

NICOLA PETRAGNANI und MARCELLO DE MOURA CAMPOS

Organische Tellurverbindungen, VI¹⁾

Umsetzung von elementarem Tellur mit Phenylmagnesiumbromid und Phenyllithium

Aus dem Departamento de Engenharia Quimica, Escola Politecnica da Universidade de São Paulo, Brasilien

(Eingegangen am 7. Juli 1962)

Bei der Reaktion von elementarem Tellur mit Phenylmagnesiumbromid oder Phenyllithium entsteht ein Gemisch von Diphenyltellurid und Diphenylditellurid. Der wahrscheinliche Mechanismus dieser Reaktionen wird besprochen.

Nach H. WUYTS²⁾ und F. TABOURY³⁾ entstehen bei der Reaktion von Schwefel und Selen mit Grignard-Verbindungen Sulfid, Disulfid und Thiophenol bzw. Selenid, Diselenid und Selenophenol:



Die gleiche Reaktionsfolge gilt auch für Selen.

Bei der analogen Reaktion mit Tellur gelangten M. GIUA und F. CHERCHI⁴⁾ nicht zu einheitlichen Ergebnissen.

Später stellten M. BOWDEN und E. A. BRAUDE⁵⁾ Äthylphenyltellurid dar, indem sie das entspr. Gl. (1) erhaltene Reaktionsprodukt aus freiem Tellur und Phenylmagnesiumbromid mit Äthyljodid behandelten:



In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir die Umsetzung von elementarem Tellur mit Phenylmagnesiumbromid erneut und fanden, daß man für die Umsetzungen Tellur verwenden muß, das durch Reduktion von telluriger Säure nach einer besonderen Arbeitsweise zu erhalten ist.

Dieses amorphe Tellur liefert, mit Phenylmagnesiumbromid in siedendem Äther in äquimolaren Mengen umgesetzt, ein Gemisch von Ditellurid und Tellurid in verschiedenen Verhältnissen. Durch Behandlung mit Sulfurylchlorid konnte das Gemisch

1) V. Mitteil.: N. PETRAGNANI, Chem. Ber. 96, 247 [1963], vorstehend.

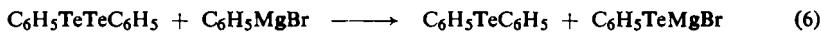
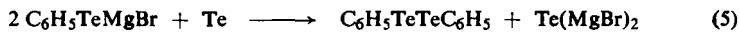
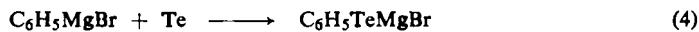
2) Bull. Soc. chim. France [4] 5, 405 [1909].

3) Ann. Chim. Physique [8] 15, 5 [1908], C. 1908 II, 1349.

4) Gazz. chim. ital. 50, 362 [1920].

5) J. chem. Soc. [London] 1952, 1076.

in Phenyltellurtrichlorid⁶⁾ und Diphenyltellurdichlorid⁷⁾ zerlegt werden. Wir nehmen folgende Reaktionsstufen*) für die Bildung von Diphenylditellurid und Diphenyltellurid an:

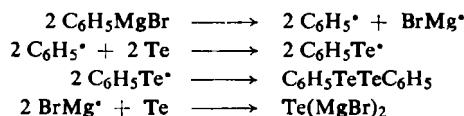


Das nach (4) entstehende labile Brommagnesiumtellurphenolat bildet mit überschüss. Tellur sofort Ditellurid. Dieses wird schließlich durch Phenylmagnesiumbromid in Diphenyltellurid umgewandelt. Bei der letzten Reaktion (6) hatten wir schon zuvor festgestellt, daß sie nur mit einem Überschuß an Grignard-Verbindung gelingt¹⁾. Diese Beobachtung und die hier beschriebenen experimentellen Ergebnisse lassen vermuten, daß das in Schritt (6) gebildete Brommagnesiumtellurphenolat in der Reaktion (5) aufgebraucht wird.

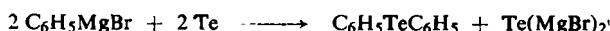
Die Abwesenheit des Brommagnesiumtellurphenolats wurde folgendermaßen bewiesen: 1) bei Behandlung des Reaktionsgemisches mit Bleiacetat wird ausschließlich Bleitellurid gebildet; 2) mit Äthyljodid bildet sich kein Phenyläthyltellurid. Auf Grund dieser Beobachtungen nehmen wir an, daß unsere Reaktion, vielleicht infolge des verschiedenen Zustands des Tellurs, anders verläuft wie diejenige von BOWDEN und BRAUDE⁵⁾.

Es kann auch ein radikalischer Mechanismus in Betracht gezogen werden, da Grignard-Verbindungen homolytisch gespalten werden können und anderseits nach W. A. WATERS⁸⁾ freie Radikale von Diazoverbindungen elementares Tellur angreifen und organische Verbindungen damit bilden. Einen anderen Hinweis hierfür gab W. V. FARRAR⁹⁾, wonach Ditelluride in Lösung in freie Radikale dissoziieren.

Wir nehmen deshalb folgenden Mechanismus an:



Die Summe der Gleichungen (7) und (8) stellt die direkte Bildung von Tellurid dar:



*) Durch einen analogen Mechanismus erklärten wir vorher⁷⁾ den Ablauf der Reaktion von K. LEDERER für „Tellurdihalide“ und Grignard-Verbindungen.

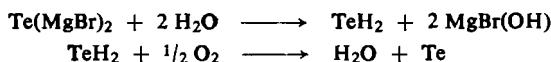
⁶⁾ H. RHEINBOLDT, Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 1156, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

⁷⁾ H. RHEINBOLDT und N. PETRAGNANI, Chem. Ber. 89, 1270 [1956].

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1938, 1077.

⁹⁾ Reseach 4, 177 [1951].

Das als anorganisches Tellur vorhandene Tellur kann durch Behandlung des Reaktionsgemisches mit Wasser unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs zurückgewonnen werden:



Die Reaktion von elementarem Tellur mit Phenyllithium verläuft analog unter mildereren Bedingungen und ergibt höhere Ausbeuten an organischen Tellurderivaten. In diesem Fall wurde das anorganische Tellur abfiltriert, hydrolysiert und zu freiem Tellur oxydiert.

Für diese Reaktion kann ein ähnlicher Mechanismus, wie oben angegeben, formuliert werden.

Die Autoren sind dem CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS, Rio de Janeiro, und der ROCKEFELLER FOUNDATION, New York, zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Darstellung von amorphem Tellur: Käufliches Tellur wird in konz. Salpetersäure gelöst. Nach Zugabe von konz. Salzsäure wird zur Trockene eingedampft und diese Operation bis zur vollkommenen Entfernung der Salpetersäure mehrmals wiederholt.

Zu der erhaltenen salzauren Lösung wird unter Eiskühlung und kräftigem Rühren eine wäßr. Hydrazinsulfatlösung gegeben. Das Tellur fällt feinverteilt langsam aus, wird abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen und schließlich i. Vak. über P_2O_5 getrocknet.

Reaktion zwischen amorphem Tellur und Phenylmagnesiumbromid: Zu dem aus 2.9 g (0.12 Mol) Magnesium und 18.8 g (0.12 Mol) Brombenzol in 80 ccm wasserfreiem Äther erhaltenen Phenylmagnesiumbromid wurden portionsweise 12.7 g (0.1 Mol) amorphes Tellur unter Stickstoffatmosphäre und mechanischem Rühren gegeben.

Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß war das Tellur vollständig gelöst, und es hatte sich ein helles festes Produkt in der jetzt roten Lösung abgeschieden. In diesem Stadium wurde folgendermaßen verfahren:

1. Nach Zugabe von 200 ccm Benzol und 100 ccm wäßr. Ammoniumchloridlösung unter Eiskühlung schied sich elementares Tellur aus (5.2 g, 41%). Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung wurde eingedampft und der rote ölige Rückstand in Benzol gelöst. Nach Zusatz der ber. Menge Sulfurylchlorid fielen mit Petroläther ($30-50^\circ$) 18.3 g eines hellen krist. Niederschlags aus. Von diesem digerierte man die Hälfte mit Äthanol und die andere Hälfte mit Benzol. Der Rückstand des Äthanolextraktes (Dichlorid) wog 6.4 g (36% d. Th.), der des Benzolextraktes (Trichlorid) 1.9 g (12% d. Th.). Die erste Verbindung, *Diphenyltellurdichlorid*, kam aus Benzol/Petroläther in farblosen Nadeln, Schmp. $162-163^\circ$ ⁷), die zweite, *Phenyltellurtrichlorid*, aus Benzol in farblosen Plättchen, Schmp. $215-218^\circ$ (Zers.)⁹.

2. Das Reaktionsgemisch wurde mit 100 ccm einer wäßrigen, 40 g Bleiacetat und 10 ccm Eisessig enthaltenden Lösung zersetzt, der schwarze kristalline, glänzende Niederschlag abfiltriert und mit Äther gewaschen (12.0 g). Er löste sich in Königswasser und gab die Reaktionen des Tellurs und Bleis. Nach demselben Verfahren wie unter 1. erhielten wir aus der organ. Lösung 7.6 g *Dichlorid* (entspr. 21% d. Th.) und 12.4 g *Trichlorid* (entspr. 40% d. Th.).

3. Dem Reaktionsgemisch ließ man 18.8 g (0.12 Mol) Äthyljodid in 50 ccm Äther zutropfen, erhitzte es 1 Stde. unter Rückfluß, behandelte es mit wäßr. Ammoniumchloridlösung und verfuhr wie in Vers. 1. Es war jedoch nicht möglich, Äthylphenyltellurdichlorid aus dem Gemisch zu isolieren.

Auf gleiche Weise wurde die Reaktion mit *p*-Methoxyphenylmagnesiumbromid ausgeführt, doch auch hier konnte weder Äthyl-[*p*-methoxy-phenyl]-tellurid¹⁰⁾ noch das entsprechende Dichlorid¹⁰⁾ isoliert werden.

Reaktion zwischen amorphem Tellur und Phenyllithium

1. Einer Suspension von 5.1 g (0.04 Mol) amorphem Tellur in 40 ccm absol. Äther ließ man unter Argon-Atmosphäre 36 ccm (0.048 Mol) äther. 1.34 m Phenyllithium*) zutropfen. Das Tellur löste sich unter Wärmeentwicklung, und es blieb eine Suspension eines hellen amorphen Produkts in rötlicher Lösung. Nach 1 stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurden 100 ccm Benzol und danach ca. 50 ccm Wasser zugesetzt. Dabei löste sich das helle Produkt auf, und es schied sich elementares Tellur aus, das nach Abfiltrieren 1.4 g wog (27.5% der Ausgangsmenge). Die Benzolschicht, wie im vorherigen Versuch behandelt, ergab 1.85 g *Diphenyltellurdichlorid* (Ausb. 13%), Schmp. 159–160°, und 6.35 g *Phenyltellurtrichlorid* (Ausb. 51%), Schmp. 215–218° (Zers.).

2. Es wurde wie in Versuch 1. verfahren, jedoch das Reaktionsgemisch vor Zugabe des Wassers abfiltriert. Beim Digerieren des Rückstandes mit Wasser entstand freies Tellur. Gleichzeitig reagierte die Lösung stark alkalisch und enthielt Lithiumionen. Die organische Lösung veränderte sich beim Versetzen mit Wasser nicht, sie wurde wie in 1. weiterbehandelt und zeigte dieselben Ergebnisse.

*) Dosiert durch Titration des wäsr. Extraktes mit Salzsäure.

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