

Journal of Organometallic Chemistry, 175 (1979) 49–61
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

XVIII *. VERGLEICHENDE ^1H - UND ^{13}C -NMR-STUDIE ISOELEKTRONISCHER O-, S-, Se- UND Te-ARYLESTER AROMATISCHER CARBONSÄUREN **

BERND KOHNE, KLAUS PRAEFCKE * und REINHARD ZEISBERG

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135,
 D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 8. März 1979)

Summary

The ^{13}C resonances of the sp^2 hybridized carbon atoms of the isoelectronic substituted O-, S-, Se-, and Te-aryl esters of benzenecarboxylic acids (I–IV) and of the benzenedicarboxylic acid (IX) as well as of the diaryl dichalkogenides V–VII are assigned. The same is done for the aromatic ^1H NMR peaks of compounds III, IV, VI and IX. The influence of the chalcogen atoms on the positions of these NMR signals in all isoelectronic series of compounds is discussed. Furthermore parallels in the effects of the four chalcogenes O, S, Se, and Te in the compounds I–VII and IX as well as the four halogens F, Cl, Br, and I in the 4-halotoluenes VIII on the ^1H and ^{13}C resonances of the aryl rings directly attached to these elements are described and explained.

Zusammenfassung

Bei isoelektronischen O-, S-, Se- und Te-Arylestern I–IV und IX fünf aromatischer Carbonsäuren und den Diaryldichalkogeniden V–VII werden die ^{13}C -Resonanzen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome sowie bei den Verbindungsreihen III, IV, VI und IX die aromatische ^1H -NMR-Signale zugeordnet. Der Einfluss der Chalkogenatome auf die Lagen dieser NMR-Signale in allen isoelektronischen Verbindungsreihen wird diskutiert. Ausserdem werden Parallelen in den Effekten der vier Chalkogene O, S, Se und Te in den Verbindungen I–VII und IX sowie der vier Halogene F, Cl, Br und I in den 4-Halogenoluolen VIII

* XVII. Mitteil. s. Ref. 8. Gleichzeitig XXXVIII. Mitteil. über Organische Schwefelverbindungen (XXXVII. Mitteil. s. Ref. 27); XIII. Mitteil. über Organische Selenverbindungen (XII. Mitteil. s. Ref. 5); sowie VII. Mitteil. über Organische Tellurverbindungen (VI. Mitteil. s. Ref. 28.

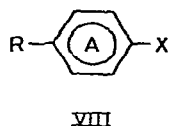
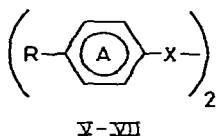
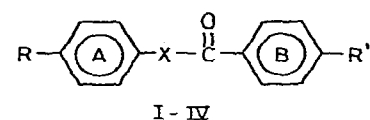
** Herrn Prof. Dr. phil. A. Schönberg zum 87. Geburtstag gewidmet.

auf die ^1H - und ^{13}C -Resonanzen der direkt mit diesen Elementen verbundenen Arylringe beschrieben und gedeutet.

Im Anschluss an unsere Arbeiten über flüssigkristalline [1-3], photochemische [4-6] und spektroskopische [7,8] Eigenschaften an einem Teil der Titelverbindungen I-IV berichten wir nun über den Einfluss, den die Variation des Chalkogenatoms X von Sauerstoff bis Tellur auf die Lage der Aryl- und Carbonyl- ^{13}C -Signale sowie auf die Aryl- ^1H -NMR-Signale innerhalb dieser isoelektronischen Reihen ausübt.

Dabei hat sich die Hinzunahme der Diaryldichalkogenide V-VII als Modellverbindungen für den Ring A der untersuchten *O*-, *S*-, *Se*- und *Te*-Arylester I-IV, sowie der isoelektronischen Terephthalsäure-bis(*O*-, *Se*- und *Te*-*p*-tolyl)ester IX (Tab. 2) als sinnvoll und nützlich erwiesen.

Ein Vergleich der Einflüsse auf den Ring A der untersuchten Verbindungen I-VII und IX mit den 4-Halogenoluolen VIII soll die grundsätzlich ähnlichen ^1H - und ^{13}C -NMR-Verbindungseffekte der Elemente der VI. und VII. Hauptgruppe bei Variation von der zweiten bis zur fünften Periode verdeutlichen.



	R	R'	X ^a
Ia-Id	CH ₃	H	O, S, Se, Te
IIa-IIIId	CH ₃	OCH ₃	O, S, Se, Te
IIIa-IIIId	C ₅ H ₁₁	OC ₇ H ₁₅	O, S, Se, Te
IVa-IVd	C ₅ H ₁₁	OC ₈ H ₁₇	O, S, Se, Te
Vb-Vd	H	—	S, Se, Te
VIb-VId	CH ₃	—	S, Se, Te
VIId	C ₅ H ₁₁	—	Te
VIIIa-VIIIId	CH ₃	—	F, Cl, Br, J

^a Die Kennzeichnungen a-d stehen für die entsprechenden Heteroatome X. Va, VIa und VIIa-VIIc kommen nicht vor.

^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die sich aus den isoelektronischen *O*-, *S*-, *Se*- und *Te*-Arylestern Ia-Id bis IVa-IVd ergebenden ^{13}C -chemischen Verschiebungen und deren Zuordnung zu den Aryl- bzw. Carbonyl-C-Atomen wurden in Tab. 1 zusammengefasst. Bei der Zuordnung der Signale waren folgende Punkte von Bedeutung:

(a) Es wurden die Intensitätsverhältnisse der Signale in den breitbandenkoppelten Spektren ausgewertet sowie die bekannten Substituenteneinflüsse an monosubstituierten Benzolen [9,11,12] zugrunde gelegt.

(b) Die Veränderung der chemischen Verschiebung bestimmter C-Atome (z.B. C-1) mit der Variation des Chalkogens X liess bei allen untersuchten isoelektronischen Reihen I-IV vergleichbare Verschiebungstendenzen erkennen.

Dieses Ergebnis wurde auf die weniger stark verschobenen Signale übertragen und zu deren Zuordnung benutzt.

(c) Als Modellverbindungen für den Ring A der isoelektronischen Reihen I–IV wurden die Diaryldichalkogenide V–VII herangezogen. Die nur jeweils vier aromatischen ^{13}C -Signale dieser Verbindungsklasse waren unter Berücksichtigung der Punkte a und b mühelos zuzuordnen (Tab. 1). Hierbei kamen wir, wie Fig. 1 veranschaulicht, für das bereits im Rahmen der Diphenyldichalkogenide Vb–Vd von Pappalardo et al. [13] untersuchte Disulfid Vb zu einer gegenüber der Angabe dieser Autoren anderen Zuordnung (Vertauschung) der Signale der *ortho*- und *meta*-C-Atome.

(d) Auf Grund der besonderen Symmetrieverhältnisse bei den isoelektronischen Terephthalsäure-bis(*O*-, *S*-, *Se*- und *Te*-*p*-tolyl)-estern IXa–IXd kommt es gegenüber den Benzoesäureanaloga 1–IV zu einer Entartung von ^{13}C -Signalen im Ring B der aromatischen Carbonsäure. Die verminderte Anzahl von ^{13}C -Signalen dieser Verbindungsklasse erleichterte deren Zuordnung (Tab. 2) und machte unter Berücksichtigung des Punktes b auch die Zuordnung bei den Reihen I–IV möglich.

Um die durch Variation des Chalkogens X innerhalb einer isoelektronischen Reihe auftretenden ^{13}C -Verschiebungseffekte graphisch darzustellen, wählten wir die Form der Fig. 2. Hier wurden am Beispiel der Reihen I und III die für

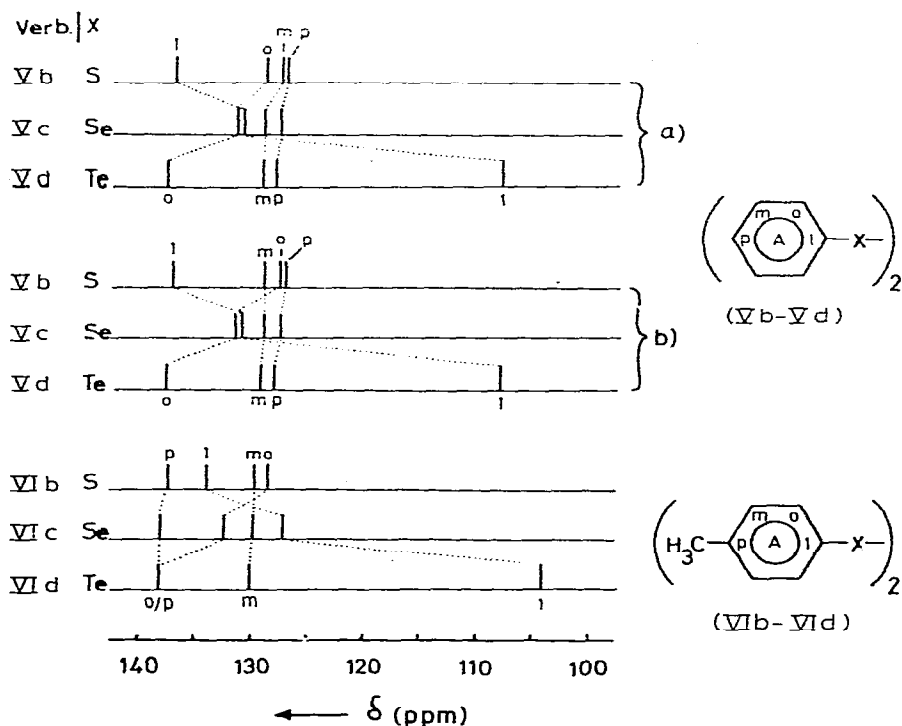
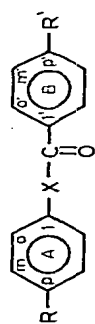


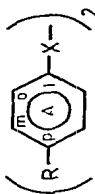
Fig. 1. ^{13}C -chemische Verschiebungen (δ (TMS) 0) der aromatischen C-Atome der Diaryldichalkogenide V und VI. (vgl. Tab. 1). (a) Graphische Darstellung der Zuordnung nach Lit. [13]. (b) Graphische Darstellung unserer Zuordnung.

TABELLE 1

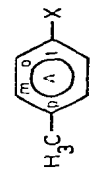
^{13}C -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ in ppm, δ TMS) = 0, gemessen in CCl_4 DER sp^2 -HYBRIDISIERTEN C-ATOME DES SUBSTITUIERTEN BENZOL-
SÄURE O-, S-, SE- UND Te-ARYLESTER a I-IV, DER DIARYLDICHALKOGENIDE a V-VII UND DER 4-HALOGENTOLUOLE VIII



(I-IV)



(V-VII)



(VIII)

Verb.	X	p-C	m-C	o-C	C-1	CO-C	C-1'	o'-C	m'-C	p'-C
In	O	135,4	x130,0	121,4	148,8	165,3	129,8	x130,2	128,5	133,4
b	S	139,7	130,1	135,0	123,9	190,4	136,8	127,5	128,7	133,5
c	Se	139,2	130,2	136,3	122,2	193,7	138,7	127,3	128,9	133,8
d	Te	139,0	130,5	140,4	109,7	196,3	142,8	127,0	129,0	133,9
IIa	O	135,3	129,9	121,5	148,9	165,1	122,1	132,3	113,8	163,9
b	S	139,6	x130,0	135,1	124,2	188,9	129,6	x129,7	113,9	164,0
c	Se	139,0	x130,1	136,4	122,4	191,6	121,4	x129,6	114,1	164,1
d	Te	138,9	x130,5	140,5	109,8	193,5	135,7	x129,4	114,2	164,3
IIIa	O	140,3	129,3	121,4	149,1	165,0	121,9	132,2	114,3	163,5
b	S	144,5	x129,3	135,1	124,4	188,8	129,3 ^b	x129,7	114,4	163,6
c	Se	144,0	x129,5	136,4	122,8	191,6	131,3	x129,7	114,5	163,9
d	Te	143,9	x129,8	140,4	110,1	193,5	135,4	x129,5	114,6	163,9

IVa	O	140.3	129.3	121.5	149.1	165.1	121.9	132.3	114.3	163.5
b	S	144.5	x129.3	135.1	124.4	188.8	129.3 ^b	x129.7	114.4	163.6
c	Se	144.0	x129.5	136.4	122.8	191.6	131.3	x129.7	114.5	163.9
d	Te	143.9	x129.8	140.5	110.1	193.5	135.5	x129.5	114.6	164.0
Vb	S	127.1	129.0	127.6	137.2					
c	Se	127.5	129.0	131.4	130.9					
d	Te	128.1	129.3	137.7	108.0					
Vlb	S	137.4	129.8	128.6	134.0					
c	Se	138.0	129.9	132.4	127.7					
d	Te	138.1 ^c	130.1	138.1 ^c	104.2					
VIIId	Te	143.1	129.4	137.9	104.4					
VIIIa ^d	F	133.4	130.0	114.2	160.5					
b [10]	Cl	136.2	130.4	128.3	131.2					
c ^d	Br	136.8	131.3	131.8	120.0					
d [10]	I	137.1	131.0	137.1	90.1					

Die mit x gekennzeichneten Werte sind innerhalb einer waagerechten Reihe jeweils vertauschbar. Die angegebene Zuordnung erscheint jedoch durch Vergleich aller gemessenen Verbindungen gerechtfertigt.^a Bezüglich der Substituenten R und R', siehe Substituententabelle S. 50. ^b Die Identifizierung des vom m-C-Signal verdeckten C-1'-Signals erfolgte durch Vergleich mit 8-Ester IIb. ^c Identifizierung durch off-resonance-Technik. ^d Berechnet aus Inkrementen nach Lit. [9.]

TABELLE 2

^{13}C -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (in ppm) (GMS) - O-Kohlenstoffatome der *o*-ESTERREIHE BEZÜGLICH SIERTEN ATOME DER TEREPHTHALSÄURE-BIS(O-, S-, Se- und Te-*p*-TOLYL)ESTER IXa-IXd



(IX)

Verb.	X	<i>p</i> -C	<i>m</i> -C	<i>o</i> -C	C-1	CO-C	C-1'	<i>o</i> '-C
IXa	O	135,9	x130,2	121,3	148,7	164,6	134,1	x130,3
b	S	140,2	130,3	135,0	123,3	189,9	140,5	127,8
c	Se	139,6	130,5	136,2	121,9	193,4	142,4	127,8
d	Te	139,6	130,8	140,4	109,8	196,5	146,2	127,5

Die mit x gekennzeichneten Werte sind innerhalb einer waagerechten Reihe austauschbar.

jedes Kohlenstoffatom bezüglich der *O*-Ester Ia bzw. IIIa durch Variation von X auftretenden Shift-Differenzen ($\Delta\delta$) aufgetragen.

Folgende Auswirkungen der Variation von X = O bis Te in diesen Estern relativ zu den *O*-Estern werden deutlich (Fig. 2): Die Signale der direkt an X gebundenen Carbonyl- und C-1-Kohlenstoffatome erleiden die stärkste, aber gegensätzliche Beeinflussung. So erfährt das Carbonyl-C-Atom eine Tieffeldverschiebung um $\sim +30$ ppm und wird damit dem CO-Signal eines Ketons vom Typ PhCOCH_3 ($\delta(\text{CO})$ 197,6 ppm [9]) angenähert, während C-1 um ~ -40 ppm hochfeldverschoben wird.

Die Resonanzfrequenzen der übrigen Kohlenstoffatome werden weniger drastisch beeinflusst. Es erfolgt Tieffeldverschiebung in abnehmender Stärke bei den Kohlenstoffatomen $o\text{-C} > \text{C-1}' > p\text{-C} > m\text{-}, m'\text{-}, p'\text{-C}$ bzw. eine Hochfeldverschiebung an $o'\text{-C}$ um ~ -3 ppm.

Die in Fig. 2 nicht dargestellten Esterreihen II und IV verhalten sich völlig analog (Tab. 1), ebenso wie die als Modell für den Ring A dienenden Diaryldichalkogenide V und VI (Tab. 1; Fig. 1) und die isoelektronischen Terephthalsäure-bis(*O*-, *S*-, *Se*- und *Te-p*-tolyl)ester IX (Tab. 2).

Stellt man, wie in Fig. 3 am Beispiel der Verbindungen IIIa–IIIId gezeigt, die durch Variation von X relativ zum *O*-Ester IIIa auftretenden ^{13}C -Verschiebungseffekte ($\Delta\delta$) der einzelnen Kohlenstoffatome in Abhängigkeit ihrer Positionen zum variierten Chalkogen X dar, so ergibt sich bei Vergleich dieser C-Atome untereinander eine alternierende Hoch- und Tieffeldverschiebung, deren Amplitude mit steigender Entfernung von X abnimmt.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ^1H -NMR-Untersuchungen sind die in Ring A der Verbindungen I–VI und IX auftretenden ^{13}C -Verschiebungseffekte qualitativ gut mit den in 4-Halogenoluolen (VIIIa–VIIIId) zu beobachtenden Verschiebungen vergleichbar, wenn das Halogen X von Fluor bis Jod variiert wird (Fig. 2).

Die Ursache dieser Parallelität der Auswirkungen von Elementen der VI. und VII. Hauptgruppe bei Variation von der zweiten bis zur fünften Periode liegt einerseits in einer vergleichbaren Zunahme der Polarisierbarkeit und des Metall-

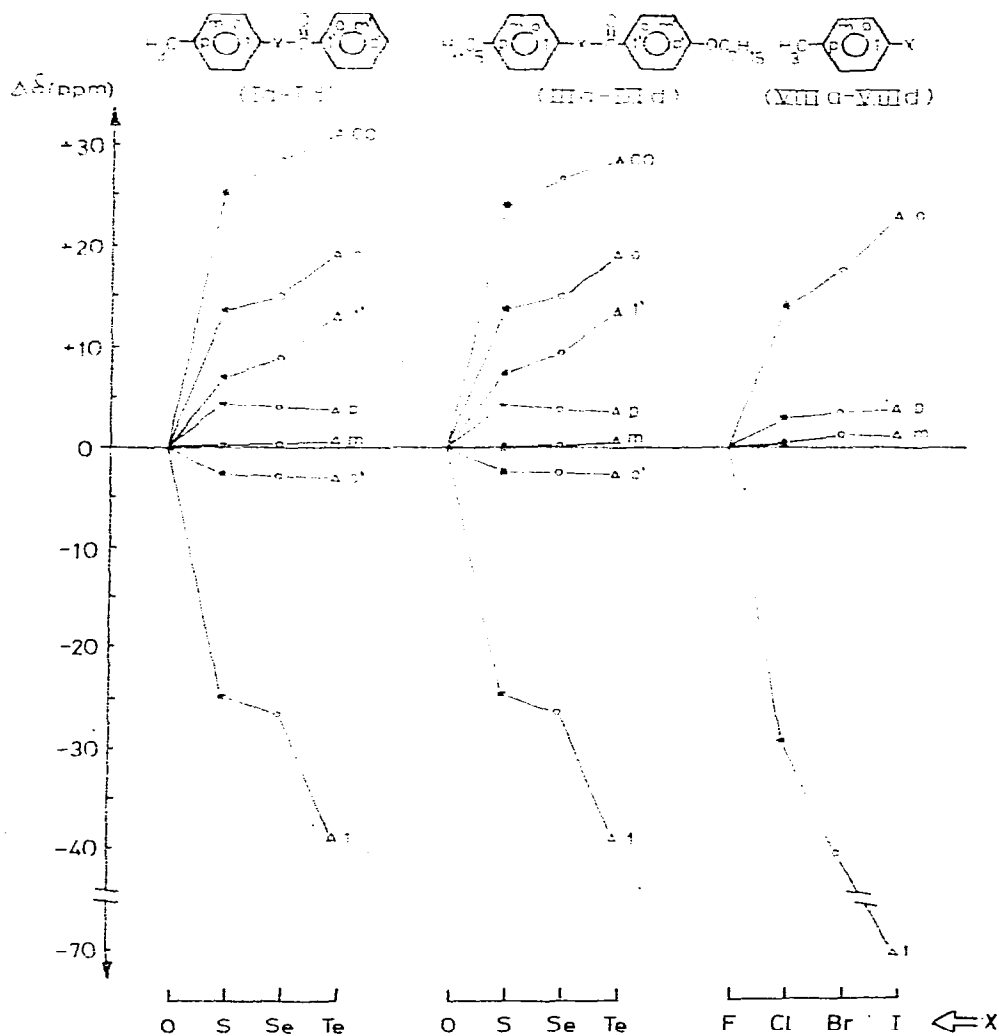


Fig. 2. Darstellung der für die sp^2 -hybridisierten C-Atome relativ zu den als Bezugsverbindungen dienenden *O*-Ethern (Ia und IIIa) und Fluortoluol (VIIIa) innerhalb der isoelektronischen Reihen I, III und VIII durch Variation des Heteroatoms X auftretenden ^{13}C -Shift-Differenzen $\Delta\delta$. Die $\Delta\delta$ -Werte der m' -C- und p' -C-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt, da sie sich mit den Werten der m -C-Atome nahezu decken.)

charakters, sowie andererseits in der abnehmenden Elektronegativität. Auch eine parallele Änderung der magnetischen Anisotropie bezüglich beider Elementgruppen könnte von Bedeutung sein.

Die Auswirkungen der Variation von X auf die Kohlenstoffatome des Ringes B der Ester I–IV und IX geht eng mit der Veränderung der Carbonyl-C-Resonanzfrequenz einher. Diese liegt für die *Te*-Ester I–IVd sowie IXd mit δ 193.5–196.5 ppm im typischen Bereich von Arylalkylketonen. Es kann daraus in Übereinstimmung mit den ^1H -NMR-Untersuchungen auf eine drastische Änderung des Charakters der CO–X-Bindung geschlossen werden.

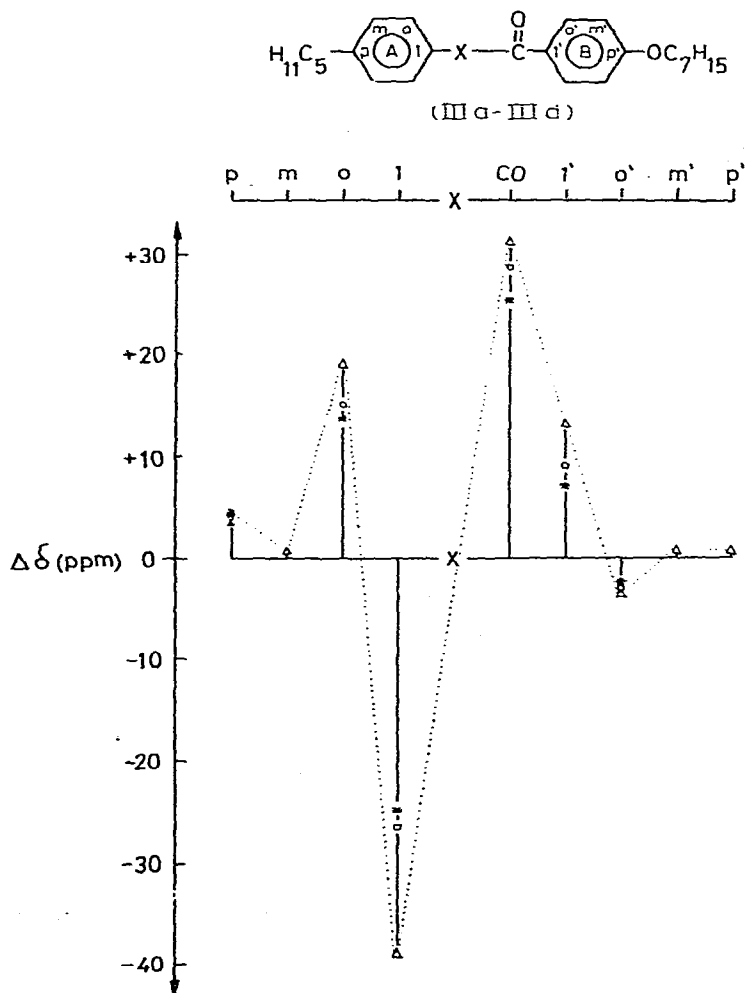


Fig. 3. ^{13}C -Shift-Differenzen a ($\Delta\delta$ relativ zum *O*-Ester IIIa) der sp^2 -hybridisierten C-Atome der isoelektronischen Esterreihe III in Abhängigkeit ihrer Positionen zum varrierten Chalkogen X. *, \circ resp. $\Delta = \Delta\delta$ zwischen *O*-Ester IIIa und *S*-, *Se*- resp. *Te*-Ester (IIIb—III d).

^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen

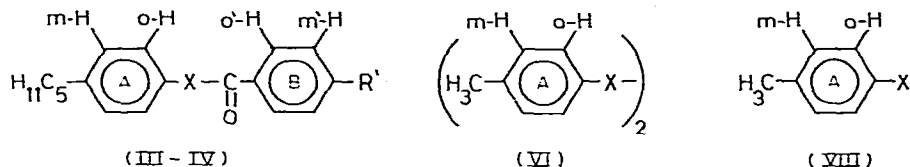
Ohne Gefährdung der grundsätzlichen Aussage haben wir zur Vereinfachung auf eine vollständige Analyse der für die aromatischen Ringe A und B auftretenden $AA'BB'$ -Spinsysteme verzichtet und diese näherungsweise als Dubletts von AB-Systemen ausgewertet.

Die daraus resultierenden ^1H -chemischen Verschiebungen und deren Zuordnung wurden für die Esterreihen III und IV sowie für die Ditolylidichalkogenide VI in Tab. 3 und für die Terephthalsäureester IX in Tab. 4 zusammengefasst.

Wie die graphische Darstellung der ^1H -chemischen Verschiebungen am Beispiel der *O*-, *S*-, *Se*- und *Te*-Arylester IIIa—III d und IXa—IX d sowie der Ditolylidichalkogenide VIb—VI d in Fig. 4 zeigt, sind die *ortho*- und *ortho'*-Pro-

TABELLE 3

¹H-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ in ppm, $\delta(\text{TMS}) = 0$) DER AROMATISCHEN PROTONEN DER 4-ALKOXYBENZOESÄURE O-, S-, Se- UND Te-ARYLESTER^a III, IVa–IVd, DER DITOLYL-DICHALKOGENIDE VIb–VIId UND DER 4-HALOGENTOLUOLE^b VIIIa–VIIId.

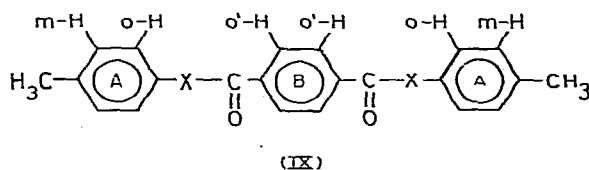


Verb.	X	<i>m</i> -H	<i>o</i> -H	<i>o'</i> -H	<i>m'</i> -H
IIIa	O	7.12	7.03	8.05	6.85
b	S	7.15	7.32	7.93	6.84
c	Se	7.13	7.40	7.84	6.85
d	Te	7.06	7.60	7.65	6.82
IVa	O	7.13	7.04	8.05	6.86
b	S	7.14	7.31	7.92	6.83
c	Se	7.12	7.38	7.83	6.83
d	Te	7.07	7.59	7.64	6.83
VIb	S	7.05	7.30		
c	Se	7.00	7.40		
d	Te	6.93	7.60		
VIIIa [14]	F	7.02	6.85		
b	Cl	7.05	7.18		
c	Br	6.99	7.34		
d [15]	I	6.84	7.52		

^a Bezüglich des Substituenten R' siehe Substituententabelle S. 50. ^b Mit Ausnahme der Verbindungen VIIIb und VIIIc (in CDCl₃) wurden alle Substanzen in CCl₄ gemessen. Die Auswertung der Spektren von VIIIb und c erfolgte nach der auf S. 56 angegebenen Vereinfachung.

TABELLE 4

¹H-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ in ppm, $\delta(\text{TMS}) = 0$) DER AROMATISCHEN PROTONEN DER TEREPHTHALSÄURE-BIS(O-, S-, Se- UND Te-*p*-TOLYL)ESTER IXa–IXd^a



Verb.	X	<i>m</i> -H	<i>o</i> -H	<i>o'</i> -H
IXa	O	7.25	7.14	8.37
b	S	7.29	7.41	8.15
c	Se	7.26	7.49	8.06
d	Te	7.21	7.68	7.85

^a Alle Verbindungen wurden in CDCl₃ gemessen.

tonen am stärksten, und zwar gegensätzlich, von der Variation des Chalkogenatoms X betroffen. Die *ortho*-Protonen des direkt an X gebundenen Rings A erleiden bei der Variation von X = O bis Te eine starke Tieffeldverschiebung um etwa +0.6 ppm, während die *ortho'*-Protonen des Ringes B in fast gleichem Masse um etwa -0.4 bis -0.5 ppm hochfeldverschoben werden. Die Auswirkungen auf die *meta*- und *meta'*-Protonen sind weniger ausgeprägt und nicht so systematisch.

Die *ortho*- und *meta*-Protonen der Diaryldichalkogenide VIb–VI d werden im gleichen Masse beeinflusst wie die entsprechenden Protonen im Ring A der *S*-, *Se*- und *Te*-Arylester Ib–Id bis IVb–IV d sowie IXb–IX d (Tab. 3 und 4; Fig. 4).

Der ungewöhnlich starke Einfluss auf die *ortho'*-Protonen des durch die

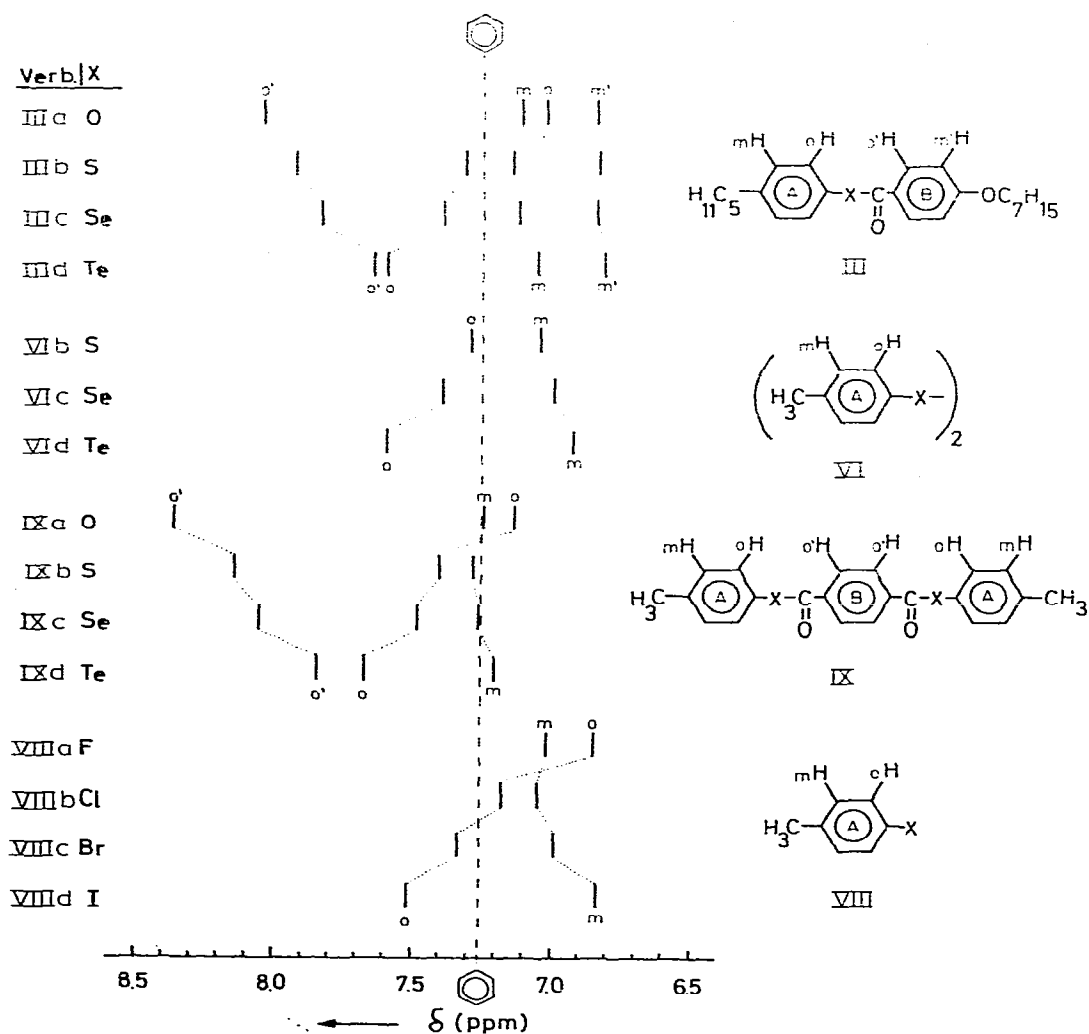


Fig. 4. ^1H -chemische Verschiebungen ($\delta(\text{TMS}) = 0$) aromatischer Protonen der *O*-, *S*-, *Se*- und *Te*-Arylester III und IX, der Ditolylidichalkogenide VI und der 4-Halogentoluole VIII (vgl. Tab. 3 und 4) im Vergleich zu Benzol.

Carbonylgruppe von X getrennten Ringes B der Verbindungen I–IV und IX (Tab. 3, 4; Fig. 4) lässt mit der Variation von X eine Änderung des X–CO-Bindungscharakters vermuten.

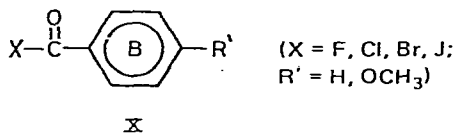
Tatsächlich wird dieser Hochfeldverschiebungseffekt der *ortho'*-Protonen verständlich, wenn angenommen wird, dass die Estercarbonylgruppe für die Variation von X = O bis Te zunehmend die Eigenschaft der Carbonylgruppe eines Arylalkylketons annimmt, was im übrigen auch durch die ^{13}C -Untersuchungen (Tab. 1 und 2; Fig. 2) und durch IR-Messungen [16] bestätigt werden konnte. Ob dieser spektroskopische Befund Rückschlüsse auf die chemischen Reaktivitäten der Selenol- und Tellurolestercarbonylgruppen gestattet, bleibt zu prüfen.

Die überraschend gute Übereinstimmung der ^1H -Verschiebungseffekte im Ring A sowohl der *O*-, *S*-, *Se*- und *Te*-Arylester Ia–Id bis IVa–IVd und IXa–IXd als auch der Diaryldichalkogenide Vb–Vd und VIb–VIId mit den als Vergleichsverbindungen dienenden 4-Halogenoluolen VIIIa–VIIIId macht auch hier die grundsätzlich ähnlichen Auswirkungen der Elemente der VI. und VII. Hauptgruppe deutlich (Tab. 3 und 4; Fig. 4).

Wie schon für die in Halogenbenzolen auftretenden ^1H -NMR-Verschiebungseffekte vermutet wurde [11], dürfte die starke Tieffeldverschiebung der *ortho*-Protonen auch bei den von uns untersuchten Verbindungsreihen I–VI und IX im wesentlichen durch die sich in der Elementgruppe O, S, Se und Te ändernde magnetische Anisotropie verursacht werden.

Ein Vergleich der durch Variation des Chalkogens X verursachten ^{13}C - und ^1H -NMR-Verschiebungseffekte in diesen Verbindungen ergibt für die Signale der direkt miteinander verbundenen *ortho*- bzw. *ortho'*-H- und C-Atome eine gleiche Verschiebungstendenz. So werden z.B. in den Verbindungen IIIa–IIIId mit der Variation von X = O bis Te, relativ zu dem *O*-Ester IIIa, die Signale der *ortho*-Protonen und -Kohlenstoffatome gemeinsam zu tiefem Feld verschoben, während die Signale der Protonen und Kohlenstoffatome in *ortho'*-Stellung eine Hochfeldverschiebung erfahren. Für die Protonen und Kohlenstoffatome in *meta*- und *meta'*-Position ist eine solche Korrelation nicht feststellbar (Fig. 2, 4).

Der in dieser Arbeit angestellte Vergleich der Effekte in Ring A der Esterreihen I–IV und IX mit den 4-Halogenoluolen VIII hat die ähnlichen Auswirkungen der Variation des Heteroatoms X (Chalkogene, Halogene) auf die ^{13}C - und ^1H -NMR-Signale ergeben. Es bleibt zu prüfen, ob sich ein entsprechender Vergleich auch für Ring B der Verbindungen I–IV und IX anstellen lässt, wenn man als Vergleichsverbindungen die Benzoylhalogenide X heranzieht.



Experimentelles

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Electrothermal Melting-Point-Apparatus.
IR-Spektren: Beckman IR 9. ^1H -NMR-Spektren (~5 proz. Lösungen in Tetra-

chlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan als inneren Standard und Locksignal): Varian EM 390. ^{13}C -NMR-Spektren (~ 10 proz. Lösungen in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als inneren Standard; 10 mm Röhrechen; Breitbandentkopplung): Varian CFT 20 Impulsspektrometer. Massenspektren (Ionisierungsenergie 70 eV; direkte Probenzufuhr; die Verdampfungstemperaturen sind in Klammern angegeben): Varian MAT 711/Spectrosystem 100 MS.-Elementaranalysen: Ausgeführt von Frau Dr. U. Faass mit einem Hewlett-Packard HP 185.

Mit Ausnahme des Selenolesters IIIc und des Tellurolesters IIId wurden alle in dieser Untersuchung verwendeten Verbindungen bereits in der Literatur beschrieben: Ia [17], Ib [18], Ic [19], Id [4], IIa [2,20], IIb [2,20,21], IIc [1,2], IIId [2,4], IIIa und IVa [3,22], IIIb und IVb [3,23], IVc und IVd [3,8], Vd und VIId [24], VIc [19], VIId [8], IXa [2,25], IXb–IXd [2]. Als Kriterien ihrer Reinheit dienten Schmelzpunkte, Elementaranalysen und spektroskopische Daten.

Die Disulfide Vb und VIb (EGA-Chemie) und das Diselenid Vc (Eastman Kodak) sind käufliche Produkte.

Die Synthese der *Se*- und *Te*-Arylester IIIc und IIId erfolgte analog zu den Verbindungen IVc und IVd [8]. Die im Folgenden angegebene Ausbeute von IIId gilt für das Rohprodukt, welches zur Bestimmung der analytischen Daten in kleiner Menge analog IVd [8] gereinigt werden musste.

4-Heptyloxyselenobenzoessäure-Se-4-pentylphenylester (IIIc)

Ausb.: 8.5 g (19% bez. auf 4-Brompentylbenzol) bei 0.1 M Ansatz. Schmp. 53°C (farblose Nadeln aus n-Hexan). Klärpunkt: 73°C [3]. IR (CCl_4): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1668 cm^{-1} . MS (90°C): m/e 446 ($^{80}\text{SeM}^+$, 1%), 418 ($M^+ - \text{CO}$, 1%), 366 ($M^+ - ^{80}\text{Se}$, <1%), 338 ($\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}$, 1%), 228 (6%), 227 (2%), 219 ($\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2$, 100%), 121 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$, 97%), 91 (37%). ^1H -NMR: aliph. H m(22 H) 0.8–1.9, Ar- CH_2 t ($J \sim 7$ Hz, 2 H) 2.61, Ar- OCH_2 t ($J \sim 6$ Hz, 2 H) 3.95, m' -H d ($J \sim 9$ Hz, 2 H) 6.85, m -H d ($J \sim 8$ Hz, 2 H) 7.13, o -H d ($J \sim 8$ Hz, 2 H) 7.40, o' -H d ($J \sim 9$ Hz, 2 H) 7.84. ^{13}C -NMR: aliph. C 14.1, 22.6, 26.0, 29.1, 31.0, 31.6, 31.8, 35.8, 68.4, m' -C 114.5, C-1 122.8, m -C 129.5, o' -C 129.7, C-1' 131.3, o -C 136.4, p -C 144.0, p' -C 163.9, CO-C 191.6. Analyse: Gef.: C, 67.05; H, 7.41. $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Se}$ (445.5) ber.: C, 67.40; H, 7.69%.

4-Heptyloxytellurobenzoessäure-Te-4-pentylphenylester (IIId)

Ausb.: 23 g (47% bez. auf eingesetztes VIId) bei 0.05 M Ansatz. Schmp. 40°C (zitronengelbe Blättchen aus n-Hexan). Klärpunkt: 42°C [3]. IR (CCl_4): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1688 cm^{-1} , 1736 cm^{-1} (Fermi-Bande [26]). MS (110°C): m/e 496 ($^{130}\text{TeM}^+$, $\sim 0.1\%$), 468 ($M^+ - \text{CO}$, 9%), 366 ($M^+ - ^{130}\text{Te}$, 1%), 338 ($\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_2$, 1%), 278 (4%), 277 (6%), 219 ($\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2$, 100%), 121 ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$, 71%), 91 (43%). ^1H -NMR: aliph. H m (22 H) 0.8–1.9, Ar- CH_2 t ($J \sim 7$ Hz, 2 H) 2.61, ArO- CH_2 t ($J \sim 6$ Hz, 2 H) 3.94, m' -H d ($J \sim 9$ Hz, 2 H) 6.82, m -H d ($J \sim 8$ Hz, 2 H) 7.06, o -H d ($J \sim 8$ Hz, 2 H) 7.60, o' -H d ($J \sim 9$ Hz, 2 H) 7.65. ^{13}C -NMR: aliph. C 14.0, 22.6, 25.9, 29.0, 31.0, 31.5, 31.7, 35.8, 68.5, C-1 110.1, m' -C 114.6, o' -C 129.5, m -C 129.8, C-1' 135.4, o -C 140.4, p -C 143.9, p' -C 163.9, CO-C 193.5. Analyse: Gef.: C, 60.62; H, 6.90. $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Te}$ (494.2) ber.: C, 60.77; H, 6.94%.

Dank

Der deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Senator für Wirtschaft Berlin, der Technischen Universität Berlin, der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, danken wir für finanzielle Unterstützung. B. Kohne dankt der Hermann-Schlosser-Stiftung, Frankfurt/Main, für ein Stipendium während der Diplomarbeit und der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, für ein Chemiefonds-Stipendium für Doktoranden.

Literatur

- 1 G. Heppke, J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 318.
- 2 K. Praefcke, J. Martens, U. Schulze, H. Simon und G. Heppke, *Chem. Z.*, 101 (1977) 450.
- 3 B. Kohne, K. Praefcke, G. Heppke und E.-J. Richter, *Isr. J. Chem.*, im Druck; B. Kohne, K. Praefcke und G. Heppke, *ibid.*, im Druck.
- 4 W. Lohner, J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, *J. Organometal. Chem.*, 154 (1978) 263.
- 5 K. Praefcke und U. Schulze, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 6 K. Beelitz und K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck und dort zusammengestellte Literatur.
- 7 J. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz, *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 62.
- 8 B. Kohne, W. Lohner, K. Praefcke, H.J. Jakobsen und B. Villadsen, *J. Organometal. Chem.*, 166 (1979) 373.
- 9 E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1976.
- 10 L.F. Johnson und W.C. Jankowski, *Carbon-13 NMR Spectra*, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1972.
- 11 H. Spiesscke und W.G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 731.
- 12 J.B. Stothers, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.
- 13 A. Forchioni, V. Galasso, K.J. Irgolic und G.C. Pappalardo, *J. Organometal. Chem.*, 135 (1977) 327.
- 14 H. Suhr, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 68 (1964) 169.
- 15 J. Martin und B.P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 2594.
- 16 B. Kohne, *Diplomarbeit*, Technische Universität Berlin (1978).
- 17 J. Guareschi, *Liebigs Ann. Chem.*, 171 (1874) 142.
- 18 R. Schiller und R. Otto, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 9 (1876) 1636.
- 19 M.F. Taboury, *Ann. Chim. (Paris)*, 15 (1908) 5.
- 20 H. Rheinboldt, F. Berti und G. Cilento, *Quimica*, 3 (1951) 140; *Chem. Abstr.*, 46 (1952) 7555d.
- 21 J. Martens und K. Praefcke, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2319.
- 22 J.P. Van Meter und B.H. Klanderma, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 22 (1973) 271.
- 23 R.M. Reynolds, C. Maze und E. Oppenheim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 36 (1976) 41.
- 24 W.S. Haller und K.J. Irgolic, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 97.
- 25 F.D. Thomas II, M. Shamma und W.C. Fernelius, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5864.
- 26 J.L. Piette und M. Renson, *Spectrochim. Acta A*, 29 (1973) 285.
- 27 K. Beelitz, G. Buchholz, J. Pickardt, K. Praefcke und D. Schneider, *Chem. Z.*, 103 (1979) 179.
- 28 J. Martens und K. Praefcke, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.