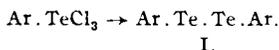


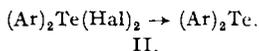
175. Ludwig Reichel und Ernst Kirschbaum: Über die Einwirkung von Natriumsulfid auf Aryl-tellurhalogenide. Organometallverbindungen, II. Mitteilung *).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe u. d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforsch., Dresden.]
(Eingegangen am 14. September 1943.)

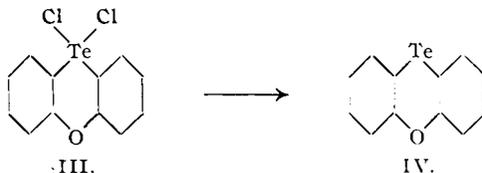
Nach E. Rohrbaech¹⁾ gehen durch Einwirkung von farblosem oder gelbem Schwefelammonium auf Diaryltellurdihalogenide Tellur-Schwefelverbindungen hervor. Uns interessierte das Verhalten von Natriumsulfid, und wir ließen bei unseren Untersuchungen 15 Mol. Na₂S + 9H₂O auf 1 Mol. verschiedener Aryl-tellurhalogenide bei 95—100° einwirken. Dabei zeigte sich, daß unter diesen Bedingungen Monoaryl-tellurtrihalogenide, wie *p*-Anisyl-tellurtrichlorid, *p*-Phenetyl-tellurtrichlorid, [*p*-Phenoxyphenyl]-tellurtrichlorid, in Diarylditelluride (I) übergehen:



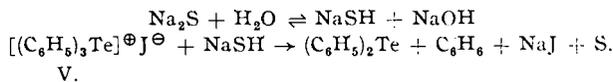
Aus Diaryl-tellurdihalogeniden, wie Diphenyl-tellurdibromid, [Di-*p*-anisyl]-tellurdichlorid, [Di-*p*-tolyl]-tellurdibromid, werden Diaryltelluride (II) gebildet:



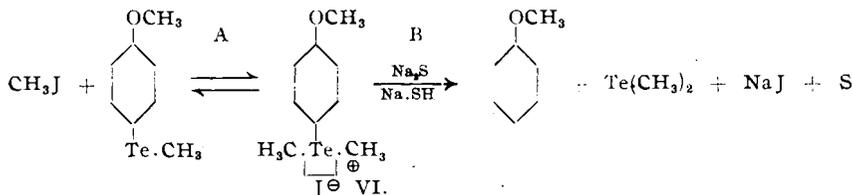
10.10-Dichlor-phenoxtellurin (III) wird in Phenoxtellurin (IV) übergeführt:



Alle angeführten Halogenide werden durch Natriumsulfid quantitativ zu den Ditelluriden bzw. Telluriden reduziert. Bei Telluroniumverbindungen verlaufen die Reaktionen unter Molekülsplaltungen. So gibt Triphenyl-telluroniumjodid (V) Diphenyltellurid und Benzol. Die sich dabei abspielende Reaktion soll durch folgendes Formelschema wiedergegeben werden:



Bei der Umsetzung mit Anisyl-dimethyl-telluroniumjodid (VI) haben wir Anisylmethyltellurid, Anisol und Dimethyltellurid als Reaktionsprodukte festgestellt. Es müssen deshalb die folgenden Reaktionen vor sich gehen:



*) I. Mittell.: A. 523, 211 [1936 .

1) A. 315, 13 [1901].

Die Reaktion in Richtung A ist auf einen reversiblen Zerfall zurückzuführen. Solche Dissoziationen sind übrigens bei Selenonium-²⁾ und Sulfoniumverbindungen³⁾ bekannte Erscheinungen. Bei der Reaktion in Richtung B erfolgt unter der Einwirkung von Natriumsulfid die Ablösung des elektroaffineren Substituenten Anisyl als Anion (mit Elektronen-Paar) vom Telluratom, und es kommt im weiteren Reaktionsverlauf zur Bildung von Anisol und Tellurdimethyl.

Die beiden letzten Beispiele zeigen, daß Natriumsulfid ein geeignetes Reagens darstellt, um die Elektronenbindungszustände der Substituenten am Telluratom zu untersuchen. Die Bearbeitung dieser Reaktion dürfte somit als wichtige Aufgabe erscheinen, um so ganz allgemein bei den Organometallverbindungen weitere Gesetzmäßigkeiten festzulegen.

Beschreibung der Versuche.

Reduktion von Monoaryl-tellurtrihalogeniden.

1) 3.4 g *p*-Anisyl-tellurtrichlorid⁴⁾ werden in 36 g Na₂S + 9H₂O bei 95—100° eingerührt und bei dieser Temperatur 10 Min. am Rückflußkühler erhitzt. Nun wird mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, der Äther im Vak. verdampft und der Rückstand aus Petroläther (Sdp. 30—40°) umkrystallisiert: Di-*p*-anisyl-ditellurid²⁾ vom Schmp. 60°. Mischschmelzpunkt ohne Erniedrigung. Ausb. quantitativ.

2) Ansatz nach 1) mit 3.5 g *p*-Phenetyl-tellurtrichlorid⁵⁾. Rückstand aus Petroläther (Sdp. 80—100°) umkrystallisiert. Di-*p*-phenetyl-ditellurid⁵⁾ vom Schmp. 109°. Mischschmelzpunkt ohne Erniedrigung. Ausb. quantitativ.

3) Ansatz nach 1) mit 4.0 g [*p*-Phenoxy-phenyl]-tellurtrichlorid⁶⁾. Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Bis-*[p*-phenoxy-phenyl]-ditellurid⁶⁾ vom Schmp. 88°. Mischschmp. ohne Erniedrigung. Ausb. quantitativ.

Reduktion von Diaryl-tellurdihalogeniden.

4) Ansätze nach 1) mit 4.4 g Diphenyl-telluridibromid⁷⁾. a) Nach Verdampfen des Äthers wird der Rückstand im Vak. destilliert. Diphenyl-tellurid⁸⁾ vom Sdp.₁₆ 182—183°.

C₁₂H₁₀Te (281.7). Ber. C 51.15, H 3.55. Gef. C 51.74, H 3.72.

b) Die getrocknete, äther. Lösung wird mit Brom versetzt. Dibromid vom Schmp. 204°. Mischschmp. ohne Erniedrigung. Ausb. quantitativ.

²⁾ Journ. chem. Soc. London **1928**, 2293.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **1927**, 1803.

⁴⁾ G. F. Morgan u. R. E. Kellett, Journ. chem. Soc. London **1926**, 1080; L. Reichel u. E. Kirschbaum, A. **523**, 218 [1936].

⁵⁾ G. F. Morgan u. H. D. K. Drew, Journ. chem. Soc. London **127**, 2307 [1925]; L. Reichel u. E. Kirschbaum, a. a. O.

⁶⁾ H. D. K. Drew, Journ. chem. Soc. London **1926**, 223.

⁷⁾ F. Krafft u. R. E. Lyons, B. **27**, 1769 [1894]; K. Lederer, Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 611 [1910].

⁸⁾ F. Krafft u. R. E. Lyons, a. a. O.; K. Lederer, B. **48**, 1345 [1915].

5) Ansätze nach 1) mit 4.7 g Di-*p*-tolyl-tellurdibromid⁹⁾. a) Nach Verdampfen des Äthers wird der Rückstand im Vak. destilliert. Di-*p*-tolyl-tellurid¹⁰⁾ vom Sdp.₁₆ 210°. Nach der Destillation wird das krystallin erstarrte Produkt aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Weiße Prismen vom Schmp. 70°.

b) Die getrocknete, äther. Lösung wird mit Brom versetzt. Dibromid vom Schmp. 201°. Mischschmp. ohne Erniedrigung. Ausb. quantitativ.

6) Ansatz nach 1) mit 3.7 g 10.10-Dichlor-phenoxtellurin⁶⁾. Nach Verdampfen des Äthers wird der Rückstand aus Petroläther umgelöst: Phenoxtellurin⁶⁾ vom Schmp. 79°. Mischschmp. ohne Erniedrigung. Ausb. quantitativ.

Reduktion von Aryl-telluroniumverbindungen.

7) 2.5 g Triphenyl-telluroniumjodid¹¹⁾ und 18 g Na₂S + 9H₂O. Das Reaktionsgut wird mit Wasser versetzt und sodann ein Teil abdestilliert. Im Destillat Benzolnachweis nach K. A. Hofmann und H. Arnoldi¹²⁾ mit Nickelcyanürlösung. Der Destillationsrückstand wird mit Äther ausgezogen. Die getrocknete, äther. Lösung wird mit in Äther gelöstem Jod versetzt: Diphenyltellurdijodid¹³⁾ vom Schmp. 238—239° (Zers.). Ausb. 25% d. Theorie.

C₁₂H₁₀J₂Te (535.5). Ber. C 26.89, H 1.56. Gef. C 27.04, H 1.85.

8) 4 g *p*-Anisyl-dimethyl-telluroniumjodid¹⁴⁾ und 36 g Na₂S + 9H₂O. Die äther. Lösung wird vorsichtig verdampft und unter gewöhnlichem Druck zwischen 80° und 83° Dimethyltellur abdestilliert. Zwischen 140° und 165° wird Anisol aufgefangen. Bei 150—153°/20 mm destilliert *p*-Anisyl-methyl-tellur.

Nähere Kennzeichnung der Reaktionsprodukte.

Dimethyltellurdijodid¹⁵⁾: Schmp. 127—130°.

C₂H₆J₂Te (411.4). Ber. C 5.83, H 1.45. Gef. C 6.18, H 1.44.

p-Anisyl-methyl-tellurdijodid¹⁶⁾ vom Schmp. 109°.

C₈H₁₀OJ₂Te (503.4). Ber. C 19.07, H 1.98. Gef. C 19.41, H 1.92.

2,4,6-Trinitro-anisol¹⁷⁾: Farblose Tafeln vom Schmp. 68°. Mischschmp. ohne Erniedrigung.

⁹⁾ F. Zeiser, B. **28**, 1670 [1895].

¹⁰⁾ K. Lederer, B. **48**, 2049 [1915].

¹¹⁾ K. Lederer, B. **44**, 2289 [1911].

¹²⁾ B. **39**, 340 [1906].

¹³⁾ K. Lederer, A. **391**, 336 [1912].

¹⁴⁾ G. T. Morgan u. H. D. K. Drew, a. a. O.; L. Reichel u. E. Kirschbaum, a. a. O.

¹⁵⁾ R. A. Vernon, Journ. chem. Soc. London **117**, 90 [1920]; H. D. K. Drew, Journ. chem. Soc. London **1929**, 560.

¹⁶⁾ G. T. Morgan u. H. D. K. Drew, a. a. O.

¹⁷⁾ A. Cahours, A. **69**, 238 [1849]; J. Meisenheimer, A. **323**, 242 [1902]; A. Hantzsch u. H. Gorkc, B. **39**, 1097 [1906].