

Dieter Hellwinkel und Gerhard Fahrbach

## Ligandenaustausch-Reaktionen an organischen Derivaten des tetravalenten Tellurs

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 31. Juli 1967)

■

Bis-2.2'-biphenylylen-tellur (**1**), Tellur-tetrachlorid, Tributyl-telluronium-jodid (**6**) sowie verschiedene Triaryl-telluronium-Salze reagieren mit Butyllithium zu Tetrabutyl-tellur (**3**), das leicht zu Tributyl-telluronium-Salz (**4**) hydrolysiert. Bei den Austauschreaktionen werden entweder pentakoordinierte Zwischenstufen oder Übergangszustände vom  $S_N2$ -Typ durchlaufen. Durch ähnliche Umsetzungen konnte auch die Existenz des Tetramethyl-tellurs (**23**) wahrscheinlich gemacht werden. Abschließend wird auf der Basis von Austauschreaktionen eine praktische Synthese für Bis-2.2'-biphenylylen-tellur (**1**) beschrieben.

### Ligandenaustausch-Reaktionen am Bis-2.2'-biphenylylen-tellur (**1**)

■

Tetraaryl-Derivate des Tellurs, insbesondere Verbindungen vom Typ des Bis-2.2'-biphenylylen-tellurs (**1**)<sup>1)</sup> sind bezüglich ihres Chemismus und ihrer Stereochemie analog gebauten Spiroderivaten der Elemente der fünften Hauptgruppe in vielerlei Hinsicht sehr verwandt. Da spirocyclische Pentaaryl-Derivate des Antimons<sup>2)</sup>, Arsens<sup>3)</sup> und Phosphors<sup>4)</sup> mit metallorganischen Agentien vielfältige Austauschreaktionen eingehen, war ein ähnliches Verhalten für das Tellurspiran **1** vorauszu-sehen<sup>5)</sup>.

In der Tat erhielt man bei der Umsetzung einer ätherischen Suspension von **1** mit vier bis fünf Äquivalenten Butyllithium innerhalb kurzer Zeit eine *klare, gelbe* Lösung, die sich nach der Hydrolyse mit Eiswasser erst im Verlauf von etwa 10 Min. entfärbte. Mit Kaliumjodid konnten bis zu 65% Tributyl-telluronium-jodid (**6**)<sup>6)</sup> ausgefällt werden; die Ätherschicht lieferte 80% Biphenyl. Um zu beweisen, daß Biphenyl durch Hydrolyse von 2.2'-Dilithium-biphenyl (**2**) entstanden war, versetzte man einen gleichartigen Ansatz vor der Hydrolyse mit Benzophenon und konnte dann an Stelle des

1) D. Hellwinkel und G. Fahrbach, Tetrahedron Letters [London] 1965, 1823; Liebigs Ann. Chem., im Druck.

2) D. Hellwinkel und M. Bach, unveröffentlicht.

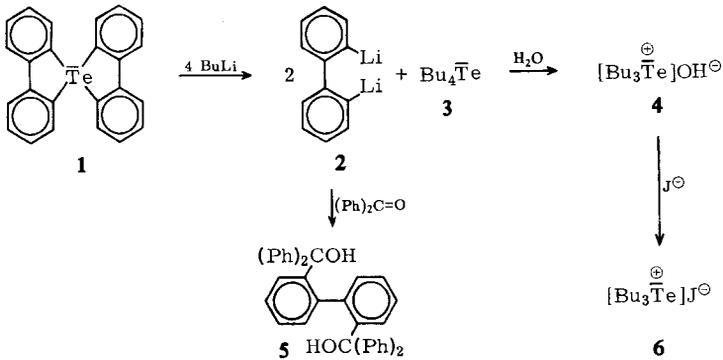
3) D. Hellwinkel und G. Kilthau, Chem. Ber. 101, 121 (1968).

4) M. Schlosser, T. Kadibelban und G. Steinhoff, Angew. Chem. 78, 1018 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 969 (1966).

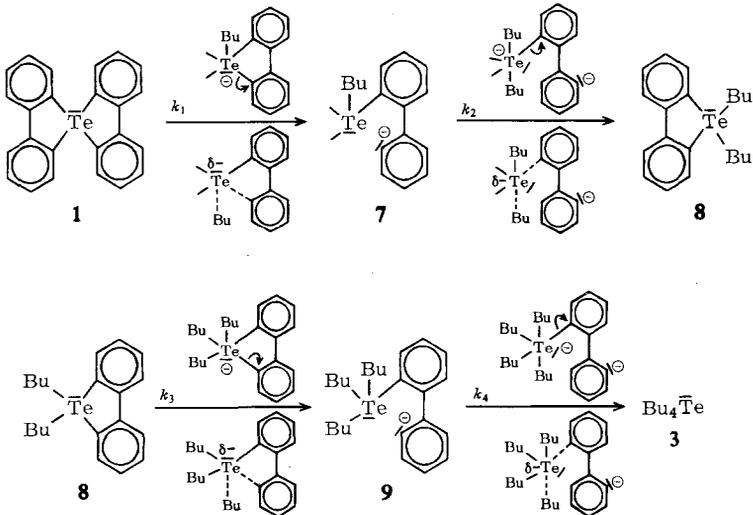
5) V. Franzen und Ch. Merz, haben bei der Reaktion von Tetraphenyltellur mit Butyllithium das Auftreten von Phenyllithium beobachtet: Liebigs Ann. Chem. 643, 24 (1961).

6) Bei allen Ansätzen, bei denen Alkyl-Derivate des zwei- oder vierbindigen Tellurs entstanden, nahm man einen charakteristischen infernalischen Gestank wahr.

Biphenyls 84% 2,2'-Bis-[hydroxy-diphenyl-methyl]-biphenyl (**5**)<sup>7)</sup> isolieren, neben 43% Telluronium-Salz **6**. Damit ist folgender summarischer Reaktionsverlauf zu formulieren:



Für die Folge von Austauschprozessen, die letztlich zum *Tetrabutyl-tellur* (**3**)<sup>8)</sup> führen, sind prinzipiell zwei Reaktionsreihen denkbar. Einmal können die Verdrängungen der Arylreste über *intermediäre at-Komplexe* mit pentakoordiniertem Tellur (obere Pfeilbeschriftung) verlaufen, zum anderen lassen sich die Austauschphänomene auf der Basis von  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Übergangszuständen erklären (untere Pfeilbeschriftung)<sup>9)</sup>.

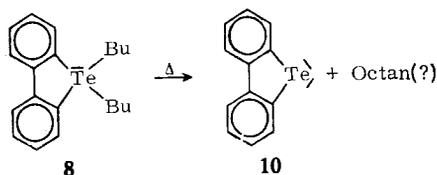


7) G. Wittig und G. Geissler, Liebigs Ann. Chem. **580**, 44 (1953).

8) Das bei Hydrolyse der Ansätze gebildete Tributyl-telluronium-Salz **4** bzw. **6** kann man sich auch aus Dibutyl-telluronium-butyrid ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ) $_2\bar{\text{Te}}=\text{CHC}_3\text{H}_7$  entstanden denken, das seinerseits von der Zersetzung primär gebildeten Tetrabutyl-tellurs (**3**) herrühren kann. Die nachfolgenden Versuche scheiden diese Möglichkeit aber aus.

9) Die Teilschritte dürften wegen der Ringspannung<sup>1)</sup> im Tellurspiransystem und wegen der großen Haftfestigkeit der Butylreste am Heteroatom (vgl. l. c.<sup>3)</sup>) im wesentlichen irreversibel sein.

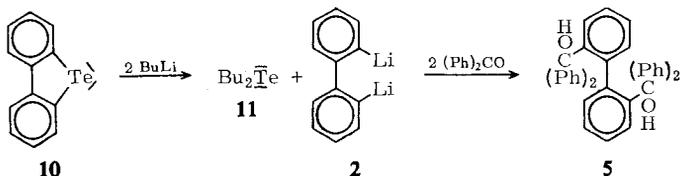
Setzte man **1** mit nur einem Äquivalent Butyllithium um, so blieben 61% Ausgangsprodukt unverändert; daneben konnten Biphenyl und 2,2'-Biphenylylen-tellurid (**10**) nachgewiesen werden. Mit zwei Äquivalenten Butyllithium resultierten 32% Ausgangsprodukt, 59% Biphenyl und 3% 2,2'-Biphenylylen-tellurid (**10**). Bei Ansätzen mit überschüssigem Butyllithium konnten dagegen niemals auch nur Spuren des Tellurids **10** nachgewiesen werden. Aus diesen Experimenten läßt sich eine ungefähre Abschätzung der Teilgeschwindigkeitskonstanten des Gesamtaustausches herleiten. Der primäre Angriff auf **1**, repräsentiert durch  $k_1$ , stellt den langsamsten Reaktionsschritt dar, vielleicht nur deshalb, weil dieser von der Lösungsgeschwindigkeit von **1** abhängt. Ist ein Biphenylylen-Ring erst einmal aufgebrochen, wie in **7**, so erfolgt seine vollständige Verdrängung gemäß  $k_2$  sehr rasch. Mit dem *Dibutyl-2,2'-biphenylylen-tellur* (**8**) ist offensichtlich eine relativ stabile Zwischenstufe erreicht, da im Falle überschüssiger Butyllithium-Mengen eine Nebenreaktion zu 2,2'-Biphenylylen-tellurid



(**10**) mit dem durch  $k_3$  symbolisierten ringsprengenden Angriff eines weiteren Butyl-Anions auf **8** in Konkurrenz treten kann. Die abschließende völlige Verdrängung des zweiten Biphenylylen-Restes aus **9** wird nun wieder mit einer  $k_2$  vergleichbaren Geschwindigkeit  $k_4$  stattfinden. Somit ergibt sich folgende Abstufung der Teilgeschwindigkeitskonstanten:  $k_4 \approx k_2 > k_3 > k_1$ .

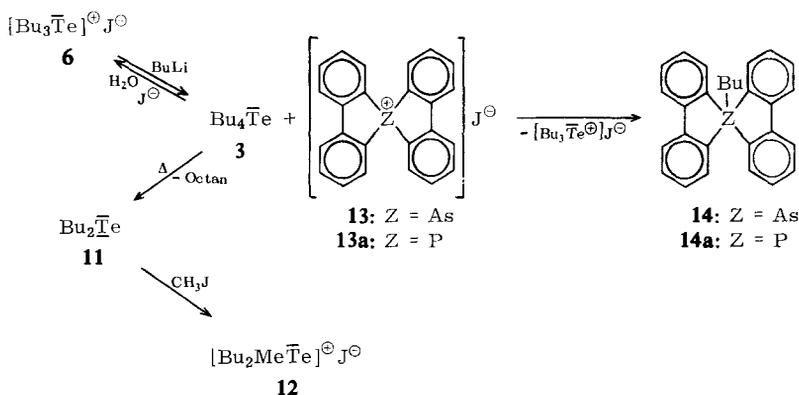
Bei Versuchen, mit *Methyl-*, *Phenyl-* oder *p-Dimethylamino-phenyllithium* gleichartige Austauschreaktionen zu realisieren, erhielt man stets unverändertes Bis-2,2'-biphenylylen-tellur (**1**) in hohen Ausbeuten zurück.

In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß auch 2,2'-Biphenylylen-tellurid (**10**) selbst, bei der Reaktion mit zwei Äquivalenten Butyllithium, seine Biphenylylen-Gruppe in Form von 2,2'-Dilithium-biphenyl (**2**) verliert, wie durch Abfangen mit Benzophenon (69% Ausbeute an 2,2'-Bis-[hydroxy-diphenyl-methyl]-biphenyl (**5**)) bewiesen wurde. Sowohl 2,2'-Biphenylylen-selenid als auch 2,2'-Biphenylylen-sulfid konnten nach entsprechender Behandlung *unverändert* zurückgewonnen werden<sup>10)</sup>:

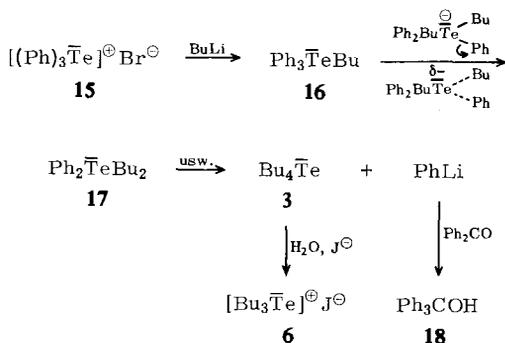


<sup>10)</sup> H. Gilman und S. Gray, J. org. Chemistry **23**, 1476 (1958), konnten unter schärferen Bedingungen 2,2'-Biphenylylen-sulfid in 4-Stellung metallieren.



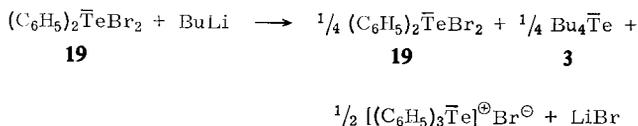


Im Lichte der in dieser Arbeit berichteten Untersuchungsergebnisse verdichtete sich der bereits früher von *Wittig* geäußerte Verdacht, daß auch die an *Triphenyl-telluronium-jodid* mit Butyllithium erzielte Verdrängung von *Phenyl-Anionen*, die *Franzen*<sup>5)</sup> als direkten Austausch am Onium-Salz ansah, über intermediäre tetra- bzw. penta-koodinierte Zwischenstufen **16**, **17** verläuft. Um hierüber weitere Aufschlüsse zu erlangen, setzte man *Triphenyl-telluronium-bromid* (**15**) mit vier Äquiv. Butyllithium in der gewohnten Weise um, wobei momentan eine *klare gelbe* Lösung entstand. Nach Zugabe von Benzophenon hydrolysierte man und konnte dann 86% *Triphenylcarbinol* (**18**) sowie nach Zugabe von Natriumjodid — beweisend für das Vorliegen von *Tetra-butyl-tellur* (**3**) — 36% *Tributyl-telluronium-jodid* (**6**) isolieren. Hiermit wird folgender Reaktionsverlauf — über pentakoodinierte Übergangszustände oder Zwischenstufen — wahrscheinlich, der in engstem Zusammenhang mit den vorstehend beschriebenen Austauschreaktionen am Tellurspiran **1** zu sehen ist.

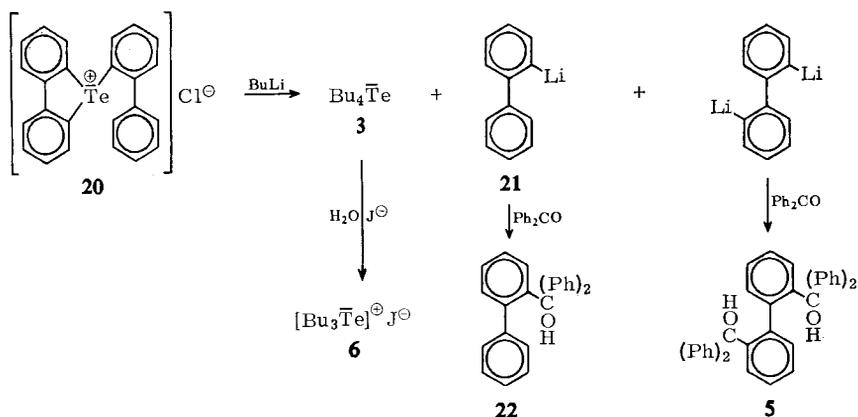


In die gleiche Richtung deuten Experimente von *Wittig* und *Takahashi*<sup>14)</sup>, denen zufolge bei der Reaktion von *Diphenyl-tellurid-dibromid* (**19**) mit Butyllithium in quantitativer Ausbeute *Triphenyl-telluronium-Salz* entsteht, gemäß folgender summarischer Reaktionsgleichung:

<sup>14)</sup> G. Wittig und M. Takahashi, unveröffentlicht.

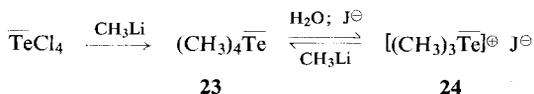


Noch ein weiteres Telluroniumsalz, das 2.2'-Biphenylylen-2-biphenyl-telluronium-chlorid (**20**)<sup>1)</sup>, wurde mit vier Äquivv. Butyllithium und dann mit Benzophenon umgesetzt, wonach 55% Tributyl-telluronium-jodid (**6**), 70% Diphenyl-2-biphenyl-carbinol (**22**), 20% 2.2'-Bis-[hydroxy-diphenyl-methyl]-biphenyl (**5**) und 29% Biphenyl entstanden.



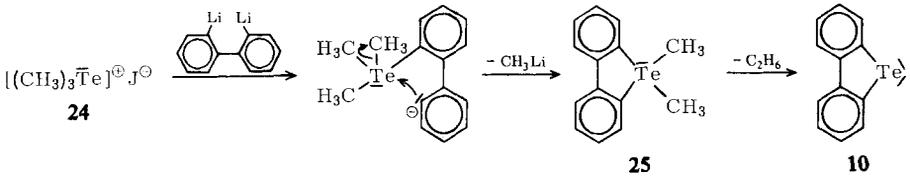
### Untersuchungen mit Methyl-Tellur-Verbindungen

Zersetzt man die aus Tellur-tetrachlorid bzw. Trimethyl-telluronium-jodid (**24**) mit Methylolithium erhaltenen klaren, gelben Lösungen mit Jodid-haltigem Eiswasser, so kann man in guten bis sehr guten Ausbeuten Trimethyl-telluronium-jodid (**24**) isolieren. Demzufolge ist auch hier mit dem intermediären Auftreten des entsprechenden Tellur-tetraorganyls **23** zu rechnen.



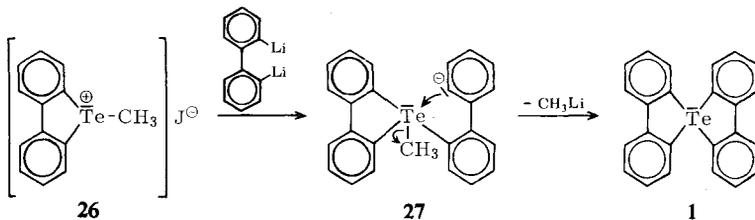
Versuche zur Reindarstellung des Tetramethyl-tellurs (**23**) sind im Gange.

Eingangs ist erwähnt worden, daß selbst ein sehr großer Überschuß von Methylolithium am Bis-2.2'-biphenylylen-tellur (**1**) keinen Ligandenaustausch bewirkt. Dann sollte es aber andererseits möglich sein, aus geeigneten Methyl-Tellur-Derivaten mit 2.2'-Dilithium-biphenyl Methyl-Gruppen anionisch zu verdrängen. Zu diesem Zweck ließ man Trimethyl-telluronium-jodid (**24**) mit Dilithium-biphenyl in Äther reagieren, wonach man 37% 2.2'-Biphenylylen-tellurid (**10**) als Pikrinsäure-Addukt abtrennen konnte. Diese Reaktion wird wohl mit der primären Bildung des Dimethyl-2.2'-biphenylylen-tellurs (**25**) zu erklären sein, das — ähnlich wie das Tetrabutyl-tellur (**3**) — in 2.2'-Biphenylylen-tellurid (**10**) und Äthan zerfällt.



Führt man dieses Reaktionskonzept eine Stufe weiter, geht also von einem Telluroni-umsalz aus, das bereits eine 2,2'-Biphenylen-Gruppe enthält, so müßte man zu Bis-2,2'-biphenylen-tellur (1) gelangen.

Tatsächlich entstand bei der Zugabe von *Methyl-2,2'-biphenylen-telluronium-jodid* (26) zu einer ätherischen Dilithium-biphenyl-Lösung im Verlauf von etwa 5 Min. eine fast klare Lösung, aus der nach weiteren 2 Minuten gelbe Nadeln von *Bis-2,2'-biphenylen-tellur* (1) ausfielen, so daß folgender Reaktionsverlauf formuliert werden darf:



Auch hier ist wieder die prinzipielle Frage zu diskutieren, ob beim Ringschluß von 27 zu 1 Übergangszustände vom  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Typ, oder at-Komplexe mit pentakoordiniertem Tellur durchlaufen werden.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. G. Wittig sei für die Förderung dieser Arbeit mit Rat und Tat vielfach gedankt. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln sowie für ein Stipendium.

## Beschreibung der Versuche

### Austauschexperimente

*Umsetzung von Bis-2,2'-biphenylen-tellur (1) mit Butyllithium (1 : 5):* Zu einer Suspension von 864 mg (2.0 mMol) **1**<sup>1)</sup> in 80 ccm Äther tropfte man bei Raumtemperatur 10.0 mMol *Butyllithium* in Petroläther. Das in Äther schwer lösliche **1** ging innerhalb von 20 Min. in Lösung (klare, gelbe Lösung). Bei der Hydrolyse mit Eiswasser bildeten sich zwei klare Schichten, die nach völliger Entfärbung (10–20 Min.) getrennt wurden. Die Ätherphase lieferte nach Abdunsten des Äthers und Anreiben mit Äthanol 490 mg (3.18 mMol, 80%) *Biphenyl* (Mischprobe), die wäbr. Schicht beim Versetzen mit gesätt. *Natriumjodid*-Lösung 550 mg (1.29 mMol, 65%) *Tributyl-telluronium-jodid* (6) vom Schmp. 71°. **6** konnte unter großen Verlusten aus Äthanol durch Abkühlen auf  $-70^\circ$  umkristallisiert werden. Schmp. 74°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{TeJ}$  (425.8) Ber. C 33.84 H 6.39 Gef. C 33.93, 33.97 H 6.25, 6.46

**6** ist in den gewöhnlichen organischen Solventien gut bis sehr gut löslich.

**1** und *Butyllithium*, dann mit *Benzophenon* versetzt: 432 mg (1 mMol) **1** wurden wie oben in 25 ccm Äther mit 4.88 mMol *Butyllithium* behandelt. Nachdem eine klare, gelbe Lösung entstanden war (30 Min.) fügte man eine Lösung von 890 mg (4.89 mMol) *Benzophenon* in 30 ccm

Äther zu. Das Gemisch blieb zunächst noch 10 Min. klar, schied dann aber allmählich einen dicken farblosen Niederschlag ab, während die überstehende Lösung gelb gefärbt blieb. Nach der Hydrolyse mit Eiswasser erhielt man zwei Phasen, zwischen denen ein farbloser Niederschlag schwebte. Nachdem die Ätherphase farblos geworden war (10 Min.) saugte man den Niederschlag ab und trocknete ihn. 868 mg (1.68 mMol, 84%) 2.2'-Bis-[hydroxy-diphenyl-methyl]-biphenyl (**5**). Schmp. 249° (Mischprobe). Dünnschichtchromatographisch konnte in der Ätherphase lediglich noch eine Spur *Biphenyl* nachgewiesen werden.

Aus der wäbr. Schicht fielen nach Zugabe einer gesätt. *NaJ*-Lösung 182 mg (0.428 mMol, 43%) **6** aus. Schmp. 72–73° (Mischprobe).

**1** und ein Äquiv. *Butyllithium*: Setzte man 1 mMol **1** wie schon mehrfach geschildert mit nur einem Äquiv. *Butyllithium* (insgesamt 20 ccm Äther) um und hydrolysierte nach 24stdg. Rühren, so ließen sich 61% unumgesetztes **1** zurückgewinnen. In der Ätherschicht wurden dünnschichtchromatographisch *Biphenyl* und 2.2'-*Biphenylylen-tellurid* (**10**) nachgewiesen.

**1** und zwei Äquiv. *Butyllithium*: Bei der wie oben durchgeführten Umsetzung von 1 mMol **1** mit 2 mMol *Butyllithium* (20 ccm Äther) erhielt man 32% unverändertes **1** zurück. Die Ätherschicht wurde mehrmals mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt, zur Trockene gebracht und mittels präparativer Dünnschichtchromatographie in ihre Bestandteile zerlegt. Hierbei erhielt man 59% *Biphenyl* (Mischprobe) und 3% 2.2'-*Biphenylylen-tellurid* (**10**) (Mischprobe).

Bei allen Versuchen mit vier und mehr Äquiv. *Butyllithium* konnte niemals **10** nachgewiesen werden!

*Versuchte Umsetzung von 1 mit Methylithium*: 598 mg (1.38 mMol) **1** suspendierte man in 40 ccm Äther und fügte unter Rühren im Verlauf von mehreren Stdn. insgesamt 30 mMol *Methylithium* zu. Nach 8tägigem Rühren hydrolysierte man und konnte so 530 mg (89%) unverändertes **1** zurückgewinnen (Mischprobe).

Ebenso erfolglos blieben die Umsetzungen von 1 mMol **1** mit 10 mMol *Phenyllithium* (50 ccm Äther, 4 Tage gerührt, 86% Ausgangsprodukt), bzw. mit 8 mMol *p*-*Dimethylamino-phenyllithium* (30 ccm Äther, 30 ccm THF, 3 Tage gerührt, 86% Ausgangsprodukt).

2.2'-*Biphenylylen-tellurid* (**10**) und *Butyllithium*: Eine Lösung von 280 mg (1 mMol) **10** in 20 ccm Äther versetzte man mit 2.03 mMol *Butyllithium*, rührte 1 Stde. und fügte dann 370 mg (2.03 mMol) *Benzophenon* in 20 ccm Äther zu. Die noch 15 Min. klare, gelbe Lösung schied plötzlich einen dicken farblosen Niederschlag ab. Nach 1 Stde. hydrolysierte man mit Eiswasser, wobei für kurze Zeit zwei klare Schichten auftraten, aus denen alsbald ein farbloser kristalliner Niederschlag ausfiel, nach Trocknen 356 mg (0.686 mMol, 69%) 2.2'-Bis-[hydroxy-diphenyl-methyl]-biphenyl (**5**), Schmp. 249° (Mischprobe).

### Tetrabutyl-tellur (**3**)

Zu einer auf –70° gekühlten Lösung von 85 mMol *Butyllithium* in 250 ccm Äther tropfte man 5.1 g (18.9 mMol) *Tellur-tetrachlorid* in 100 ccm Äther, wobei eine klare, gelbe Lösung entstand, die beim Erwärmen auf Raumtemperatur einen farblosen Niederschlag abschied. Nach 24stdg. Rühren wurde unter Stickstoff vom Niederschlag abgesaugt und das Filtrat bei –30° vom Lösungsmittel befreit. Beim Destillieren des zurückgebliebenen gelben Öles i. Vak. erhielt man bei 100–110°/15 Torr sehr luftempfindliches *Dibutyl-tellurid* (**11**), das beim Übergießen mit *Methyljodid* farblose Kristalle von *Methyl-dibutyl-telluronium-jodid* (**12**)<sup>15)</sup>

<sup>15)</sup> M. P. Balfe, C. A. Chaplin und H. Phillip, J. chem. Soc [London] 1938, 344, geben für **12** den Schmp. 159° an.

lieferte. Ausb. 2.1 g (5.48 mMol, 29%, bez. auf Tellur-tetrachlorid), Schmp. 93–94°. Zur Umkristallisation löste man in wenig Äthanol und kühlte langsam auf –70°. Schmp. 94–95°.

$C_9H_{21}TeJ$  (383.8) Ber. C 28.16 H 5.52 Gef. C 28.43 H 5.56

*Hydrolyse von Tetrabutyl-tellur:* Aus 80 mMol *Butyllithium* und 19 mMol *Tellur-tetrachlorid* stellte man wie oben eine *Tetrabutyl-tellur-Lösung* her. Nach 24stdg. Rühren wurde mit Eiswasser hydrolysiert, wobei sich die gelbe Ätherschicht innerhalb von 5–10 Min. entfärbte. Nach Trennung der beiden Phasen fällte man aus der wäßr. Schicht mit gesätt. *NaJ-Lösung* 3.39 g (7.96 mMol, 42%) *Tributyl-telluronium-jodid* (6) aus. Aus Äthanol bei –70°: 1.8 g (4.23 mMol, 22%) Reinprodukt. Schmp. 74° (Mischprobe).

*Tributyl-telluronium-jodid* (6) und *Butyllithium:* Zu einer auf –70° gekühlten Suspension von 670 mg (1.57 mMol) 6 in 30 ccm Äther tropfte man 1.6 mMol *Butyllithium* und ließ langsam auftauen. Hierbei löste sich das Ausgangsprodukt allmählich auf, bis bei ca. –10° eine klare, gelbe Lösung vorlag, die sich bei längerem Stehenlassen nicht mehr veränderte. Nach der Hydrolyse mit Eiswasser fällte man aus der wäßr. Schicht mit *NaJ* insgesamt 520 mg (78%) *Tributyl-telluronium-jodid* (6) aus. Aus Äthanol 210 mg, 31% Reinprodukt vom Schmp. 74°.

*Untersuchung der Zerfallsprodukte von Tetrabutyl-tellur:* In einem der rechtwinkelig zueinander angebrachten äußeren Schenkel eines Dreifach-Schlenkrohrs setzte man 4.26 g (10 mMol) *Tributyl-telluronium-jodid* (6) in 30 ccm Äther mit 10 mMol *Butyllithium* zu *Tetrabutyl-tellur* um und schmolz dann das gesamte System unter schwachem Vakuum ab. Nach beendeter Reaktion filtrierte man die schwach getrübe Lösung über eine G3-Fritte in den mittleren Schenkel des Dreifach-Schlenkrohres und destillierte durch Kühlen mit Methanol/CO<sub>2</sub>, später mit flüss. Luft, das Solvens in das ursprüngliche Reaktionsrohr zurück, das dann abgeschmolzen wurde. Um das zurückbleibende gelbe Öl möglichst schonend zu destillieren, kühlte man den bisher unbenutzten anderen äußeren Schenkel über Nacht mit flüss. Luft. Das hierbei übergelagerte Destillat trennte man gaschromatographisch in Äther, *n-Butan* und 66 mg (0.58 mMol, 6%) *n-Octan*, das gaschromatographisch und IR-spektroskopisch mit reinstem *n-Octan* der Firma Merck, Darmstadt, verglichen wurde.

Wurde eine gleiche Menge *Butyllithium* unter identischen Bedingungen behandelt, so konnte praktisch kein *n-Octan* nachgewiesen werden. Damit ist bewiesen, daß das *Octan* nicht durch das *Butyllithium* eingeschleppt worden war.

Den im mittleren Rohr verbliebenen ölig-festen (LiJ) Rückstand löste man in *Methyljodid*, wobei sich nach kurzer Zeit farblose Kristalle abschieden. Nach Abdunsten des überschüss. CH<sub>3</sub>J kristallisierte man aus Äthanol um: 42% reines *Methyl-dibutyl-telluronium-jodid* (12). Schmp. 94° (Mischprobe).

*Übertragung einer Butyl-Gruppe von Tetrabutyl-tellur auf Bis-2.2'-biphenylen- arsonium-jodid* (13)

a) Zu einer aus 852 mg (2 mMol) 6 und 1.8 mMol *Butyllithium* hergestellten Lösung von *Tetrabutyl-tellur* in 50 ccm Äther gab man 911 mg (1.8 mMol) *Arsonium-jodid* (13). Schon nach wenigen Min. war der Fortgang der Reaktion durch zunehmende Aufhellung des ursprünglich gelben Gemisches zu beobachten. Nach 60stdg. Rühren ließ man den Äther abdunsten, rieb mit Methanol an und erhielt so 506 mg (1.16 mMol, 65%) rohes *Butyl-bis-2.2'-biphenylen-arsen* (14) vom Schmp. 161–163° (Gasentwicklung). Aus Aceton 462 mg (1.06 mMol, 53%), Schmp. 166° unter Gasentwicklung (Mischprobe, IR-Vergleich).

b) Zu einer aus 1.13 g (2.66 mMol) 6 und 2.62 mMol *Butyllithium* in 130 ccm Äther hergestellten *Tetrabutyl-tellur-Lösung* gab man 1.32 g (2.61 mMol) *Spirosalz* 13 und rührte ca.

15 Stdn. Das farblose Reaktionsgemisch wurde dann unter Stickstoff abgesaugt, wobei 874 mg (66%) unumgesetztes **13** auf dem Filter blieben (Mischprobe). Aus dem unter Stickstoff gehaltenen ätherischen Filtrat schiedem sich alsbald 432 mg (1.01 mMol, 39%) farblose Kristalle von *Tributyl-telluronium-jodid* (**6**) ab, mit Schmp. 71–72° (Mischprobe). Das letzte Filtrat dunstete man zur Trockne und rieb mit Äthanol an. Hierbei blieben 361 mg (0.828 mMol, 32%) *Butyl-bis-2,2'-biphenylylen-arsen* (**14**) ungelöst zurück. Aus Aceton 273 mg (0.627 mMol, 24%) reines **14** vom Schmp. 166° (Mischprobe, IR-Vergleich).

*Auf Bis-2,2'-biphenylylen-phosphonium-jodid (13a)*: Zu der aus 852 mg (2 mMol) **6** und 1.8 mMol *Butyllithium* in 50 ccm Äther bereiteten *Tetrabutyl-tellur*-Lösung fügte man 832 mg (1.8 mMol) *Spirosalz 13a* und rührte 60 Std. Hierbei beobachtete man im Gegensatz zur Umsetzung mit dem entsprechenden Arsonium-Salz **13** kaum eine Aufhellung des Reaktionsgemisches. Nach Abdunsten des Äthers digerierte man den Rückstand mit Äthanol, wobei farbloses *Butyl-bis-2,2'-biphenylylen-phosphoran* (**14a**) ungelöst blieb. Rohausb. 139 mg (0.338 mMol, 19%). Aus Aceton Schmp. 177° (Mischprobe, IR-Vergleich).

*Triphenyl-telluronium-bromid und Butyllithium*: Zu einer Suspension von 131 mg (0.298 mMol) *Triphenyl-telluronium-bromid* (**15**) in 15 ccm Äther tropfte man 1.2 mMol *Butyllithium* in Petroläther. Hierbei entstand momentan eine klare, gelbe Lösung, die man nach Kühlen auf –70° mit 164 mg (0.9 mMol) *Benzophenon* in 10 ccm Äther versetzte. Beim Auftauen auf Raumtemperatur bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach Hydrolyse mit Eiswasser entfärbte sich die ätherische Phase im Verlauf von 8 Min. Nach Zugabe gesätt. *NaJ*-Lösung fielen aus der wäbr. Phase 45 mg (0.106 mMol, 36%) *Tributyl-telluronium-jodid* (**6**) aus. Schmp. 68–71° (Mischprobe, IR-Vergleich). Aus der Ätherschicht erhielt man nach Einengen 201 mg (0.772 mMol, 86%) rohes *Triphenylcarbinol* (**18**), das zwar einen schlechten Schmp. (ca. 130°) zeigte, aber dünn-schichtchromatographisch einheitlich war. Aus  $\text{CCl}_4$  111 mg (0.427 mMol, 48%), Schmp. 162–163° (Mischprobe).

*Telluroniumsalz 20<sup>1)</sup> und Butyllithium*: Eine Suspension von 621 mg (1.33 mMol) **20** in 30 ccm Äther versetzte man wie üblich mit 5.32 mMol *Butyllithium*, wobei wieder momentan eine klare, gelbe Lösung entstand, zu der man bei Raumtemperatur 727 mg (4 mMol) *Benzophenon* in 20 ccm Äther tropfte. Aus der zunächst klaren, grünen Lösung fiel nach etwa 5 Min. unter Aufhellung ein farbloser Niederschlag aus. Nach 30 Min. hydrolysierte man mit Eiswasser, wobei sich zwei klare Schichten bildeten. Aus der wäbr. Phase fällte man mit gesätt. *NaJ*-Lösung 314 mg (0.737 mMol, 55%) *Tributyl-telluronium-jodid* (**6**). Schmp. 72–73° (IR-Vergleich, Mischprobe).

Die zur Trockne gebrachte Ätherschicht wurde mit einem Äther/Äthanol-Gemisch angerieben, wobei farblose Kristalle von *2,2'-Bis-[hydroxy-diphenyl-methyl]-biphenyl* (**5**) ungelöst blieben (105 mg), Schmp. 248–249°. Die Mutterlauge dieses Kristallisats trennte man präparativ dünn-schichtchromatographisch<sup>16)</sup> weiter auf (Laufmittel Cyclohexan/Benzol 3 : 2).

Hierbei isolierte man folgende Produkte: 120 mg (0.78 mMol, 29%) *Biphenyl* und 314 mg (0.945 mMol, 70%) *Diphenyl-2-biphenyl-carbinol* (**22**). Aus Äthanol kristallisierten langsam (!) 204 mg (0.608 mMol, 46%) **22**, Schmp. 91° (Mischprobe mit einem nach *Gilman*<sup>17)</sup> synthetisierten Vergleichspräparat).

Am Startpunkt waren noch 182 mg Substanz verblieben, aus der beim Anreiben mit Äthanol weitere 31 mg an **5** gewonnen werden konnten. Gesamtausb. an **5** also: 136 mg (0.263 mMol, 20%). Schmp. 248–249° (Mischprobe).

<sup>16)</sup> Gerät der Fa. C. Desaga GmbH, Heidelberg, System TNO Delft; Kieselgel HF<sub>254+366</sub> nach Stahl.

<sup>17)</sup> *H. Gilman* und *R. D. Gorsich*, *J. org. Chemistry* **23**, 550 (1958).

*Trimethyl-telluronium-jodid (24)*<sup>18)</sup>: Zu einer Lösung von 120 mMol *Methylithium* in 250 ccm Äther tropfte man bei  $-70^{\circ}$  7.8 g (28.95 mMol) *Tellur-tetrachlorid* in 100 ccm Äther. Zunächst bildete sich ein farbloser Niederschlag, der beim Erwärmen wieder in Lösung ging. Die jetzt grüne Lösung hellte sich bei weiterem Erwärmen zusehends auf, bis bei Raumtemperatur eine gelbe Lösung mit farblosem Niederschlag entstanden war. Nach 30 Min. hydrolysierte man mit Eiswasser, wobei sich die Ätherschicht im Verlauf von ca. 5 Min. völlig entfärbte. Aus der wäbr. Phase erhielt man mit gesätt. *NaJ*-Lösung 7.12 g (23.8 mMol, 82%) rohes *Trimethyl-telluronium-jodid (24)*, das, wie die Analyse zeigte, schon sehr rein war. **24** beginnt bei ca.  $210^{\circ}$  zu sublimieren, die Hauptmenge sublimiert zwischen  $237-244^{\circ}$ .

$C_3H_9TeJ$  (299.6) Ber. C 12.03 H 3.03 Gef. C 12.45 H 2.84

Die Umkristallisation von 2.00 g **24** aus Wasser lieferte 1.69 g (84%) reines **24**, das bei  $213^{\circ}$  zu sublimieren begann und bei  $251-257^{\circ}$  völlig verschwand.

Gef. C 12.28 H 2.96

*Trimethyl-telluronium-jodid (24) und Methylithium*: Zu einer Suspension von 599 mg (2.0 mMol) **24** in 30 ccm Äther gab man 4.0 mMol *Methylithium*. Nach ca. 3 Min. wurde die klare, gelbe Lösung hydrolysiert. Aus der wäbr. Schicht konnten mit gesätt. *NaJ*-Lösung 503 mg (84%) **24** ausgefällt werden. Aus Wasser: 321 mg (54%), Sublimationsbereich:  $250-257^{\circ}$ .

*Trimethyl-telluronium-jodid (24) und 2,2'-Dilithium-biphenyl*: Zu einer Lösung von 4.8 mMol *Dilithium-biphenyl* in 50 ccm Äther fügte man 641 mg (2.14 mMol) **24**, wonach im Verlauf von 15 Min. eine klare, gelbe Lösung entstand. Nach Rühren über Nacht wurde mit Eiswasser hydrolysiert, wobei 280 mg eines bei  $216-230^{\circ}$  schmelzenden, farblosen Niederschlages ausfielen, der nicht weiter untersucht wurde. Die Ätherphase wurde zur Trockne gebracht, in warmem Äthanol aufgenommen und mit äthanol. *Pikrinsäure*-Lösung versetzt. Nach Abkühlen und mehrmaligem Einengen isolierte man insgesamt 402 mg (0.791 mMol, 37%) des *Pikrinsäure-Addukts* von *2,2'-Biphenylylen-tellurid (10)* (Mischprobe).

*2,2'-Biphenylylen-tellurid (10) und Methyljodid*<sup>18)</sup>: 1.5 g (5.37 mMol) **10** löste man in 10 ccm *Methyljodid* und ließ im verschlossenen Gefäß stehen. Nach etwa 5 Stdn. begannen die ersten Kristalle auszufallen. Nach 48 Stdn. gab man absol. Äther zu und saugte ab. Rohausb. an **26**: 1.98 g (4.7 mMol, 87%). Schmp.  $102-104^{\circ}$  (unter Gasentwicklung). Versuche, das Rohprodukt aus Äthanol umzukristallisieren, lieferten **10** zurück.

*Methyl-2,2'-biphenylylen-telluronium-jodid (26) und 2,2'-Dilithium-biphenyl*: Zu einer Lösung von 6.92 mMol *Dilithium-biphenyl* in 100 ccm Äther gab man 1.46 g (3.46 mMol) **26**. Nach ca. 5 Min. war eine nahezu klare Lösung entstanden, in der nur noch einige größere Brocken des Ausgangsproduktes schwammen. Nach weiteren 2 Min. begann ein gelber Niederschlag auszukristallisieren. Nach Rühren über Nacht hatten sich die charakteristischen gelben Nadeln des *Bis-2,2'-biphenylylen-tellurs (1)* ausgebildet. Nach dem Absaugen unter Stickstoff erhielt man 775 mg (1.79 mMol, 52%) bereits reines **1**. Zers.-Bereich  $216-233^{\circ}$  (Mischprobe, IR-Vergleich). Der Zers.-Bereich ist – wie schon mehrfach berichtet – sehr von der Aufheizgeschwindigkeit abhängig und damit außerordentlich uncharakteristisch.

<sup>18)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 1075, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.