

Notiz / Note

Tris(trimethylsilyl)methantellurenylhalogenide (Me₃Si)₃C₂TeX (X = Cl, Br, I):
Synthese stabiler Alkantellurenylhalogenide

Karlheinz Giselbrecht, Benno Bildstein und Fritz Sladky*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck,
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck

Eingegangen am 1. März 1989

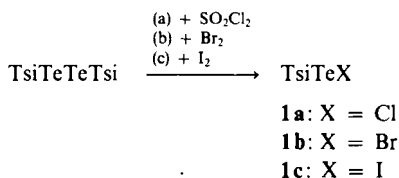
Key Words: Alkanatellurenyl halides / Tris(trimethylsilyl)methantellurenyl halides / Methyl tris(trimethylsilyl)methyl telluride / Phenyl tris(trimethylsilyl)methyl telluride

Tris(trimethylsilyl)methantellurenyl Halides (Me₃Si)₃C₂TeX
(X = Cl, Br, I): Synthesis of Stable Alkanatellurenyl Halides

The first stable and isolable alkanatellurenyl halides, tris(trimethylsilyl)methantellurenyl chloride, bromide, and iodide (**1a–c**) are obtained quantitatively by halogenolysis of bis[tris(trimethylsilyl)methyl] ditelluride with SO₂Cl₂, Br₂, and I₂, respectively. Their synthetic potential is exemplified by transformation to methyl tris(trimethylsilyl)methyl telluride (**2**) and phenyl tris(trimethylsilyl)methyl telluride (**3**).

Im Gegensatz zu den synthetisch weitverwendeten Arenalenyhalogeniden¹⁾ sind Arentellurenylhalogenide nur stabil gegenüber Dismutierung oder Disproportionierung, wenn *ortho*-ständige Carbonyl-, Nitro- oder Azo-Gruppen als chelatisierende Donoren fungieren²⁾. Diese Tendenz ist so ausgeprägt, daß 3-(Aryltelluro)propenoylhalogenide leicht in 1,2-Oxatellurol-1-iumhalogenide umlagern³⁾. Als bislang erste Alkantellurenylhalogenide zersetzen sich [2-(Halogenocarbonyl)benzyl]tellurenylhalogenide auch bei tiefer Temperatur innerhalb von Stunden⁴⁾.

Ausgehend von Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]ditellurid⁵⁾, Tsi₂Te₂ [(Me₃Si)₃C = Tsi, Trisyl-Gruppe] gelang es nunmehr, durch Halogenolyse mit SO₂Cl₂, Br₂ bzw. I₂ die entsprechenden Trisyltellurenylhalogenide **1a–c** herzustellen.



Die Reaktionen verlaufen in Pentan oder THF bei stöchiometrischen Ansätzen quantitativ, wobei die tiefgrüne Lösung von Tsi₂Te₂ in tiefblaue Lösungen der Trisyltellurenylhalogenide übergehen, aus der **1a–c** als schwarzblaue Kristalle (Zers.-P. ca. 110 °C) isoliert werden können. Nach erneutem Lösen der Kristalle werden wiederum ausschließlich die für **1a–c** charakteristischen NMR-Signale beobachtet. **1a–c** sind somit die ersten in Lösung und Substanz stabilen Alkantellurenylhalogenide. Der Grund dafür dürfte in der Destabilisierung der Te–Te-Bindung durch die sterisch sehr anspruchsvollen Trisyl-Gruppen liegen, wodurch eine Redismutation zu Tsi₂Te₂ und X₂ verhindert wird. Tatsächlich wurde für Tsi₂Te₂ der längste bisher bekannte Te–Te-Bindungsabstand von 2.783(1) Å⁶⁾ für Ditelluride gefunden.

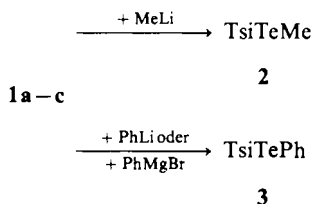
Die ¹²⁵Te-NMR-Signale zeigen die erwartete Tieffeldverschiebung im Vergleich mit Tsi₂Te₂, die mit steigender Elektronen negativität des Halogens zunimmt (Tab. 1). **1a–c** sind im Vakuum sublimierbar und bereits bei 25 °C ausreichend flüchtig, um Massenspektren (EI, 70 eV) mit den Molekülpeaks und korrekter Isotopenverteilung zu erhalten.

Tab. 1. NMR-Daten von **1a–c**, **2** und **3**^{a)} [Tsi = (Me₃Si)₃C]

	¹ H-NMR [ppm]	¹²⁵ Te-NMR [ppm]
TsiTeTeTsi	0.27	+ 340
TsiTeCl (1a)	0.35	+ 1693
TsiTeBr (1b)	0.35	+ 1347
TsiTeI (1c)	0.35	+ 1185
TsiTeMe (2)	0.28 (Tsi) 2.05 (Me)	+ 205 (q) ^{b)}
TsiTePh (3) ^{c)}	0.25 (Tsi) 8.15 (2H) 7.35 (1H) 7.20 (2H)	+ 520

^{a)} Spektrometer Bruker WP 80, ppm rel. zu TMS und Me₂Te, Lösungsmittel CCl₄, THF (Tsi₂Te₂). – ^{b)} ²J(¹²⁵Te, ¹H) = 28 Hz. – ^{c)} ¹³C-NMR (ppm rel. TMS): 5.1 (9C), 111.2 (1C), 128.0 (2C), 129.1 (1C), 143.2 (2C).

Um das synthetische Potential von **1a–c** zu testen, wurden exemplarische Substitutionsreaktionen mit Lithiumorganen und Grignard-Verbindungen durchgeführt.



Die Reaktionen verlaufen in guter Ausbeute und führen zu stabilen Diorganytelluranen **2** und **3**, die isoliert und durch NMR (Tab. 1) und Massenspektren charakterisiert wurden.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen und Messungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. – MS: Varian MAT CH 7. – NMR: siehe Tab. 1.

Tris(trimethylsilyl)methantellurenyl-chlorid (1a), -bromid (1b), -iodid (1c): Zu jeweils 1.00 g (1.40 mmol) $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{Te}_2$, gelöst in 20 ml THF oder Pentan, werden unter Rühren bei Raumtemp. 0.110 ml (1.40 mmol) SO_2Cl_2 , 0.072 ml (1.4 mmol) Br_2 bzw. 0.350 g (1.40 mmol) I_2 , jeweils gelöst in 20 ml THF oder Pentan, getropft. Nach beendeter Zugabe ist die anfänglich tiefgrüne Lösung jeweils tiefblau geworden. Mit Ausnahme von I_2 werden bei Verwendung eines Überschusses von SO_2Cl_2 bzw. Br_2 die entsprechenden Trisyltellurtrihalogenide erhalten⁷⁾. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus Isopropylalkohol liefert in praktisch quantitativer Ausb. **1a–c** als blauschwarze Kristalle mit einem Zers.-P. von ca. 110 °C. – MS (EI, 70 eV, 25 °C, Massen bezogen auf ^{130}Te , ^{127}I , ^{81}Br und ^{37}Cl): **1a**: m/z (%) = 398 (20, M^+), 383 (10, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 361 (40, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 273 (100, $\text{TsiTe}^+ - \text{TMS}$); **1b**: m/z (%) = 442 (30, M^+), 427 (20, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 361 (40, $\text{M}^+ - \text{Br}$), 273 (100, $\text{TsiTe}^+ - \text{TMS}$); **1c**: m/z (%) = 488 (5, M^+), 473 (1, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 361 (30, $\text{M}^+ - \text{I}$), 273 (100, $\text{TsiTe}^+ - \text{TMS}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{ClSi}_3\text{Te}$ (394.6) Ber. C 30.44 H 6.90 Cl 8.98
Gef. C 30.29 H 6.77 Cl 8.87

$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{BrSi}_3\text{Te}$ (439.1) Ber. C 27.35 H 6.20 Br 18.20
Gef. C 27.22 H 6.01 Br 18.22

$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{ISi}_3\text{Te}$ (486.1) Ber. C 24.71 H 5.60 I 26.11
Gef. C 24.55 H 5.49 I 26.05

Methyl-tris(trimethylsilyl)methyl-tellurid (2): Zu einer auf –40 °C gekühlten Lösung von 2.00 g (4.3 mmol) **1c** in 20 ml THF werden unter Rühren 2.70 ml (4.3 mmol) einer 1.6 M Lösung von MeLi in Ether getropft. Die resultierende Lösung ist gelblich gefärbt. Man läßt sie auf Raumtemp. anwärmen, schüttelt mit 20 ml H_2O aus, trocknet die organische Phase mit Na_2SO_4 und engt im Rotationsverdampfer ein. Umkristallisieren aus Methanol ergibt 1.37 g (3.7 mmol) **2** (85%), als hellgelbe Nadeln, Schmp. 80 °C, die licht- und

luftstabil sind. – MS (EI, 70 eV, 25 °C): m/z (%) = 376 (50, M^+), 361 (90, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 273 (50, $\text{M}^+ - \text{TMS}$), 216 (100, $\text{Tsi}^+ - \text{Me}$). $\text{C}_{11}\text{H}_{30}\text{Si}_3\text{Te}$ (374.2) Ber. C 35.31 H 8.08 Gef. C 35.43 H 8.15

Phenyl-tris(trimethylsilyl)methyl-tellurid (3): Zu einer auf –30 °C gekühlten Lösung von 1.34 g (2.76 mmol) **1c** in 20 ml Ether werden unter Rühren 11.00 ml (2.76 mmol) einer 0.25 M Lösung von PhMgBr in Ether getropft. Weitere Aufarbeitung und Isolierung wie bei **2** ergibt 0.96 g (2.2 mmol) **3** (80%) als hellgelbe Nadeln mit Schmp. 47 °C, die licht- und luftstabil sind. – MS (EI, 70 eV, 25 °C): m/z (%) = 438 (30, M^+), 423 (5, $\text{M}^+ - \text{Me}$), 365 (20, $\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{Si}$), 273 (100, $\text{TsiTe}^+ - \text{TMS}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Si}_3\text{Te}$ (436.3) Ber. C 44.05 H 7.39 Gef. C 44.16 H 7.46

CAS-Registry-Nummern

1a: 120313-42-0 / **1b**: 120313-43-1 / **1c**: 120313-44-2 / **2**: 120313-45-3 / **3**: 120313-46-4 / $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{Te}_2$: 103483-25-6 / PhMgBr: 100-58-3 / ^{125}Te : 14390-73-9

¹⁾ T. G. Back in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* (S. Patai, Ed.), Bd. 2, S. 91 ff., John Wiley, New York 1987.

^{2a)} L. Dupont, O. Dideberg, J. Lamotte, J. L. Piette, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35** (1979) 849. – ^{2b)} P. Wiriyachitra, S. J. Falcone, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 3957. – ^{2c)} R. E. Cobbleddick, F. W. B. Einstein, W. R. McWhinnie, F. H. Musa, *J. Chem. Res. (S)* **1979**, 145.

³⁾ M. R. Detty, B. J. Murray, D. L. Smith, N. Zumbulyadis, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 875.

⁴⁾ L. Engman, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 4194.

⁵⁾ F. Sladky, B. Bildstein, C. Rieker, A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1800.

⁶⁾ F. Sladky, unveröffentlichte Ergebnisse (1986).

⁷⁾ K. Giselbrecht, *Diplomarbeit*, Univ. Innsbruck, 1987.