

NICOLÓ PETRAGNANI und MARCELLO DE MOURA CAMPOS

Organische Tellurverbindungen, II¹⁾

Die Spaltung von Diarylditelluriden mit Halogenverbindungen

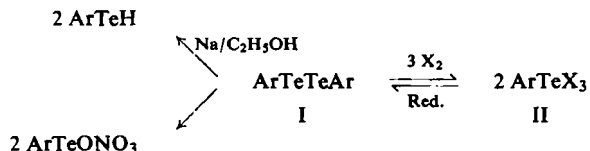
Aus dem Departamento de Química da Escola Politécnica der Universität São Paulo, Brasilien

(Eingegangen am 27. Oktober 1960)

Halogenverbindungen werden durch 4,4'-Dialkoxy-diphenylditelluride in der Wärme enthalogeniert — vic. Dibromide liefern die entspr. Alkene —, daneben entstehen 4,4'-Dialkoxy-diphenylditellurdihalogenide und elementares Tellur.

Die Konstitution der Diarylditelluride (I), die man durch Reduktion von Aryltellurtrihalogeniden (II)²⁾ erhält, ist noch ungesichert. Nach W. V. FARRAR²⁾ sind die Ditelluride in Chloroformlösung in freie Radikale dissoziiert. Die Diarylditelluride (I) gehen jedoch keine Additionsreaktionen ein, werden aber von verschiedenen Reagenzien leicht gespalten.

So reagieren sie mit Halogenen³⁾ zu Aryltellurtrihalogenid, mit Salpetersäure⁴⁾ zu Aryltellurinsäurenitrat und mit Natrium in Äthanol⁴⁾ zu Tellurophenol.



Bei der Umsetzung von Di-naphthyl-(2)-ditellurid mit Jod entsteht Naphthyl-(2)-tellurdijod⁵⁾, $\beta\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{TeJ}$, der einzige gut charakterisierte Vertreter dieses Typs.

Nach G. T. MORGAN und H. D. K. DREW²⁾ bildet sich bei der Einwirkung von Methyljodid auf 4,4'-Dimethoxy-diphenylditellurid (Ia) ein Gemisch von Methyl-[4-methoxy-phenyl]-tellurdijodid und Dimethyl-[4-methoxy-phenyl]-telluroniumjodid.



In der vorliegenden Arbeit wurden die 4,4'-Dialkoxy-diphenylditelluride Ia und Ib mit Halogenverbindungen mit oder ohne Lösungsmittel erhitzt. In allen untersuchten Fällen erhielten wir so Diaryltellurdihalogenide, elementares Tellur und eine

¹⁾ Als I. Mitteil. gilt: M. DE MOURA CAMPOS und N. PETRAGNANI, Chem. Ber. **93**, 317 [1960].

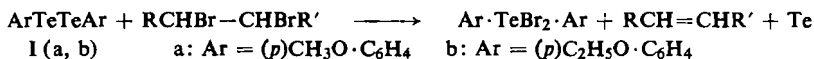
²⁾ G. T. MORGAN und H. D. K. DREW, J. chem. Soc. [London] **1925**, 2307; G. T. MORGAN und R. E. KELLETT, ebenda **1926**, 1080; H. D. K. DREW, ebenda **1926**, 223; L. REICHEL und E. KIRSCHBAUM, Liebigs Ann. Chem. **523**, 211 [1936]; L. REICHEL und K. ILBERG, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 1108 [1943]; N. PETRAGNANI, Tetrahedron [London] **11**, 15 [1960]; W. V. FARRAR, Research **4**, 177 [1951]; C. A. **45**, 7543 [1951].

³⁾ G. T. MORGAN und R. E. KELLETT, H. D. K. DREW, N. PETRAGNANI l. c.²⁾.

⁴⁾ K. LEDERER, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1345 [1915].

⁵⁾ G. VICENTINI, E. GIESBRECHT und L. R. M. PITOMBO, Chem. Ber. **92**, 40 [1959].

halogenfreie Verbindung. Mit vic. Dibromiden⁷ bildeten sich die entsprechenden Alkene in sehr guten Ausbeuten:

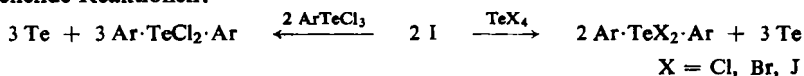


Der Mechanismus dieser Entbromierungsreaktionen erfordert eine *trans*-Eliminierung, da wir aus *meso*-Dibromiden *trans*-Olefine erhielten.

Diphenylselenidibromid reagiert mit Diarylditelluriden in ähnlicher Weise; man erhält Diphenylselenid in ausgezeichneter Ausbeute:



Andere Reagenzien wie Tellurtetrahalogenide und Aryltellurtrichloride geben entsprechende Reaktionen:

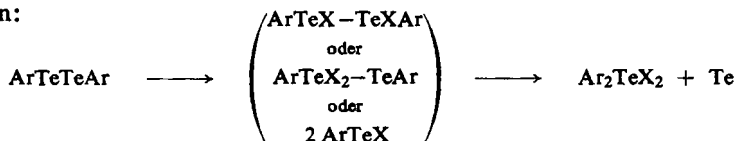


Interessanterweise können die bei diesen Umsetzungen entstehenden Diaryltellurdibromide auch als Halogendonatoren fungieren:



Da die thermische Zersetzung der Ditelluride erst bei höherer Temperatur (300°) erfolgt, können die geschilderten Enthalogenerungen nicht etwa so verlaufen, daß die Diarylditelluride in elementares Tellur und Diaryltelluride zerfallen ($\text{ArTeTeAr} \rightarrow \text{ArTeAr} + \text{Te}$) und die letzteren dann die von uns studierte Reaktion⁶⁾ mit Halogendonatoren eingehen ($\text{ArTeAr} \rightarrow \text{Ar}_2\text{TeX}_2$).

Die Reaktionen verlaufen demnach wohl über instabile Dihalogenditelluride oder Aryltellurenylhalogenide, die in elementares Tellur und Diaryltellurdihalogene zerfallen:



Bei Versuchen, derartige Zwischenprodukte durch kontrollierte Halogenolyse der Ditelluride in reiner Form zu isolieren, wurden bisher nur teerige Produkte erhalten. Aus diesen instabilen Verbindungen bildeten sich beim Kochen in Toluol Diaryltellurdihalogene und elementares Tellur in sehr guten Ausbeuten. Die Natur der Zwischenprodukte wird weiter untersucht.

Die Autoren sind der ROCKEFELLER FOUNDATION und dem CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS (Brasilien) für finanzielle Hilfe zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von 4,4'-Dimethoxy-(Ia) und 4,4'-Diäthoxy-diphenylditellurid (Ib) mit Halogenverbindungen (s. Tabelle): 0.001 oder 0.002 Mol Ia oder Ib wurden in einem geeigneten Lösungsmittel mit der äquimolaren Menge der Halogenverbindung 1–4.5 Stdn. unter

⁶⁾ M. DE MOURA CAMPOS, N. PETRAGNANI und C. THOMÉ, Tetrahedron Letters [London] 15, 5 [1960].

Umsetzung von 4,4'-Dimethoxy- (Ia) und 4,4'-Diäthoxydiphenyltellurid (Ib) mit Halogenverbindungen

Ia bzw. Ib	Halogenverbindung	Lösg.-Mittel (Kochzeit in Stdn.)	Diäryltelluridhalogenid Ausb. (% d. Th.)	Schmp. °C	Halogenfreies Reakt.-Produkt	Ausb. (% d. Th.)	Schmp. °C
a	$\text{BrCH}_2\text{---CH}_2\text{Br}$	Äthylbromid (2 1/2)	90.0	198—200 ³⁾ 124—125 ⁷⁾	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$		
b			95.0				
a	$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH---CH---C}_6\text{H}_5$ Br Br	Toluol (1)	75.0	198—200	$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH=C}_6\text{H}_5$ (trans)	90.0	121—124
b			76.0	124—125		100.0	
a	$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH---CH---CO}_2\text{H}$ Br Br	Toluol (4)	75.0	198—200	$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH=C}_6\text{H}_5$ (trans)	67.5	128—132
b			85.2	124—125		84.4	
a	$\text{HO}_2\text{C---CH---CH---CO}_2\text{H}$ Br Br	Eisessig (1)	81.0	198—200	$\text{HO}_2\text{C---CH=C}_6\text{H}_5$ (trans)	73.2	280 (Zers.)
b			78.1	124—125		86.2	
a	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeBr}_2$ (Schmp. 140°, Zers.)	Toluol (1)	84.0	198—200	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}$ (als Dichlorid isoliert)	100.0	155—160 ⁸⁾
b			85.7	124—125		83.0	
a	TeCl_4	Toluol (1)	83.1	183—184 ⁹⁾	Te	95.4	
b			81.7	110—111 ^{6),7)}		100.0	
a	TeBr_4	Toluol (2)	78.0	198—200	Te	96.8	
b			86.6	124—125		96.8	
a	TeI_4	Toluol (3)	85.8	167—168 ⁹⁾	Te	91.6	
b			80.0	138—140 ¹⁰⁾		80.0	
a	$(p)\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{TeCl}_3$	Toluol (2)	95.1	182—184	Te	94.4	
b	$(p)\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{TeCl}_3$		96.6	110—111		94.4	
a	$(p)\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr}_2$	Toluol (4 1/2)	97.0	198—200	$(p)\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$	67.4	52—53 ^{3),9)}
b	$((p)\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeBr}_2$		92.4	124—125	$(p)\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$	67.7	63—64 ^{7),10)}

*) MORGAN und DREW²⁾

7) G. T. MORGAN und F. H. BURSTALL, J. chem. Soc. [London] 1930, 2599.

8) H. M. LEICESTER, Org. Syntheses Coll. II, S. 240, John Wiley & Sons Inc., New York 1943.

9) K. LEDERER, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 1076 [1916].

10) K. LEDERER, Ber. dtsch. chem. Ges. 50, 238 [1917].

Rückfluß gekocht. Aus dem Filtrat von dem in meist quantitativer Ausbeute entstandenen elementaren Tellur wurde das *Diaryltellurdihalogenid* mit Petroläther (60–70°) gefällt. Die halogenfreie Verbindung wurde durch Einengen des Filtrats isoliert. War Zimtsäure oder Fumarsäure entstanden, welche in Petroläther unlöslich sind, so wurden diese von der Tellurverbindung mit Äthanol getrennt.

Thermische Zersetzung der Diarylditelluride: Die Verbindungen Ia und Ib wurden nach 4stdg. Kochen in Xylol (Sdp. 137–140°) aus dem Verdampfungsrückstand unverändert wiedergewonnen. Bei trockenem Erhitzen begannen die Ditelluride von 250° ab in Telluride und elementares Tellur zu zerfallen, mit guten Ausbeuten jedoch erst von 300° ab.

Charakterisierung der Diaryltellurdihalogenide: Proben der 4,4'-Dimethoxy- und 4,4'-Diäthoxy-diphenyltellurdihalogenide wurden mit einem Überschuß an Natriumhydrogensulfid bei 95–100° reduziert. Die als farblose Öle entstandenen Telluride erstarrten beim Abkühlen.

4,4'-Dimethoxy-diphenyltellurid bildet aus Äthanol farblose Tafeln vom Schmp. 52–53° (Lit.⁹⁾: 56–57°. Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff entsteht *4,4'-Dimethoxy-diphenyltellurdichlorid*: Farblose Prismen aus Benzol und Petroläther (50–70°), Schmp. 182–184° (Lit.⁹⁾: 183–184°.



4,4'-Diäthoxy-diphenyltellurid bildet aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 63–64° (Lit.⁷⁾: 64°. Mit überschüss. Sulfurylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff entsteht *4,4'-Diäthoxy-diphenyltellurdichlorid*: Farblose Nadeln aus Benzol und Petroläther (50–70°), Schmp. 110–111° (Lit.⁷⁾: 108°.



GÜNTER LOSSE und ECKHARD DEMUTH

Diphenylketen als Reagens zur Knüpfung von Peptidbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 5. Dezember 1960)

Diphenylketen addiert sich in Gegenwart tertiärer Amine an Carbobenzoyl-aminosäuren unter Bildung gemischter Anhydride, deren Aminolyse durch Aminosäuren auf Grund eines sterischen Hinderungseffektes an der Diphenylacetylgruppe bevorzugt und in guter Ausbeute zu Peptiden von hohem Reinheitsgrad führt. Die optische Aktivität der Bausteine bleibt dabei erhalten.

Wie TH. WIELAND, W. KERN und R. SEHRING¹⁾ nachwiesen, lassen sich gemischte Anhydride aus N-geschützten Aminosäuren und aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren mit Aminosäureestern leicht zu N-geschützten Peptidestern umsetzen.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **569**, 117 [1950].