

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 $a = 13.635$, $b = 16.798$, $c = 14.624 \text{ \AA}$; $Z = 16 \text{ TeJ}_4$; $d_{\text{calc}} = 5.04$, $d_{\text{exp}} = 5.02 \text{ g/cm}^3$ (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.

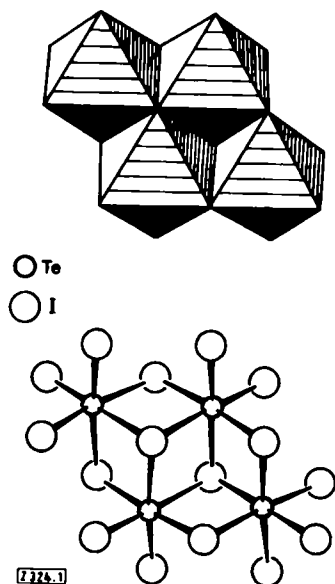


Abb. 1. Molekülstruktur von Tellurtetrajodid $(\text{TeJ}_4)_4$ im Kristall.

Wie Abbildung 1 zeigt, enthält die Struktur tetramere Te_4J_{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 Te_4J_{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 Te^{IV} -Elektronenpaares. Dieser Effekt, der auch bei Verbindungen anderer s^2 -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]

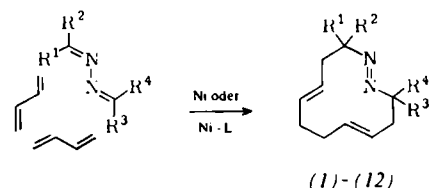
- [1] K. Kimura u. S. H. Bauer, J. Chem. Phys. 39, 3172 (1963); V. G. Ewing u. L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 59, 1241 (1963); H. J. M. Bowen, Nature 172, 171 (1953); D. P. Stevenson u. V. Schomaker, J. Am. Chem. Soc. 62, 1267 (1940).
[2] Vgl. z. B. R. J. Gillespie u. R. S. Nyholm, Quart. Rev. Chem.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

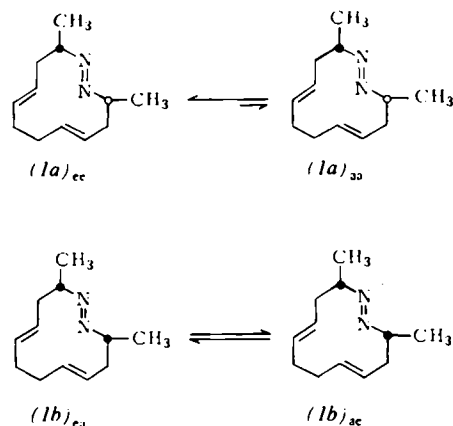
Katalytische Synthese von 1,2-Diaza-1,5,9-cyclododecatrienen aus Butadien und Azinen

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

Ausgangspunkte unserer Untersuchungen waren unter anderem Arbeiten von Wilke^[1] und Heimbach^[2] sowie eine Beobachtung von Meyer^[3]. 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 Phosphan oder Phosphit; das Molverhältnis von Butadien zu Azin betrug 3 : 1 bis 10 : 1 (siehe Tabelle 1)^[6].



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 Forschungslaboratorien der Ciba-Geigy AG
CH-4000 Basel (Schweiz)

Tabelle 1 Dargestellte 1,2-Diaza-1,5,9-cyclododecatriene (1)–(12). Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Azin. Molverhältnis Butadien: Azin = 3:10:1. Katalysator siehe Arbeitsvorschrift.

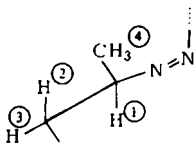
| Verb. | Substituenten | Reakt.-temp. [°C] | Reakt.-zeit [h] | Ausb. [%] | Kp [°C/Torr] Fp [°C] |
|-------|--|-------------------|-----------------|-----------|-------------------------|
| (1) | $R^1 = R^3 = CH_3$; $R^2 = R^4 = H$ | 80 | 4 | 83 | 110/10 [a] |
| (2) | $R^1 = R^3 = CH(CH_3)_2$; $R^2 = R^4 = H$ | 80 | 4 | 72 | 89–92/0.03 |
| (3) | $R^1 = R^3 = n-C_7H_{15}$; $R^2 = R^4 = H$ | 90 | 0.66 | 16 | 60–61 [b] |
| (4) | $R^1 = R^3 = c-C_6H_{11}$; $R^2 = R^4 = H$ | 60 | 1 | 79 | 102–103 [b] |
| (5) | $R^1 = R^3 = p-CH_3-C_6H_4$; $R^2 = R^4 = H$ | 30 | 48 | 78 | 155 [b] |
| (6) | $R^1 = R^3 = p-F-C_6H_4$; $R^2 = R^4 = H$ | 80 | 2.5 | 50 | 156 (Zers.) [b] |
| (7) | $R^1 = R^3 = p-(CH_3)_2N-C_6H_4$; $R^2 = R^4 = H$ | 80 | 1.5 | 84 | 182, 134 [c] |
| (8) | $R^1 = R^3 = 3-Br-4-CH_3O-C_6H_3$; $R^2 = R^4 = H$ | 35 | 20 | 80 | 124 [b] |
| (9) | $R^1 = R^3 = 1\text{-Methyl-2-pyrrolyl}$; $R^2 = R^4 = H$ | 35 | 21 | 82 | 138–140 [b] |
| (10) | $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = CH_3$ | 80 | 4 | 93 | 63–65/0.02 |
| (11) | $R^1 = R^3 = CH_3$; $R^2 = R^4 = C_2H_5$ | 90 | 0.66 | 55 | 103–104/0.4 |
| (12) | $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = -(CH_2)_5-$ | 60 | 1 | 52 | 62–64 |

[a] (1a):(1b) = 5.6:1.

[b] Durch Umkristallisieren wurde nur ein Isomer rein dargestellt.

[c] Zwei Isomere im Verhältnis 2.8:1.

(1a) und (1b) unterscheiden sich u.a. sehr stark in den Kopplungskonstanten der 1H -NMR-Spektren. Das ist anhand eines Ausschnittes der starren Form (1a)_{ee} leicht einzusehen.



Starre Form (1a)_{ee}:

$J_{1,2} = 11$ Hz; $J_{1,3} = 2$ Hz; $J_{1,4} = 6.5$ Hz.

Flexible Formen (1b)_{ee} und (1b)_{ac}:

$J_{1,2} = 6.5$ Hz (Mittelwert: 11+2); $J_{1,3} = 4$ Hz (Mittelwert); $J_{1,4} = 6.5$ Hz.

Im IR-Spektrum von (1a) und (1b) lassen sich nur für *trans*-Doppelbindungen typische Banden (bei 1670 cm^{-1} und 956 cm^{-1}) nachweisen. Eine Bande bei 1675 cm^{-1} im Raman-Spektrum deutet auf eine *trans*-Anordnung der $=N=N$ -Gruppierung hin.

Setzt man zur Darstellung von symmetrischen Ketazinen ($R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{Alkyl}$) cyclische Ketone ein, so bilden sich bei der Mischoligomerisation mit Butadien Dispiroverbindungen wie (12).

Alle Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, 1H -NMR-, IR-, Raman- und Massenspektrum identifiziert und charakterisiert.

3,12-Dimethyl-1,2-diaza-1,5,9-cyclododecatrien (1)

3.1 g (12 mmol) Bis(2,4-pentandionato)nickel und 3.2 g (12 mmol) Triphenylphosphan werden unter Schutzgas in einer 500-ml-Glasampulle mit 42.7 g Toluol versetzt und bei 0°C mit 3.25 g (25 mmol) Ethoxydiethylaluminium reduziert. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von grün nach rot. Es wird eine Mischung aus 47.8 g (0.57 mol) Acetaldehydazin, 83 g (1.54 mol) Butadien und 77 g Toluol bereitet und zur Katalysatorlösung gegeben. Innerhalb 24 h bei 40°C beobachtet man eine Volumenkontraktion von ca. 10 %. Nach Desaktivieren des Katalysators mit der äquivalenten Menge Schwefel und Destillation bei 10^{-4} Torr ergeben sich 90.8 g (83 % bez. auf eingesetztes Azin) (1). Die Trennung in die Isomere (1a) und (1b) gelang durch präparative Gaschromatographie. 100 MHz- 1H -NMR ($[D_8]$ -Toluol): (1a), $\tau = 5.05$ (m), 6.16 (m), 7.47–7.56 (m), 8.12 (m), 8.89 ppm (d) (4:2:4:4:6); (1b), $\tau = 5.07$ (m), 6.65 (m), 7.44–7.89 (m), 8.30 (m), 8.85 ppm (d) (4:2:4:4:6).

Eingegangen am 23. Oktober 1975 [Z. 338]

- [1] G. Wilke, Angew. Chem. 75, 10 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 1 (1973); P. Heimbach, W. P. Jolly u. G. Wilke, Adv. Organomet. Chem. 8, 29 (1970).
- [2] a) P. Heimbach, Angew. Chem. 85, 1035 (1973); b) Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 975 (1973); c) Aspects Homogen. Catal. 2, 79 (1974).
- [3] R.-V. Meyer, Dissertation, Universität Bochum 1973 (siehe [2a], dort S. 1041).
- [4] B. Hugelin u. E. Troxler, DOS 2330087 (1972), Ciba-Geigy AG.
- [5] A. Roloff u. P. Heimbach, unveröffentlicht.
- [6] Wenn Kohlenstoff-Atome in 1,3-Dienen durch Stickstoff-Atome ersetzt werden, ist die Störung der reaktiven Zentren 1 und 4 dann am geringsten, wenn der Stickstoff in 2- und 3-Stellung eingeführt wird [5].

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Mit der Kopplung von energiereichen Phosphatbindungen an Energietransduktionen befassen sich P. D. Boyer, B. O. Stokes, R. G. Wolcott und C. Degani. Es scheint neuerdings, daß

die primäre Funktion der Energie bei der oxidativen Phosphorylierung in der Freisetzung von ATP besteht, das sich in Umkehrung der Hydrolyse bildet. Die Autoren schlagen vor, daß die Konformationsänderungen, die man bei der ATP-Bindung und -Spaltung beobachtet, eine wesentliche Rolle bei der Funktion der Mitochondrien und auch bei anderen ATP-abhängigen Vorgängen, etwa der Muskelkontraktion, spielen. [Coupling of „High-Energy“ Phosphate Bonds to Energy Transductions. Fed. Proc. 34, 1711–1717 (1975); 46 Zitate] [Rd 810–R]