

NICOLA PETRAGNANI

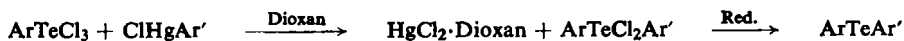
Organische Tellurverbindungen, V¹⁾

Notiz über die Synthese asymm. Diaryltelluride durch Spaltung von Diarylditelluriden mit Grignard- Verbindungen

Aus dem Departamento de Química da Faculdade de Filosofia,
Ciencias e Letras da Universidade de São Paulo, Brasilien

(Eingegangen am 7. Juli 1962)

Unter den wenigen Darstellungsmethoden für unsymmetrische Telluride ist die meist angewandte ohne Zweifel die Reaktion von Aryltellurtrichloriden mit Arylquecksilberchlorid in Dioxan mit nachfolgender Reduktion nach H. RHEINOLDT und G. VICENTINI²⁾. Diese Methode wurde auch zur Darstellung aromatisch-aliphatischer Telluride verwendet³⁾.



Die Spaltung von Disulfiden und Diseleniden mit aromatischen und aliphatischen Grignard-Verbindungen wurde von H. WUYTS⁴⁾ bzw. von W. CAMPBELL und J. D. MCCULLOUGH⁵⁾ untersucht und als Methode zur Darstellung unsymm. Sulfide und Selenide verwendet. Neben diesen Produkten bilden sich auch die Magnesiumderivate von Schwefel und Selen, durch deren Hydrolyse Thiophenol bzw. Selenophenol entsteht:



Bei der analogen Reaktion mit Diarylditelluriden (Y = Te) erhielten wir mit einem 3–5-fachen Überschuß an Grignard-Verbindung das unsymm. Tellurid in quantitativer Ausbeute (bezogen auf das eingesetzte Ditellurid)*). Der Verlauf dieser Reaktionen kann durch das Verschwinden der intensiven Färbung des Ditellurids verfolgt werden.

Das Magnesiumderivat des Tellurs, welches sich nach Gl. (1) neben dem unsymm. Tellurid durch Zugabe von Petroläther zum Reaktionsgemisch als pastöse Masse ausscheidet, ist äußerst unbeständig und zerfällt bei Berührung mit Luft und Feuchtigkeit rasch in elementares Tellur und Tellurhydrid. Versuche, dieses Produkt durch Umsetzung mit Äthyl- und Benzylhalogeniden in gemischte aliphatisch-aromatische Telluride umzuwandeln, blieben erfolglos, während die entsprechenden Reaktionen mit Magnesiumderivaten des Schwefels und des Selen zu den aliphatisch-aromatischen Sulfiden⁶⁾ bzw. Seleniden⁷⁾ führen.

Auch die Versuche, nach Gl. (1) (Y = Te) aliphatisch-aromatische Telluride zu gewinnen, blieben erfolglos, wohl infolge der geringeren Reaktivität der Diarylditelluride gegenüber den aliphatischen Grignard-Verbindungen.

*1) WUYTS verwendete auch einen großen Überschuß der Grignard-Verbindung.

1) IV. Mittell.: M. DE MOURA CAMPOS und N. PETRAGNANI, Tetrahedron [London] 18, 527 [1962].

2) Chem. Ber. 89, 624 [1956].

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

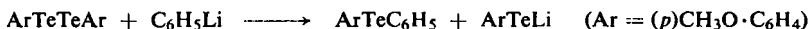
4) Bull. Soc. chim. France [3] 35, 166 [1906].

5) J. Amer. chem. Soc. 67, 1965 [1945].

6) F. TABOURY, Bull. Soc. chim. France [3] 31, 1183 [1904].

7) F. TABOURY, Bull. Soc. chim. France [3] 35, 668 [1906].

Phenyllithium reagiert mit dem Ditellurid leichter als die entsprechende Grignard-Verbindung, da ein kleinerer Überschuß (2 : 1) genügt, um das Tellurderivat zu spalten:



Das gewünschte Tellurid konnten wir jedoch nicht isolieren, da sich wahrscheinlich ein Gemisch symmetrischer und unsymmetrischer Telluride gebildet hatte.

Mit Diphenyldisulfid und Diphenyldiselenid reagiert Phenyllithium unter Bildung von Diphenylsulfid und Diphenylselenid⁸⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Phenyl-[p-methoxy-phenyl]-tellurid: Einer Lösung von *Phenylmagnesiumbromid* (aus 0.84 g, entspr. 0.035 Mol, Magnesium und 5.5 g, entspr. 0.035 Mol, Brombenzol in 15 ccm absol. Äther) läßt man unter Eiskühlung und Rühren in Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 4.7 g (0.01 Mol) *Bis-[p-methoxy-phenyl]-ditellurid* in 100 ccm absol. Äther zutropfen. Die farblose Lösung versetzt man mit ca. 250 ccm Petroläther (30–50°), wodurch sich ein pastenartiger Niederschlag bildet. Nach 2stdg. Aufbewahren unter Stickstoff wird abgesaugt, evtl. dekantiert und filtriert, und das Filtrat mit wäßr. Ammoniumchloridlösung versetzt. Die organische Schicht wird dann mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl kristallisiert nach Zugabe von Methanol. Ausb. 3.1 g (quantitativ). Farblose Nadeln (aus Methanol), Schmp. 60.5–61.5°²⁾.

Die durch Zugabe von Petroläther entstandene sirupöse Masse zerfällt an der Luft sofort zu elementarem Tellur und Tellurhydrid. Dieses Beiprodukt reagierte nicht mit Äthyljodid, während es mit Benzylchlorid ein nicht rein erhältliches Produkt ergab.

[p-Äthoxy-phenyl]-naphthyl-(1)-tellurid: Wie im vorhergehenden Versuch erhält man durch Zugabe einer Lösung von 5.0 g (0.01 Mol) *Bis-[p-äthoxy-phenyl]-ditellurid* in 100 ccm wasserfreiem Benzol zu einer *Naphthyl-(1)-magnesiumbromid*-Lösung (aus 1.2 g, 0.05 Mol, Magnesium und 10.4 g, 0.05 Mol, 1-Brom-naphthalin in 30 ccm absol. Äther) das rohe Tellurid als orangefarbenes Öl. Nach Behandeln der Lösung dieses Öls in Tetrachlorkohlenstoff mit der ber. Menge Sulfurylchlorid und Zugabe von Petroläther fällt das *Dichlorid* kristallin aus. Ausb. 4.5 g (quantitativ). Farblose Nadeln (aus Eisessig oder Benzol/Petroläther, 50–70°). Schmp. 193–194°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{OTe}$ (446.7) Ber. Te 28.56 Gef. Te 28.54

0.9 g (0.002 Mol) des *Dichlorids* werden mit 7.2 g (0.03 Mol) kristallwasserhaltigem Natriumsulfid 10–15 Min. auf 95–100° erhitzt. Das Tellurid scheidet sich als Öl aus und kristallisiert nach Behandeln des Gemisches mit kaltem Wasser. Ausb. 0.75 g (quantitativ). Farblose Nadeln (aus Methanol). Schmp. 65–66°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{OTe}$ (375.8) Ber. Te 33.95 Gef. Te 33.92

Phenyl-[p-phenoxy-phenyl]-tellurid: Wenn man von 5.0 g (0.01 Mol) *Bis-[p-phenoxy-phenyl]-tellurid* und *Phenylmagnesiumbromid* (aus 1.2 g, 0.05 Mol, Magnesium und 8.5 g, 0.05 Mol, Brombenzol) ausgeht und analog verfährt, entsteht das ölige Tellurid⁴⁾, das durch Behandeln mit Sulfurylchlorid in das entsprechende krist. *Dichlorid* umgewandelt wird. Ausb. 4.5 g (quantitativ). Farblose Plättchen (aus Chloroform/Petroläther (50–70°)). Schmp. 128.5 bis 129.5°²⁾.

⁸⁾ A. SCHONBERG, A. STEPHESON, K. KALTSCHMITT, E. PETERSON und H. SCHULTEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 241 [1933].