

AgTe₃ weist eine Phasenbreite auf, die stark vom Präparationsdruck abhängt. Proben, die bei 25 kbar und 1200 °C hergestellt wurden, zeigen ein Homogenitätsgebiet von 75.6 bis 60.8 Atom-% Te. Bei 10 kbar/1200 °C reicht dieser Bereich nur noch von 75.0 bis 73.0 Atom-% Te. Aus Dichtemessungen und den Intensitäten der Röntgenreflexe folgt, daß in den Phasen mit von AgTe₃ abweichender Zusammensetzung keine Lücken im Te-Teilgitter auftreten, sondern ein Ersatz von Tellur durch Silber entsprechend der Formulierung Ag_{1+x}Te_{3-x} stattfindet. Etwa ein Drittel des Tellurs im AgTe₃ kann durch Selen ersetzt werden, ohne daß sich die Struktur verändert. Versuche zur Herstellung von CuTe₃ und AuTe₃ waren bisher erfolglos. Verwandt mit AgTe₃ ist vermutlich eine Phase, die Luo und Klement^[5b] durch rasches Abschrecken von Ag-Te-Schmelzen als dünne Filme erhielten, röntgenographisch jedoch nur unzureichend charakterisieren konnten.

Eingegangen am 23. März 1982 [Z 184]

- [1] a) A. J. Bradley, *Philos. Mag.* 48 (1924) 477; b) W. H. Beamer, C. R. Maxwell, *J. Chem. Phys.* 14 (1946) 569; 17 (1949) 1293; c) A. von Hippel, *ibid.* 16 (1948) 372; d) S. C. Abrahams, *Q. Rev. Chem. Soc.* 10 (1956) 407.
[2] In der oberhalb 70 kbar stabilen Hochdruckmodifikation γ-Te mit β-Polonium-Struktur hat zwar jedes Telluratom sechs äquidistante Nachbarn, die Valenzwinkel (103°) weichen jedoch stark von 90° ab: J. C. Jamieson, D. B. McWhan, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 1149.
[3] K.-J. Range, R. Leeb, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 889.
[4] M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York 1958, S. 55-57.
[5] a) E. E. Hellner, *Struct. Bonding* 37 (1979) 61; b) H.-L. Luo, W. Klement jr., *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 1870.

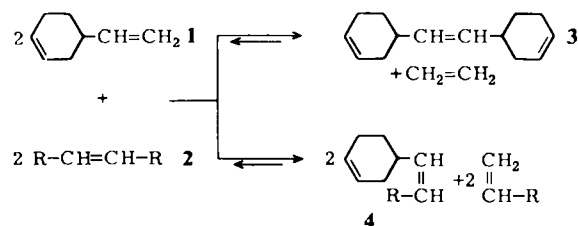
Synthese primärer Alkylarene ohne Benzol via Olefin-Metathese**

Von Siegfried Warwel*, Heinz Ridder und Wolfgang Winkelmüller

Professor Friedrich Asinger zum 75. Geburtstag gewidmet

Höhere Alkylarene als wichtige Tensidvorprodukte werden in der Technik durch Alkylierung von Benzol mit höheren Olefinen oder Alkylchloriden (C₁₀-C₁₃) hergestellt, wobei stets Gemische von Stellungsisomeren resultieren^[1]. Wir entwickelten einen neuen Syntheseweg, der kein Benzol erfordert und ausschließlich primäre Alkylarene (1-Phenylalkane) ergibt.

Ausgangsverbindung unserer zweistufigen Synthese ist das auch im technischen Maßstab aus Butadien leicht zugängliche 4-Vinylcyclohexen 1^[5]. Das Kohlenstoffgerüst der primären Alkylarene wurde durch Metathese von 1 mit symmetrischen Monoolefinen 2 erhalten (Katalysator: WCl₆/Et₂O/Sn(n-C₄H₉)₄ oder Re₂O₇/Al₂O₃).



[*] Prof. Dr. S. Warwel, Dr. H. Ridder, W. Winkelmüller
Institut für Technische Chemie und Petrochemie
der Technischen Hochschule
Worringer Weg 1, D-5100 Aachen

[**] Olefin-Metathese, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 8. Mitteilung: S. Warwel, E. Janssen, *Chem.-Ztg.* 106 (1982) 266.

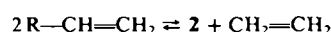
Von den beiden möglichen Parallelreaktionen - Homometathese von 1 zu 1,2-Dicyclohexenylethylen 3 und Comethese von 1 mit 2 zu 1-(3-Cyclohexenyl)-1-alkenen 4 - erwies sich letztere bei Überschuß von 2 als deutlich bevorzugt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Metathese von 4-Vinylcyclohexen 1 mit symmetrischen Olefinen 2 zu 4 [a].

R	2	Umsatz von 1 [%]	Selektivität 1→4 [%]
CH ₃	2-Buten	84	92
n-C ₄ H ₉	5-Decen	84	84
n-C ₆ H ₁₃	7-Tetradecen	82	91
n-C ₈ H ₁₇	9-Octadecen	80	86

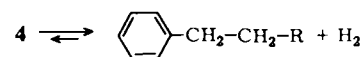
[a] Katalysator: WCl₆:Et₂O:Sn(n-C₄H₉)₄ = 1:1:2; WCl₆:1:2 = 1:165:330; CHCl₃ als Lösungsmittel; 50 °C; 1 h.

Die verwendeten symmetrischen Olefine 2 wurden mit Ausnahme von 2-Buten durch Metathese von α-Olefinen gemäß



hergestellt^[7], jedoch konnten die α-Olefine auch direkt zur Synthese von 4 herangezogen werden.

Die Umwandlung von 4 in primäre Alkylarene gelang durch isomerisierende Dehydrierung an K/Al₂O₃ (K: 4 = 1:10; 120 °C; 2 h; Umsatz: 100%; Selektivität 88-95%).



Der von Ruckelshauß und Kosswig^[10] zur Herstellung von Ethylbenzol aus 1 verwendete Isomerisierungskatalysator Na/Al₂O₃ war nicht ausreichend aktiv.

Eine wesentliche Verbesserung dieser Synthesestufe war mit typischen Hydrier-Dehydrier-Katalysatoren möglich. An Pd/Al₂O₃ oder Pt/Al₂O₃ konnte 4 in der Gasphase bei 350 °C und kontinuierlicher Versuchsführung im Durchflußreaktor - unabhängig von der Kettenlänge der Alkylgruppe - mit Umsätzen von >99% und Selektivitäten von 95-98% in primäre Alkylarene umgewandelt werden.

Eingegangen am 22. März 1982 [Z 180]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1525-1534

- [3] F. Asinger, B. Fell, H. Verbeek, J. Fernandez-Bustillo, *Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem.* 20 (1967) 786, 852.
[5] I. Tkatchenko, *J. Organomet. Chem.* 124 (1977) C39; DOS 2350689 (1972); *Chem. Abstr.* 81 (1974) 25013.
[7] S. Warwel, H. Ridder, G. Hachen, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
[10] G. Ruckelshauß, K. Kosswig, *Chem.-Ztg.* 101 (1977) 103.

Synthese von Spirorenon, einem neuen stark wirksamen Aldosteron-Antagonisten

Von Dieter Bittler, Helmut Hofmeister, Henry Laurent, Klaus Nickisch, Robert Nickolson, Karl Petzoldt und Rudolf Wiechert*

Spirolacton (7α-Acetylthio-3-oxo-17α-pregn-4-en-21,17-carbolacton)^[1] ist ein kompetitiver Antagonist des

[*] Prof. Dr. R. Wiechert, Dr. Bittler, Dr. H. Hofmeister, Dr. H. Laurent, Dr. K. Nickisch, Dr. R. Nickolson, Dr. K. Petzoldt
Forschungslaboratorien der Schering AG, Berlin/Bergkamen
Müllerstraße 170-178, D-1000 Berlin 65