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. Hewaidy, J. Chem. Soc. A 1968, 2977.