

## Mono- und Bis(phenyltelluro)methylithium

Dieter Seebach\*<sup>1)</sup> und Albert K. Beck

Gates and Crellin Laboratories of Chemistry, California Institute of Technology,  
Pasadena, Calif. 91109, USA

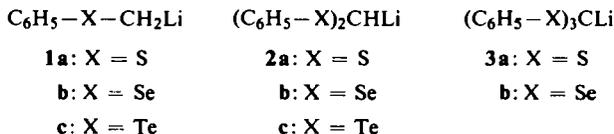
Eingegangen am 15. Juli 1974

Lösungen der Titelverbindungen lassen sich aus Bis(phenyltelluro)methan (7) leicht darstellen, das monosubstituierte Li-Derivat durch  $C_6H_5Te/Li$ -Austausch mit Alkylithium, das disubstituierte durch direkte Metallierung mit Lithium-diisopropylamid. In beiden Fällen wurde dies durch Deuterolyse und Umsetzung mit Elektrophilen bewiesen. Die neuen Tellurderivate werden mit den Schwefel- und Selen-Isologen verglichen.

### Mono- und Bis(phenyltelluro)methylithium

Solutions of the title compounds are readily prepared from bis(phenyltelluro)methane (7): the monosubstituted one by transmetalative  $C_6H_5Te/Li$ -exchange with alkylithium, the disubstituted one by direct metalation with lithium diisopropylamide. This was proved in both cases by deuterolysis and derivatization with electrophiles. The new tellurium derivatives are compared with the sulfur and selenium analogues.

Vor einiger Zeit stellten wir „überrascht“ fest<sup>2,3)</sup>, daß sich die Schwefelverbindungen **1a**, **2a**, **3a** und die Selenisologen **1b**, **2b**, **3b** in THF-Lösung in ihrer thermischen Stabilität nur wenig unterscheiden. Wir hatten erwartet, daß die Phenylselenogruppen das carbanionide Zentrum dieser Methylithiumderivate schlechter stabilisieren als die entsprechenden Schwefelsubstituenten, deren stabilisierender Effekt gewöhnlich



mit der Delokalisierung der negativen Ladung am Kohlenstoff in 3d-Orbitale des Schwefels in Verbindung gebracht wird<sup>4)</sup>. Die 4d-Orbitale des Selens sollten, wenn überhaupt, diesen Effekt viel schwächer zeigen. Obwohl die thermische Stabilität nicht von der absoluten energetischen Lage eines Moleküls, sondern von der Höhe

<sup>1)</sup> Sonderdruckanfragen bitte an folgende Adresse: Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14 Chemie der Universität, D-6300 Gießen, Ludwigstraße 21.

<sup>2)</sup> D. Seebach und N. Peleties, *Angew. Chem.* **81**, 465 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 450 (1969).

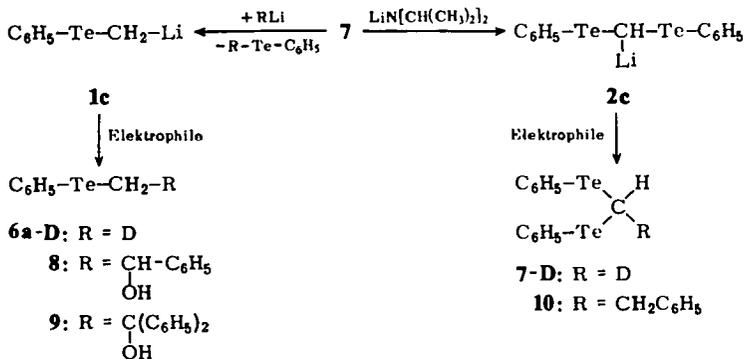
<sup>3)</sup> D. Seebach und N. Peleties, *Chem. Ber.* **105**, 511 (1972).

<sup>4)</sup> Siehe z. B. die Übersichtsartikel: D. Seebach, *Angew. Chem.* **81**, 690 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 639 (1969); D. L. Coffen, *Rec. Chem. Progr.* **30**, 275 (1969).



zugänglich, so daß wir zu seiner Darstellung die  $\text{CH}_2$ -Einschiebung  $5 \rightarrow 7$  verwenden mußten, die für *p*-Methoxy- und *p*-Äthoxyphenyltelluroacetal schon früher eingesetzt worden war<sup>12)</sup>, mit Diazomethan als  $\text{CH}_2$ -Quelle.

Nach unseren Erfahrungen mit den Phenylselenomethylithium-Verbindungen **1b**, **2b** und **3b**<sup>2,3)</sup> versuchten wir erst gar nicht, das Phenyltelluromethylithium **1c** durch direkte Metallierung von Telluroanisol (**6a**) zu erzeugen. Es zeigt sich, daß das Telluroacetal **7** von Alkylolithiumverbindungen  $\text{RLi}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ , *n*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , *t*- $\text{C}_4\text{H}_9$ , in THF-Lösung bei  $-80^\circ\text{C}$  praktisch momentan unter Bildung von **1c** und des entsprechenden Alkylphenyltellurids vom Typ **6** gespalten wird. Dies konnte durch Deuterolyse und Umsetzung mit Benzaldehyd und Benzophenon bewiesen werden, die zu Monodeuteriotelluroanisol **6a-D** bzw. den Alkoholen **8** und **9** führten.



Die Lösung der Li-Verbindung **1c** ist grünstichig gelb. Wir bewahrten solche Lösungen bis zu 24 h bei  $0^\circ\text{C}$  unter Inertgasatmosphäre auf, ohne eine Zersetzung feststellen zu können (s. exp. Teil). Damit ist bewiesen, daß Phenyltelluromethylithium wie die Schwefel- und Selenisologen erstaunlich stabil ist. Bei  $0^\circ\text{C}$  kann weder carbenoide Zerfall ( $\alpha$ -Eliminierung), noch eine *Wittig*-Umlagerung (zu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{TeLi}$ ), noch Ummetallierung zu kernmetallierten Produkten (*o*-, *m*-, *p*- $\text{LiC}_6\text{H}_4\text{TeCH}_3$ ) beobachtet werden.

Das Bis(phenyltelluro)methylithium (**2c**) erhielten wir ebenfalls aus dem Telluroacetal **7**. Die Acidität der  $\text{CH}_2$ -Gruppe von **7** ist groß genug für eine direkte Metallierung mit Lithium-diisopropylamid bei  $-80^\circ\text{C}$  in THF, was wiederum durch Deuterolyse zum Monodeuterio-Derivat **7-D** nachgewiesen wurde. Benzilylierung liefert das Phenyltelluroacetal **10** von Phenylacetaldehyd.

Diese Versuche zeigen, daß auch  $\alpha$ -(Phenyltelluro)methylithiumverbindungen leicht erzeugbare, stabile „Carbenoide“ sind, obwohl hier eine d-Orbitalstabilisierung kaum mehr eine Rolle spielen kann.

Unsere Erwartungen, die neuen Lithiumorganyle **1c** und **2c** für synthetische Zwecke verwerten zu können, erfüllten sich nicht. Es ist ganz allgemein unerquicklich, mit telluroorganischen Verbindungen zu arbeiten; ihre Lösungen werden an der Luft schnell trüb und scheiden gemäß Literatur<sup>13)</sup> „undefinierbare“ Oxidationsprodukte ab.

<sup>12)</sup> N. Petragani und G. Schill, Chem. Ber. **103**, 2271 (1970).

Mit dem Tellurid **6b** führten wir einige „absichtliche“ Oxidationen mit Sauerstoff in saurer und alkalischer Lösung und mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch. In keinem Fall konnten wir dabei definierte, tellurfreie Verbindungen isolieren. Die Tellurverbindungen verhalten sich also in dieser Beziehung ganz anders als die Selen-Analoga<sup>14-17)</sup>.

Die Tabelle stellt die Verschiebungen entsprechender Protonen im NMR-Spektrum isolomer Schwefel-<sup>11,17,18)</sup>, Selen-<sup>2,3,17)</sup> und Tellurderivate einander gegenüber. (Genauere Angaben über die NMR-Spektren der Tellurverbindungen sind im exp. Teil gemacht.) Wie man sieht, haben diese Heteroatome außer in zwei der isologen Reihen, den  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{X}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ - und den  $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{X})_2\text{CH}_2$ -Verbindungen, in denen die Effekte gegenläufig sind, kaum einen Einfluß auf die chemischen Verschiebungen.

Tab. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte in  $\text{CCl}_4$  mit TMS als innerem Standard) der hervorgehobenen Wasserstoffe isolomer Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen

Verbindung	Verschiebung		
	X = S	X = Se	X = Te
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{X}-\text{CH}_3$ (Thio-, Seleno-, Telluroanisol)	2.2 <sub>1</sub>	2.2 <sub>0</sub>	2.1 <sub>0</sub>
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{X}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (Butylphenylsulfid, -selenid, -tellurid)	2.8 <sub>2</sub>	2.8 <sub>0</sub>	2.8 <sub>6</sub>
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{X}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [1,1-Diphenyl-2-(phenylthio)-, -(phenylseleno)-, -(phenyltelluro)- äthanol]	3.7 <sub>1</sub>	3.6 <sub>7</sub>	3.8 <sub>0</sub>
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{X}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ ( <i>tert</i> -Butylphenylsulfid, -selenid, -tellurid)	1.1 <sub>7</sub>	1.3 <sub>9</sub>	1.5 <sub>8</sub>
$(\text{C}_6\text{H}_5-\text{X})_2\text{CH}_2$ [Bis(phenylthio)-, -seleno-, -telluro)methan]	4.2 <sub>3</sub>	4.0 <sub>5</sub>	3.8 <sub>0</sub>
$(\text{C}_6\text{H}_5-\text{X})_3\text{CH}$ [Tris(phenylthio, -seleno)methan]	5.4 <sub>8</sub>	5.4 <sub>2</sub>	—

Wir danken der *Division of Chemistry and Chemical Engineering* des *California Institute of Technology* für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes und großzügiger Mittel zur Durchführung dieser Untersuchungen. A. K. B. ist der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Finanzierung seines sechsmonatigen USA-Aufenthaltes zu Dank verpflichtet.

13) Siehe Lit.-Zit. in Methoden der Org. Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 9, S. 929, Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

14) G. Ayrey, D. Barnard und D. T. Wodbridge, J. Chem. Soc. 1962, 2089.

15) D. N. Jones, D. Mundy und R. D. Whitehouse, J. C. S. Chem. Commun. 1970, 86.

16) K. B. Sharpless und R. F. Lauer, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2697 (1973); K. B. Sharpless, M. W. Young und R. F. Lauer, Tetrahedron Lett. 1973, 1979.

17) D. Seebach und A. K. Beck, unveröffentlichte Versuche.

18) D. Seebach, Chem. Ber. 105, 487 (1972).

## Experimenteller Teil

Alle Versuche mit Tellurverbindungen wurden in einem gut ziehenden Abzug durchgeführt. Es wurden stets Handschuhe getragen. Die benutzten Geräte wurden in einem HNO<sub>3</sub>-Bad vorgereinigt. Unsere Arbeitstechnik für die Handhabung von lithiumorganischen Verbindungen ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben<sup>3,18)</sup>. Lösungen von Tellurverbindungen müssen stets unter Argon gehalten werden, da sie sich bei Berührung mit der Luft schnell trüben. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer 225-Gitterspektrometer, die NMR-Spektren mit einem Varian-A-60-Gerät aufgenommen. Wegen der Giftigkeit und Geruchsbelästigung wurden nicht alle Verbindungen bis zur passenden Elementaranalyse gereinigt.

**Herstellung der Lösung von Phenyltellurolithium (4):** Zu einer unter Argonatmosphäre heftig gerührten Suspension von elementarem Tellur (Pulver, Merck) in wasserfreiem THF (12 ml/g Tellur) gibt man eine Phenyllithiumlösung (1.5–2.0 M in Äther, Benzol). Das Reaktionsgemisch erwärmt sich. Nach beendeter Zugabe wird noch 2 h bei Raumtemp. und 1 h unter Erhitzen und unter Rückfluß weitergerührt. Das Tellur hat sich zum größten Teil gelöst. Die so erhaltene Lösung von **4** wird für die Darstellung von Ditellurid und von Telluriden verwendet; sie sollte nicht länger als einige Stunden aufbewahrt werden.

**Diphenylditellurid (5):** Eine 4-Lösung aus 25.5 g Tellur (0.2 mol) wird in 1 Liter Wasser gegossen. Man leitet durch die Mischung 1 h Sauerstoff, gibt anschließend 100 ml Benzol zu und trennt die Schichten. Die organische Phase wird dreimal mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt. Ausb. an dunkelbraunen Kristallen 41.0 g (100%), aus Äthanol 31.4 g (77%, ohne Aufbereitung der Mutterlauge) feine rotbraune Nadeln, Schmp. 63.8–65.0°C (Lit.<sup>19)</sup> 53–54°C, Lit.<sup>8a)</sup> 60–62°C; Lit.<sup>8b)</sup> 66°C).

**Methylphenyltellurid (6a):** Eine Lösung von **4**, aus 3.0 g Tellur (24 mmol) hergestellt, wird mit 1.46 ml Methyljodid (23.5 mmol) versetzt und 1/2 h unter Rückfluß erhitzt. Man gießt ins dreifache Volumen Wasser, trennt die Schichten, extrahiert die wäbr. Phase zweimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, die vereinigten organischen Phasen dreimal mit Wasser, trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engt ein. Das zurückbleibende braune Öl wird i. Vak. destilliert. Ausb. 2.1 g (43%) gelbes Öl, Sdp. 57–58°C/0.7 Torr (Lit.<sup>20)</sup> 118–122°C/22 Torr). — NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.11 ppm [CH<sub>3</sub>, s und d, J(<sup>1</sup>H/<sup>125</sup>Te) = 21.5 Hz], 7.1 (3 arom. H, m), 7.5 (2 arom. H, m).

**n-Decylphenyltellurid (6b):** Man versetzt eine Lösung von **4** (aus 3.0 g, 24 mmol, Tellur) mit 5.0 ml n-Decylbromid (24 mmol), erhitzt 1 h unter Rückfluß und gießt ins doppelte Volumen Wasser. Die wäbr. Schicht wird dreimal mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit 7proz. Kalilauge und einmal mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (8.4 g) wird auf 6 g Kieselgel adsorbiert, das auf eine Säule von 75 g Kieselgel in Cyclohexan gegeben wird. Eluieren mit 150 ml Cyclohexan liefert zunächst 2.5 g eines Öls, das laut NMR-Spektrum hauptsächlich aus unumgesetztem n-Decylbromid besteht. Die nächsten 200 ml Eluat enthalten 2.2 g (29%) reines **6b**, ein gelbes Öl. — NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.88 ppm (endständige CH<sub>3</sub>, degeneriertes t), 1.25 (7 CH<sub>2</sub>-Gruppen, verbreitertes s), 1.4–2.0 (β-Te-CH<sub>2</sub>, m), 2.83 (α-Te-CH<sub>2</sub>, t, J = 7 Hz), 7.1 (3 arom. H, m), 7.65 (2 arom. H, m). — IR (pur): 2960, 2920, 2850, 1465, 720, 690 cm<sup>-1</sup>.

**Allylphenyltellurid (6c):** Eine 51 mmol **4** enthaltende Lösung wird mit 5.0 ml (60 mmol) Allylbromid 15 h bei Raumtemp. gerührt. Man gießt in Wasser und extrahiert mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

<sup>19)</sup> K. Lederer, Ber. Deut. Chem. Ges. **48**, 1345 (1915).

<sup>20)</sup> H. H. Glazebrook und T. G. Pearson, J. Chem. Soc. **1939**, 589.

Die Methylenchloridlösung wird mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand (16.0 g) wird i. Vak. destilliert. Sdp.  $62-63^\circ\text{C}/0.3$  Torr, Ausb. 5.5 g (45%) gelbes Öl. — NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.52$  ppm (allylische  $\text{CH}_2$ , d,  $J = 8$  Hz), 4.5–6.5 [ABC-Multipllett der vinyllischen Wasserstoffe, endständige  $\text{CH}_2$  als zwei feinaufgespaltene Dubletts bei 4.65 ( $J = 10$  Hz) und 4.70 ( $J = 16$  Hz), vinyllisches  $\beta$ -Tellurproton bei 5.9 (t von d von d)], 7.20 (3 arom. H, m), 7.65 (2 arom. H, m).

*Bis(phenyltelluro)methan (7)*

a) *Aus 4 und Methylenjodid*: Zur Rkt.-Mischung aus 10 g (78.5 mmol) Te und Phenyllithium gibt man bei Raumtemp. 3.6 ml (43.8 mmol) Dijodmethan, wobei Erwärmung eintritt. Es wird noch 1 h unter Rückfluß gekocht, dann in Wasser gegossen und mit Chloroform, wie für die anderen Alkylierungen von **4** oben beschrieben, aufgearbeitet. Aus dem resultierenden braunen Öl scheidet sich beim Stehenlassen ein schwarzer Teer ab. 6.0 g des überstehenden Öls werden mit Cyclohexan 1:1 gemischt und auf eine Säule aus 80 g Silicagel in Cyclohexan gegeben. Die ersten 475 ml Cyclohexaneluat liefern nach Eindampfen ein Öl, das im NMR-Spektrum nur Aromatensignale enthält. Die nächsten 550 ml enthalten 1.1 g (6%) reines **7**, laut Spektren und Schmp. mit einer nach dem Diazomethanverfahren erhaltenen Probe identisch.

b) *Aus 5 und Diazomethan*: Eine Lösung von 20.0 g (49 mmol) reinem **5** in 300 ml Äther wurde unter Rühren und Eiskühlung mit einer äther. Lösung von Diazomethan versetzt. Gewöhnlich springt die Reaktion unter Stickstoffentwicklung sofort an. Wenn nicht, muß das Eisbad vorübergehend entfernt werden. Das Ende der Reaktion zeigt sich durch plötzlichen Farbwechsel von braun, der Farbe der Ditelluridlösung, nach leuchtend gelb an. Bei einigen Ansätzen bildete sich während der Umsetzung ein feiner weißer Niederschlag, der vor der Aufarbeitung abfiltriert wird. Durch die gelbe Lösung wird zur Entfernung eventuell vorhandenen überschüss. Diazomethans 1/2 h ein langsamer Strom von Stickstoff geleitet. Einengen im Rotationsverdampfer liefert ein öliges Rohprodukt, das gelegentlich durchkristallisiert. Ausb. 18.0 g (87%), NMR-Spektrum mit dem der analysenreinen Verbindung identisch. Aus Pentan/Benzol 14.3 g (69%) derbe, gelbe Prismen, Schmp.  $35.0-36.0^\circ\text{C}$ . — NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.80$  ppm [ $\text{CH}_2$ , s und d ( $J(^1\text{H}/^{125}\text{Te}) = 19$  Hz)], 7.15 (6 arom. H, m), 7.65 (4 arom. H, m). — IR (fest, zwischen NaCl-Platten): 3050, 1580, 1470, 1430, 1060, 1040, 1020, 1000, 730 und  $690\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Te}_2$  (423.4) Ber. C 36.87 H 2.85 Gef. C 37.54 H 2.82

*Phenyltelluromethylithium (1c) aus 7 und Alkylolithiumverbindungen: Deuterolyse zu  $\alpha$ -Deuteriotelluroanisol (6a-D) und Stabilität*

a) *Spaltung von 7 mit Methylithium*: Eine auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlte, gerührte Lösung von 2.12 g (5.0 mmol) **7** in 20 ml absol. THF wird innerhalb von 1 min mit 3.00 ml einer äther. 1.82 M Lösung von Methylithium (entspricht 5.46 mmol oder 9% Überschuß) versetzt. Nach beendeter Zugabe ist die ehemals leuchtend gelbe Lösung gelbgrün; 10 min später wird eine 2.5-ml-Probe mit einer gekühlten Spritze entnommen und in Wasser gespritzt. Aufarbeitung mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lieferte eine Probe von reinem Methylphenyltellurid (**6a**), das laut NMR-Spektrum keine Spur der Ausgangsverbindung **7** enthält. Nach 35 min wird wieder eine Probe entnommen und in  $\text{D}_2\text{O}$  gegeben. Dieses Mal zeigt das NMR-Spektrum neben dem  $\text{CH}_3$ -Singulett, um 1 Hz nach höherem Feld verschoben, das Triplet (1.6 Hz) des Monodeuterioderivates **6a-D**. Die Lösung wird unter Argonüberdruck verschlossen und bei  $-20^\circ\text{C}$  16 h stehengelassen. Deuterolyse ergab danach noch immer eine reine Probe des 1:1-Gemisches von **6a** und **6a-D**. Auch nach 20 h bei  $0^\circ\text{C}$  konnten keine Abnahme der Li-Verbindung oder Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

b) *Spaltung von 7 mit n-Butyllithium*: Die wie oben durchgeführte 1:1-Umsetzung liefert nach Hydrolyse ein 1:1-Gemisch aus Telluroanisol (**6a**) und n-Butylphenyltellurid (NMR siehe Tabelle).

c) *Spaltung von 7 mit tert-Butyllithium*: Während der Zugabe einer Lösung von *tert*-Butyllithium in n-Hexan zur  $-78^{\circ}\text{C}$  kalten THF-Lösung von **7** färbte jeder Tropfen die Reaktionsmischung vorübergehend intensiv rot. Beim ersten Tropfen Überschub blieb die Lösung für fast 10 min rot. 5 min nach beendeter Zugabe wurde eine Probe entnommen und deuterolytisiert. Das NMR-Spektrum der so erhaltenen Probe zeigt neben Aromatensignalen nur das  $\text{CH}_2\text{D}$ -Triplet bei  $\delta = 2.1$  ppm und das *tert*-Butyl-Singulett bei 1.58 ppm, Verhältnis 10:2:9.

*1-Phenyl-2-(phenyltelluro)äthanol (8)*: Zu einer aus 2.12 g (5.0 mmol) **7** und 5.2 mmol Methylithium hergestellten Lösung von **6a** und **1c** gibt man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  0.51 ml (5 mmol) reinen Benzaldehyd und läßt innerhalb von 1.5 h auf  $0^{\circ}\text{C}$  aufwärmen. Die Aufarbeitung mit Methylenechlorid als Lösungsmittel liefert 2.54 g eines gelben Öls, das auf eine Säule aus 10 g Kieselgel in Cyclohexan gegeben wird. Eluieren ergibt folgende Fraktionen: 1.04 g (125 ml Cyclohexan), 0.02 g (50 ml Cyclohexan), 0.95 g (250 ml Cyclohexan + 10% Äther), 0.15 g (100 ml Äther). Die erste Fraktion besteht nach dem NMR-Spektrum aus reinem **6a**, die dritte, ein gelbes Öl, aus reinem **8** (Ausb. 60%). — NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\text{CH}_2$   $\delta = 3.15$  ppm (d,  $J = 6.5$  Hz), CH 4.75 (t,  $J = 6.5$  Hz), 8 aromat. H um 7.15 (m) und 2 aromat. H um 7.60 (m).

*1,1-Diphenyl-2-(phenyltelluro)äthanol (9)*: In einem 5-mmol-Ansatz wird, wie vorstehend beschrieben, Benzophenon mit **1c** umgesetzt. Reaktionsdauer: 7 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$ , 14 h bei  $-20^{\circ}\text{C}$  und 2 h bei  $0^{\circ}\text{C}$ . Zur Aufarbeitung wird in Wasser/Methylenechlorid gegossen, die wäbr. Schicht dreimal mit diesem Lösungsmittel extrahiert, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wird auf eine Säule aus 20 g Kieselgel in Cyclohexan gegeben und so lange mit diesem Lösungsmittel eluiert, bis die schnellaufende rote Zone ausgelaufen ist. Danach eluiert man mit Cyclohexan/10% Äther eine gelbe Zone, die 1.58 g (80%) eines hellbraunen Öls liefert, das durchkristallisiert. Aus 1,2-Dichloräthan/Pentan 0.83 g (40%) **9** in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp.  $89.5-90.0^{\circ}\text{C}$ . — NMR ( $\text{CCl}_4$ ): OH  $\delta = 3.15$  ppm (s),  $\text{CH}_2$  3.81 [s und d,  $J(^1\text{H}/^{125}\text{Te}) = 20$  Hz], 13 aromat. H um 7.2 (m), 2 aromat. H um 7.65 (m). — IR (KJ-Pille): 3500, 3480, 3450, 3080, 3055, 3030, 3020, 3000, 2940, 1570, 1490, 1465, 1445, 1430, 1410, 1320, 1235, 1165, 1150, 1060, 1025, 1010, 995, 965, 880, 760, 745, 730, 690, 645 und  $590\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{OTe}$  (401.9) Ber. C 59.76 H 4.51 O 3.98 Gef. C 59.87 H 4.69 O 4.03

*Bis(phenyltelluro)methylithium (2c), Deuterolyse zu Monodeuteriobis(phenyltelluro)-[ $^2\text{H}$ ]-methan (7-D)*: Zu einer bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührten Lösung von 1.42 ml (10.0 mmol) Diisopropylamin in 15 ml THF gibt man 5 mmol einer 2.1 M Lösung von Butyllithium in Hexan und entfernt für 15 min das Kältebad. Nach erneutem Abkühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  wird in 5 min die gelbe Lösung von 2.12 g (5.0 mmol) **7** in 15 ml THF zugetropft. Man rührt weitere 45 min bei  $-50^{\circ}\text{C}$  Badtemp. und entnimmt eine Probe der gelbbraunen Lösung, die in  $\text{D}_2\text{O}$  gespritzt wird. Aufarbeitung mit Methylenechlorid liefert **7-D**, in dessen NMR-Spektrum das scharfe 2 H-Singulett des eingesetzten **7** bei  $\delta = 3.80$  ppm zu einem verbreiterten 1 H-Singulett (bez. auf die Integrationshöhe der Aromatenmultiplets) verwandelt ist.

*2-Phenyl-1,1-bis(phenyltelluro)äthan (10)*: In eine nach vorstehendem Rezept aus je 5 mmol Lithium-diisopropylamid und **7** hergestellte Lösung von **2c** injiziert man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  auf einmal 0.60 ml (0.86 g, 5.0 mmol) reines Benzylbromid, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung aufhellt. Reaktionszeiten/Temperaturen: 2 h/ $-78^{\circ}\text{C}$ , dann 16 h/ $-20^{\circ}\text{C}$ , dann noch

3 h/0°C. Man gießt in Wasser und arbeitet mit Methylenechlorid auf, wie für die Isolierung von **9** oben angegeben. Das Rohprodukt ist ein rotbraunes Öl (2.59 g, 100%), das gelegentlich durchkristallisiert. Waschen mit kaltem Pentan entfernt die rote Farbe zum größten Teil, anschließende Umkristallisation aus 1,2-Dichloräthan führt zu derben gelben Kristallen vom Schmp. 38.5–39.5°C. — NMR (CCl<sub>4</sub>): CH<sub>2</sub> δ = 3.33 ppm (d, *J* = 7.5 Hz), CH 4.53 (t, *J* = 7.5 Hz), 11 arom. H um 7.1 (m), 4 arom. H um 7.7 (m). — IR (rein, zwischen NaCl-Platten): 3060, 3020, 1570, 1490, 1470, 1450, 1430, 1060, 1015, 995, 730 und 690 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>Te<sub>2</sub> (513.5) Ber. C 46.77 H 3.53 Gef. C 47.06 H 3.61

[284/74]