

Nicola Petragani und Vicente G. Toscano

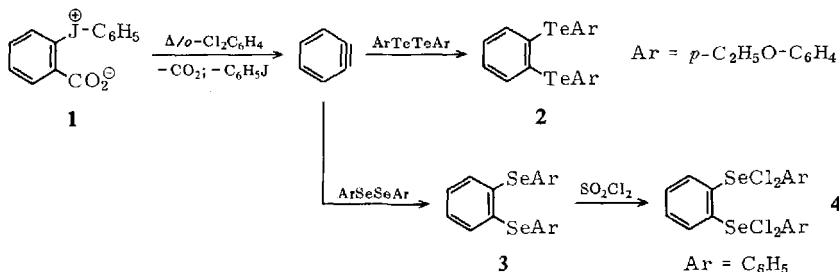
## Notiz über die Umsetzung des Dehydrobenzols mit Ditelluriden, Diseleniden und Disulfiden

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

(Eingegangen am 23. Dezember 1969)

Die Spaltung der Metall(oid)-Metall(oid)-Bindung durch Dehydrobenzol, wobei als Reaktionsprodukte *o*-Phenylenderivate auftreten, scheint bisher wenig bearbeitet zu sein. Das einzige beschriebene Beispiel ist die Spaltung der P—P-Bindung von Tetraäthylidiphosphin durch Dehydrobenzol unter Bildung von 15% *o*-Phenylen-bis-diäthylphosphin<sup>1)</sup>.

Als Ausgangsmaterial für Dehydrobenzol verwendeten wir Diphenyljodonium-*o*-carboxylat<sup>2)</sup>, das sich in siedendem *o*-Dichlorbenzol thermisch zersetzt<sup>3)</sup>. Damit wird die Anwendung basischer Reagentien vermieden, die die Ausgangsprodukte angreifen könnten:



Die Reaktionszeit beträgt ca. 20–30 Min. bei Einsatz der doppelten theoretischen Menge des Jodoniumsalzes.

Die Reaktion mit dem Ditellurid verläuft praktisch quantitativ zu 2, während die mit dem Diselenid nur ca. 60% Ausbeute an 3 erreicht. Im letzten Fall wurde das Reaktionsprodukt als Tetrachlorid 4 isoliert. Das Disulfid schließlich wurde dabei vollständig unverändert zurückgewonnen.

Die Reaktion scheint für die Synthese von Phenylenderivaten des Tellurs und Selens, einer neuen Klasse von Verbindungen, recht geeignet zu sein.

Die erhaltenen Verbindungen wurden durch Analysen, IR- und NMR-Spektren identifiziert. Zum Unterschied vom eingesetzten Ditellurid und Diselenid zeigen 2 und 3 eine charakteristische starke Bande bei 745 bzw. 742/cm.

Das NMR-Spektrum<sup>4)</sup> (in CDCl<sub>3</sub>, Varian A60) des Phenylentellurids 2 zeigt das AA'BB'-System des *ortho*-disubstituierten Benzolringes bei  $\tau = 2.8$  und 3.1 ppm sowie das AA'BB'-

<sup>1)</sup> J. Chatt, F. A. Hart und H. C. Fielding, Amer. Pat. 2922819, C. A. 54, 9847 (1960).

<sup>2)</sup> F. M. Beringer und I. Lillien, J. Amer. chem. Soc. 82, 725 (1960).

<sup>3)</sup> E. Le Goff, J. Amer. chem. Soc. 84, 3786 (1962); Org. Syntheses Vol. 46, 107.

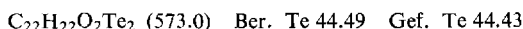
<sup>4)</sup> Wir danken Herrn Dr. H. Günther, Universität Köln, für die Aufnahme und Interpretation des Spektrums.

System der *para*-disubstituierten Ringe bei  $\tau = 2.3$  und  $3.2$  ppm. Das letztgenannte Signal ist den Protonen neben der  $O-CH_2CH_3$ -Gruppe zuzuordnen. Die Äthylprotonen sind in ihrer typischen Aufspaltung als Quartett und Triplett erkennbar. Die Integration stimmt mit den Protonenzahlen überein.

Bei der Reaktion des Ditellurids tritt statt des beschriebenen Produktes manchmal auch eine andere amorphe Verbindung mit geringerem Te-Gehalt und höherem Schmelzpunkt auf. Die Struktur und der zu diesem zweiten Produkt führende Reaktionsablauf werden untersucht.

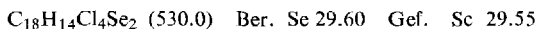
### Beschreibung der Versuche

*o*-Phenylen-bis-[*p*-äthoxy-phenyltellurid] (2): 0.50 g (0.001 Mol) Bis-[*p*-äthoxy-phenyl]-ditellurid und 0.65 g (0.002 Mol) Diphenyljodonium-*o*-carboxylat (1) in 5 ccm *o*-Dichlorbenzol wurden langsam auf  $180-190^\circ$  erhitzt; diese Temperatur wurde dann 30 Min. eingehalten. Während die anfangs rote Farbe des Ditellurids langsam verblaßte, entwickelte sich  $CO_2$ . Die blaßgelbe Lösung, i. Vak. eingeeengt, hinterließ ein dickes Öl, das langsam kristallisierte. 0.55 g (97%) blaßgelbe Prismen aus Eisessig, Schmp.  $114-115^\circ$ .



*o*-Phenylen-bis-phenylselenid-Se.Se.Se'.Se'-tetrachlorid (4): 0.62 g (0.002 Mol) Diphenyl-diselenid und 1.3 g (0.004 Mol) Diphenyljodonium-*o*-carboxylat (1) in 10 ccm *o*-Dichlorbenzol wurden wie oben behandelt. Das hier anfallende Öl (3) konnte nicht destilliert werden.

Das Produkt einer anderen Umsetzung wurde bei  $0^\circ$  mit 0.6 g  $SO_2Cl_2$  in Benzol versetzt. Das erhaltene kristallisierte Produkt wurde abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Ausb. 0.60 g (57%) blaßgelbe Prismen aus THF und Petroläther ( $30-50^\circ$ ), Schmp.  $196-200^\circ$  (Zers.).



Versuchte Umsetzung von Phenyldisulfid mit 1: 1.10 g (0.005 Mol) Diphenyldisulfid und 3.25 g (0.01 Mol) Jodoniumsalz 1 in 20 ccm *o*-Dichlorbenzol wurden wie oben behandelt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels und Behandlung des Rückstands mit Äthanol wurde das Ausgangs-Disulfid vollständig zurückgewonnen.

[475/69]

© Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Rudolf Criegee, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel, Verlag Chemie, GmbH, (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3, Postfach 129/149 — Fernsprecher (06201) 3635  
Fernschreiber 465516 vchw d

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält der Verlag sich vor. — Nach dem am 1. Januar 1966 in Kraft getretenen Urheberrechtsgesetz der Bundesrepublik Deutschland ist für die fotomechanische, xerographische oder in sonstiger Weise bewirkte Anfertigung von Vervielfältigungen der in dieser Zeitschrift erschienenen Beiträge zum eigenen Gebrauch eine Vergütung zu bezahlen, wenn die Vervielfältigung gewerblichen Zwecken dient. Die Vergütung ist nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. in Frankfurt/M. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie in Köln abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 und 1. 1. 1961 zu entrichten. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 330.— zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 30.— (In diesen Preisen sind 5.5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugshedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 9, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40—42, Postfach 9075, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres. Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. — Erscheint monatlich.

Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Weinheim/Bergstr. und Bad Homburg v. d. H.