

GERALDO VICENTINI¹⁾, ERNESTO GIESBRECHT
und LUIZ R. M. PITOMBO

Über das Naphthyl-(2)-tellurjodid

Aus dem Departamento de Química der Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras der
Universität São Paulo, Brasilien

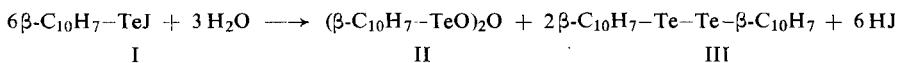
(Eingegangen am 6. August 1958)

Die Darstellung des Naphthyl-(2)-telluriodids wird beschrieben und der Beweis für seine Konstitution erbracht.

Über die Klasse der Tellurenyl-Verbindungen finden sich in der Literatur nur wenige Publikationen^{2,3)}; diese berühren das Thema der vorliegenden Arbeit jedoch nicht.

Als wir — mit dem Ziel, Naphthyl-(2)-tellurtrihalogenide zu gewinnen — das Verhalten von Di-naphthyl-(2)-ditellurid gegenüber Brom und Jod prüften, erhielten wir mit ersterem zwar das Naphthyl-(2)-tellurtribromid, mit Jod hingegen nur das Mono-halogenid als ziemlich stabile, kristalline Verbindung.

Um die Struktur dieses Halogenids aufzuklären, wurde zunächst die alkalische Hydrolyse des Naphthyl-(2)-tellurtrichlorids und -tribromids, sodann diejenige des Monojodids untersucht. Aus den ersten entsteht hierbei das Anhydrid II der Naphthyl-(2)-tellurinsäure in Übereinstimmung mit H. RHEINBOLDT und N. PETRAGNANI⁴⁾, die entsprechende Verbindungen auch bei der alkalischen Hydrolyse anderer Aryl-tellurtrihalogenide erhalten hatten. Das Monojodid liefert bei der alkalischen Hydrolyse Di-naphthyl-(2)-ditellurid (III) und das Anhydrid II der Naphthyl-(2)-tellurinsäure in solchem Verhältnis, daß die Hydrolyse in gleicher Weise wie bei den Selenenylhalogeniden^{5, 6)} nach folgender Gleichung ablaufen dürfte:



Im folgenden wurden zwei Arten von Umsetzungen untersucht, die zu Darstellungsmethoden von Telluriden führten und gleichzeitig Beweise für die Konstitution I des Naphthyl-(2)-tellurijodids lieferten.

¹⁾ Auszug aus einer unter Aufsicht des verstorbenen Professors Dr. HEINRICH RHEINBOLDT ausgeführten Doktorarbeit.

2) Wm. E. MESSER, Amer. Pat. 2257974; C. A. 36, 930 [1942], und Engl. Pat. 536514; C. A. 36, 1806 [1942].

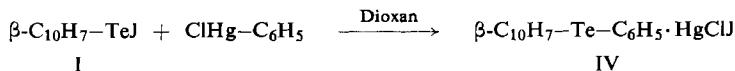
³⁾ O. Foss, Acta chem. scand., 6, 306 [1952].

4) H. RHEINBOLDT und N. PETRAGNANI in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 1160, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

O. BEHAGHEL und W. MÜLLER, ebenda **68**, 1540 [1935]; D. G. FOSTER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **53**, 405 [1934].

⁶⁾ H. RHEINBOLDT und E. GIESBRECHT, Chem. Ber. **88**, 666 [1955].

I. UMSETZUNG MIT PHENYL-QUECKSILBERCHLORID



Die mit Phenyl-quecksilberchlorid erhaltene Verbindung bildete ein gelbliches Pulver von niedrigem Schmelzpunkt. Fußend auf den Arbeiten von K. LEDERER⁷⁾ sowie E. KRAUSE und G. RENWANZ⁸⁾, möchten wir der Verbindung die Konstitution IV zuordnen. Diese Autoren hatten beobachtet, daß aromatische Telluride, mit Quecksilber(II)-halogeniden behandelt, leicht Additionsverbindungen der allgemeinen Formel $\text{Ar}_2\text{Te}\cdot\text{HgX}_2$ bilden. Die von uns erhaltene Verbindung wurde mit geschmolzenem Natriumsulfid-nonahydrat behandelt und lieferte in quantitativer Ausbeute das Phenyl-naphthyl-(2)-tellurid.

2. UMSETZUNG MIT GRIGNARD-VERBINDUNGEN

Die in der Literatur beschriebene Umsetzung von Sulfenyl- und Selenenyl-halogeniden mit Grignard-Verbindungen legte es nahe, auch das Verhalten des Naphthyl-(2)-tellurjodids gegenüber diesen Verbindungen zu prüfen; wir erhofften mit dieser Reaktion Telluride zu gewinnen und gleichzeitig einen zusätzlichen Beweis für die Struktur dieses Halogenids zu liefern. So setzten wir das Jodid mit Phenylmagnesium-

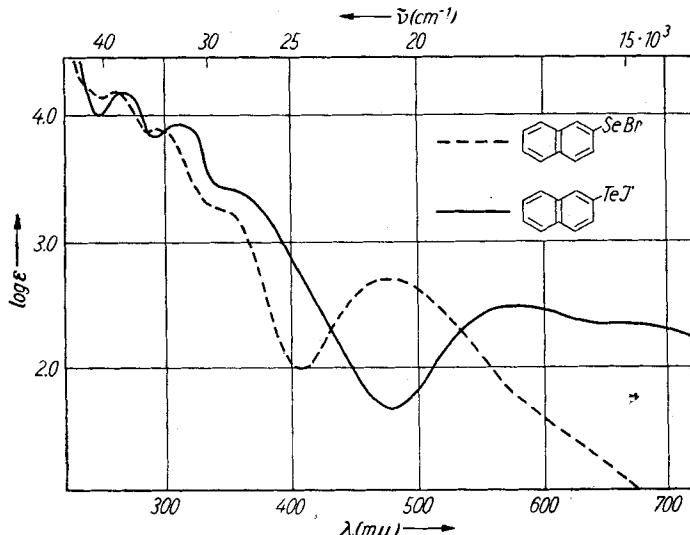
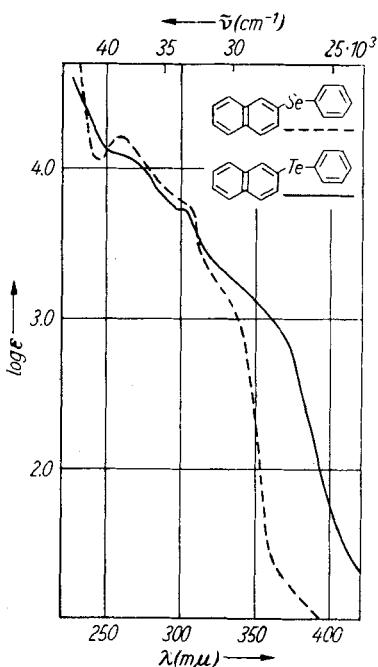


Abbildung 1. Absorptionsspektren von Naphthyl-(2)-selenenylbromid (---) und von Naphthyl-(2)-tellurjodid (I) (—) in Cyclohexan

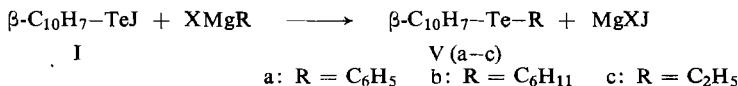
⁷⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 277 [1914]; **48**, 1422 [1915]; **49**, 334, 1071, 1615, 2532, 2663 [1916]; **50**, 238 [1917]; **52**, 1989 [1919]; **53**, 712, 1674 [1920].

⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 777 [1932].



Abbild. 2. UV-Spektren von Phenyl-naphthyl-(2)-selenid (---) und von Phenyl-naphthyl-(2)-tellurid (Va) (—) in Cyclohexan

bromid, Cyclohexylmagnesiumbromid bzw. Äthylmagnesiumbromid um und erhielten die Naphthyl-(2)-telluride V a – Vc nach



Phenyl-naphthyl-(2)-tellurid (Va) und Cyclohexyl-naphthyl-(2)-tellurid (Vb) wurden mit Hilfe der entsprechenden Dichloride identifiziert. Das Äthyl-naphthyl-(2)-tellurid (Vc) wurde erstmals hergestellt und mit Hilfe der entsprechenden Dihalogenide (Dichlorid, Dibromid und Dijodid) charakterisiert.

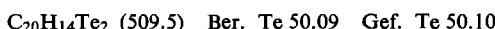
Um noch einen Beweis für die Konstitution I zu erbringen, setzten wir aus Dianaphthyl-(2)-selenid hergestelltes Naphthyl-(2)-selenenylbromid mit Phenyl-quecksilberchlorid in ähnlicher Weise um, wie unter 1. beschrieben. Das so gewonnene Phenyl-naphthyl-(2)-selenid diente zum Spektrenvergleich mit dem aus IV erhaltenen Phenyl-naphthyl-(2)-tellurid (s. Abbild. 2), ebenso das Naphthyl-(2)-selenenylbromid zum Vergleich der Absorption mit I (s. Abbild. 1).

Wir glauben damit genügend Beweise für die Konstitution I des Naphthyl-(2)-tellurjodids gegeben zu haben. Über die Ursachen der Stabilität dieser Verbindung ist nichts bekannt.

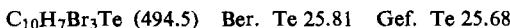
Wir danken der ROCKEFELLER FOUNDATION für eine Sachbeihilfe, welche die Ausführung dieser Arbeit erlaubt hat, Geraldo Vicentini im besonderen dem CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS für eine Studienbeihilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

a) *Di-naphthyl-(2)-ditellurid*: 36 g (0.15 Mol) geschmolzenem *Natriumsulfid-nonahydrat* wurden 3.6 g (0.01 Mol) *Naphthyl-(2)-tellurtrichlorid*⁹⁾ zugefügt, die Mischung 10 Min. bei 95–100° gehalten und mit 100 ccm Wasser behandelt. Die sich bildende feste rote Substanz wurde abfiltriert. Ausb. 2.5 g, praktisch quantitativ. Rote, glänzende Täfelchen vom Schmp. 123° (aus Petroläther (Sdp. 70–90°)); in der Kälte wenig, in der Wärme leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton; in der Kälte leicht löslich in Dioxan; wenig löslich, selbst warm, in Methanol, Äthanol und Petroläther (Sdp. 70–90°).



b) *Naphthyl-(2)-tellurtribromid*: Zu einer Suspension von 0.51 g (0.001 Mol) *Di-naphthyl-(2)-ditellurid* in 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff fügte man unter Kühlen und Rühren langsam eine Lösung von 0.48 g (0.003 Mol) *Brom* in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Gleich nach dem Einsetzen der Bromaddition löste sich das Ditellurid, und ein dunkelrotes Produkt schied sich aus, das gegen Ende der Bromaddition eine orange Farbe annahm. Das Produkt wurde abfiltriert und getrocknet. Ausb. 0.98 g, praktisch quantitativ. Orange gefarbene Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 212–215° (Zers.). In der Kälte gut löslich in Methanol, Äthanol, Aceton und Dioxan; kalt praktisch unlöslich, in der Wärme wenig löslich im Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Chloroform.



c) *Naphthyl-(2)-tellurjodid*: Zu einer Suspension von 5.1 g (0.01 Mol) *Di-naphthyl-(2)-ditellurid* in 80 ccm Benzol gab man unter Kühlen und Rühren langsam eine Lösung von 2.6 g (ungefähr 0.01 Mol) *Jod* in 80 ccm Benzol. Der am Anfang der Addition beobachteten Lösung des Ditellurids folgte die Ausscheidung des *Naphthyl-(2)-tellurjodids*. Ausb. 6.6 g (86 % d. Th.). Das Produkt wurde in Form eines blauschwarzen Pulvers erhalten. Auf der Heizplatte schmilzt es bei 130°, kristallisiert dann in kleinen Nadeln, die unter Zersetzung bei 220–222° schmelzen. Bei Temperaturen oberhalb von 130° auf die Heizplatte gebracht, schmilzt die Verbindung sofort und kristallisiert dann in Form der Nadeln, die sich bei 220 bis 222° zersetzen. Aus Eisessig umkristallisiert, bildet sie kleine blauschwarze Tafeln, die auf der Heizplatte das gleiche Verhalten zeigen wie die unreine Verbindung. In der Kälte wenig, in der Wärme besser löslich in Benzol, Cyclohexan, Aceton und Eisessig; in der Kälte teilweise löslich in Schwefelkohlenstoff und Dioxan; wenig löslich, selbst in der Wärme, in Methanol, Äthanol und Tetrachlorkohlenstoff.



d) *Alkalische Hydrolyse des Naphthyl-(2)-tellurtrichlorids und -tribromids zum Anhydrid der Naphthyl-(2)-tellurinsäure*: Naphthyl-(2)-tellurtrichlorid⁹⁾ (oder -tribromid) wurde in der Wärme in 10-proz. Natriumcarbonatlösung gelöst. Beim Abkühlen fiel ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Das in quantitativer Ausbeute erhaltene Produkt wurde auf der Heizplatte bei 230° weich. Das gleiche Produkt wurde durch Auflösen der Ausgangsverbindungen in 10-proz. Natronlauge und Ausfällen mit 10-proz. Essigsäure erhalten. Praktisch unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilösungen.



⁹⁾ H. RHEINBOLDT und G. VICENTINI, Chem. Ber. **89**, 624 [1956].

e) *Reduktion des Anhydrids der Naphthyl-(2)-tellurinsäure*: Durch Behandeln des Anhydrids der Naphthyl-(2)-tellurinsäure mit 15 Mol. geschmolzenem Natriumsulfid-nonahydrat bei 90–95° erhielt man quantitativ *Di-naphthyl-(2)-ditellurid*.

f) *Alkalische Hydrolyse des Naphthyl-(2)-tellurjodids*: 1.350 g Naphthyl-(2)-tellurjodid wurden mit 30 ccm 10-proz. Natronlauge unter Röhren 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Der gebildete rote Rückstand wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum-exsikkator getrocknet (0.602 g). Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (Sdp. 50–70°) Schmp. 123° (*Di-naphthyl-(2)-ditellurid*). Das mit der Waschflüssigkeit vereinigte Filtrat schied beim Behandeln mit 10-proz. Essigsäure eine feste weiße Substanz aus, die abfiltriert wurde und nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Vakuumexsikkator 0.331 g wog. Das Produkt enthielt kein Halogen, erweichte auf der Heizplatte bei 230° und lieferte durch Behandlung mit geschmolzenem Natriumsulfid-nonahydrat quantitativ *Di-naphthyl-(2)-ditellurid*.

g) *Phenyl-naphthyl-(2)-tellurid*: Eine Mischung aus 0.38 g (0.001 Mol) *Naphthyl-(2)-tellurjodid* und 0.31 g (0.001 Mol) *Phenyl-quecksilberchlorid* in 15 ccm Dioxan wurde 30 Min. erhitzt. Die Lösung wurde abgekühlt, in 50 ccm kaltes Wasser gegossen und gerührt. Der hierbei ausgefallene gelbe Niederschlag (Schmp. 76–78°) wurde abfiltriert, 3.6 g geschmolzenes *Natriumsulfid-nonahydrat* zugefügt und die Mischung 15 Min. bei 90–95° gehalten. Das entstandene gelbe Öl kristallisierte, als man dem Reaktionsgemisch Eis und Wasser zufügte. Ausb. 0.4 g (quantitativ); weiße Tafeln vom Schmp. 49–50° (aus Methanol und Wasser) (Lit.⁹⁾: Schmp. 49–50°.

h) *Phenyl-naphthyl-(2)-tellurdichlorid*: *Phenylmagnesiumbromid* wurde aus 0.9 g (0.005 Mol und kleiner Überschub) Brombenzol und 0.2 g Magnesium in 15 ccm wasserfreiem Äther bereitet. Der vom nicht umgesetzten Magnesium befreiten äther. Lösung setzte man unter Schütteln langsam 1.9 g (0.005 Mol) *Naphthyl-(2)-tellurjodid* zu. Das Jodid löste sich sofort und die Lösung blieb bis zur Beendigung der Reaktion schwach gelb. Nun wurden 30 ccm 1.5-proz. Salzsäure zugefügt, die äther. Schicht dekantiert und die währ. Phase mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter Kühlung bis zur Entfärbung der Masse mit Sulfurylchlorid behandelt. Mit Petroläther (Sdp. 50–70°) fielen 1.6 g (80% d. Th.) weiße feste Substanz aus. Weiße glänzende Tafeln vom Schmp. 171.5–172.5° (aus Benzol und Petroläther (Sdp. 50–70°)) (Lit.⁹⁾: Schmp. 171.5–172.5°.

i) *Cyclohexyl-naphthyl-(2)-tellurid*: *Cyclohexylmagnesiumbromid* wurde aus 4.2 g (0.026 Mol) Cyclohexylbromid und 0.7 g Magnesium in 25 ccm wasserfreiem Äther dargestellt. Der von nicht umgesetztem Magnesium befreiten äther. Lösung setzte man unter Röhren langsam 5 g (0.013 Mol) *Naphthyl-(2)-tellurjodid* zu. Das Jodid löste sich sofort, und die Lösung blieb schwach gelb. Die Zugabe des Jodids wurde unterbrochen, als die Lösung rot zu werden begann. Die Lösung wurde dann unter Kühlung mit 30 ccm gesätt. Ammoniumchloridlösung behandelt, die äther. Schicht dekantiert und die währ. Phase mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Ätherlösung hinterließ das *Tellurid* als gelbliche Flüssigkeit vom Sdp. 0.024 190° (Lit.¹⁰⁾: Sdp. 0.024 190°. Ausb. 4 g (91% d. Th.). Das Produkt wurde dann teilweise in das Dichlorid verwandelt. Schmp. 140–141° (aus Benzol und Petroläther (Sdp. 50–70°)) (Lit.¹⁰⁾: Schmp. 140–141°.

j) *Äthyl-naphthyl-(2)-tellurid*: *Äthylmagnesiumbromid* wurde aus 2.9 g (0.026 Mol) Äthylbromid und 0.7 g Magnesium in 25 ccm wasserfreiem Äther dargestellt. Der von wenig nicht umgesetztem Magnesium befreiten äther. Lösung fügte man unter Röhren langsam 7.6 g

¹⁰⁾ G. VICENTINI, Chem. Ber. 91, 801 [1958].

(0.02 Mol) *Naphthyl-(2)-tellurjodid* zu. Das Jodid löste sich sofort, und die Lösung blieb schwach gelb. Die äther. Lösung wurde unter Kühlung mit 30 ccm gesätt. Ammoniumchloridlösung behandelt, die äther. Schicht dekantiert und die wässr. Phase mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterließen nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat das *Tellurid* als gelbliche Flüssigkeit vom Sdp. 0.03 143°. Ausb. 4.3 g (75.4% d. Th.). Das Tellurid ist gut löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; in der Kälte teilweise löslich, in der Wärme gut löslich in Methanol und Äthanol.

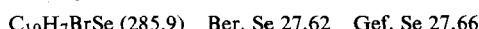


k) *Äthyl-naphthyl-(2)-tellur-dihalogenide*: Diese Verbindungen wurden aus den Telluriden durch Behandeln mit Sulfurylchlorid, Brom oder Jod in Petroläther dargestellt (s. Tab. unten). Ausb. quantitativ. Alle sind in der Kälte gut löslich in Chloroform, Benzol, Dioxan und Aceton; in der Kälte wenig löslich in Petroläther, Methanol oder Äthanol.

l) *Naphthyl-(2)-selenocyanat* wurde nach J. LOEVENICH, H. FREMDLING und M. FÖHR¹¹⁾ dargestellt mit dem Unterschied, daß das unreine Produkt mit Petroläther extrahiert wurde. Ausb. 45.6% d. Th. Das Produkt wurde mehrmals aus Petroläther (Sdp. 50–70°) umkristallisiert (Aktivkohle). Schmp. 61.5–62.5° (Lit.¹¹⁾: 68°).

m) *Di-naphthyl-(2)-diselenid* wurde nach der allgemeinen Methode von H. RHEINBOLDT und E. GIESBRECHT⁶⁾ durch Umsetzung von *Naphthyl-(2)-selenocyanat* mit Kaliumhyd:oxyd hergestellt. Ausb. 80% d. Th. Goldgelbe Schuppen (aus Aceton). Schmp. 139.5–140.5° (Lit.: 126–127°¹¹⁾; 138.5–139.5°¹²⁾).

n) *Naphthyl-(2)-selenenylbromid*: Der Suspension von 8.24 g (0.02 Mol) *Di-naphthyl-(2)-diselenid* in 200 ccm Chloroform setzte man 1.2 ccm *Brom* zu. Die Lösung wurde sofort dunkelrot. Ein kleiner Niederschlag wurde abfiltriert und die Lösung i. Vak., geschützt vor Feuchtigkeit, eingedampft. Ausb. 9 g (78.6% d. Th.); dunkelrote Schuppen vom Schmp. 83.5–84.5° (aus Petroläther (Sdp. 30–50°)). In der Kälte leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan.



o) *Phenyl-naphthyl-(2)-selenid*: Man verfuhr in ähnlicher Weise wie bei g), nur war die Reaktionszeit 60 Min. Ausb. 90% d. Th. Aus Methanol und Wasser glänzende gelbe Tafeln,

Eigenschaften der hergestellten Äthyl-naphthyl-(2)-tellur-dihalogenide

Äthyl-naphthyl-(2)-tellur-	Schmp. bzw. Zers.-P.	Aussehen	Summen- formel	Mol.- Gew.	Analysen Te Ber.	Analysen Te Gef.
-dichlorid	138–139°	Farblose Tafeln (aus Benzol und Petroläther (Sdp. 50–70°))	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{Te}$	354.7	35.97	35.84
-dibromid	141–142°	Goldene Tafeln (aus Benzol und Petroläther (Sdp. 50–70°))	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{Te}$	443.7	28.76	28.68
-dijodid *)	102° (Zers.)	Bräunliche Nadeln (wurde nicht umkristallisiert)	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{J}_2\text{Te}$	537.7	23.73	23.93

*) Das Dijodid ist dimorph, es bildete auch Rhomboeder, die sich bei 131° zersetzen.

¹¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2856 [1929].

¹²⁾ H. RHEINBOLDT und M. A. CECCHINI in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 1095, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

die bei 45–46° schmolzen, dann in Nadelform kristallisierten und bei 54° schmolzen. B. GREENBERG, E. S. GOULD und WM. BURLANT¹⁾ geben Sdp.₁ 142–147° an. In der Kälte gut löslich in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Dioxan; in der Kälte teilweise löslich in Methanol und Äthanol.



p) *Aufnahme der Spektren:* Die Spektren der Abbild. 1 und 2 wurden in Cyclohexan gemessen. Für die Messungen im UV-Bereich dienten 4×10^{-5} molare Lösungen, für die Messungen im sichtbaren Bereich 1×10^{-3} molare Lösungen. Es wurden Quarzküvetten von 1 cm Dicke und ein BECKMAN-Spektrophotometer Modell DU verwendet.

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. **78**, 4028 [1956].

FRITZ KRÖHNKE und KARLFRIED DICKORÉ^{*)}

**Reaktionen cyclischer Oxonium-Ionen
mit nucleophilen Partnern¹⁾**

Aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

(Eingegangen am 6. September 1958)

Es werden Flavylium-, Xanthylium- und 2,6-Diphenyl-pyryliumkationen mit CH-aciden Verbindungen umgesetzt. Die Konstitution der entstehenden Produkte wird erörtert. Sie haben kaum salzartigen Charakter und lassen sich zu farbigen Dehydrobasen dehydrieren.

Flavylium-perchlorat (I) bildet in alkalisch-alkoholischer Lösung vor allem Flavenuyl-(4)-äthyläther (III a)²⁾; mit primären und sekundären Aminen erhält man analog gebaute Verbindungen, so mit Piperidin die Base III b³⁾. Diese Reaktionen sind charakteristisch für cyclische Kationen, in denen das Heteroatom durch eine Doppelbindung mit einem nachbarständigen Kohlenstoffatom verknüpft ist, wenn man sie innerhalb eines bestimmten $p\text{H}$ -Bereiches reagieren lässt: es kommt hier das Oxonium-⁴⁾ Carbonium-Ion II zur Wirkung.

^{*)} Dissertat. K. DICKORÉ, Univ. Gießen 1958.

¹⁾ Zugleich VII. Mitteil. „Über Pseudobasen“; VI. Mitteil.: F. KRÖHNKE und I. VOGT, Chem. Ber. **90**, 2227 [1957].

²⁾ D. W. HILL und R. R. MELHUISH, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1163.

³⁾ R. L. SHRINER, Flavylium Salts, Reactions with Amines, „The Roger Adams Symposium 1954“, John Wiley & Sons, New York 1955, S. 109, 121.

⁴⁾ Eine eingebürgerte Bezeichnung für das dem „Imoniumion“ $\text{N}^{\oplus}=\text{C}\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ entsprechende Ion der Sauerstoffreihe scheint es noch nicht zu geben. — Außer den beiden in II aufgeführten gibt es noch sechs weitere Carbonium-Grenzstrukturen.