

Received: February 8, 1986; accepted: March 15, 1986

DIE REAKTIONEN VON BIS(PERFLUORORGANO)TELLUR-VERBINDUNGEN
 $(R_f)_2Te$ ($R_f = CF_3, C_6F_5$) MIT DIALKYLCADMIUM- UND -ZINK-
VERBINDUNGEN R_2M ($R = CH_3, C_2H_5$; $M = Zn, Cd$)

S. HERBERG, H. LANGE und D. NAUMANN*

Fachbereich Chemie, Universität Dortmund
 Postfach 500 500, 4600 Dortmund 50 (BRD)

SUMMARY

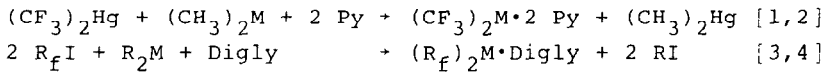
In the presence of diglyme bis(perfluoroorgano)tellurium-compounds $(R_f)_2Te$ ($R_f = CF_3, C_6F_5$) react with $(CH_3)_2M$ ($M = Zn, Cd$) by stepwise R_f/R -exchange via CH_3TeR_f and CH_3MR_f to form $(CH_3)_2Te$ and $(R_f)_2M$.diglyme. A stoichiometric excess of $(R_f)_2Te$ favours the formation of CH_3TeR_f and $(R_f)_2M$.diglyme; equimolar amounts react to $(CH_3)_2Te$ and $(R_f)_2M$.diglyme and an excess of $(CH_3)_2M$ gives $(CH_3)_2Te$ along with CH_3MR_f .diglyme. CH_3TeCF_3 is isolated in good yield by reacting $(CH_3)_2M$ with $(CF_3)_2Te$ in the ratio 1:2. $(CF_3)_2Te$ also reacts with $(C_2H_5)_2M$ in the presence of diglyme to yield $(CF_3)_2M$.diglyme and $(C_2H_5)_2Te$.

ZUSAMMENFASSUNG

In Gegenwart von Diglyme reagieren Bis(perfluororgano)tellur-Verbindungen $(R_f)_2Te$ ($R_f = CF_3, C_6F_5$) mit $(CH_3)_2M$ ($M = Zn, Cd$) unter stufenweisen R_f/R -Austausch über CH_3TeR_f und CH_3MR_f zu $(CH_3)_2Te$ und $(R_f)_2M$.Diglyme. Ein stöchiometrischer Überschuss von $(R_f)_2Te$ begünstigt die Bildung von CH_3TeR_f und $(R_f)_2M$.Diglyme; äquimolare Mengen reagieren zu $(CH_3)_2Te$ und $(R_f)_2M$.Diglyme, während ein Überschuss von $(CH_3)_2M$ zu $(CH_3)_2Te$ und CH_3MR_f .Diglyme führt. Durch Umsetzung von $(CF_3)_2Te$ mit $(CH_3)_2M$ im stöchiometrischen Verhältnis 2:1 kann CH_3TeCF_3 in guter Ausbeute isoliert werden. $(CF_3)_2Te$ reagiert ebenfalls mit $(C_2H_5)_2M$ in Gegenwart von Diglyme zu $(C_2H_5)_2Te$ und $(CF_3)_2M$.Diglyme.

EINLEITUNG

$(CF_3)_2Hg$ und Perfluoralkyl-Verbindungen des Iods reagieren mit Dialkylcadmium oder -zink unter Austausch von Perfluoralkyl- gegen Alkylgruppen. Diese Reaktionen können zur Darstellung der synthetisch wertvollen Perfluoralkylcadmium- oder -zink-Verbindungen im präparativen Maßstab genutzt werden:



$R_f = CF_3, C_2F_5, n-C_3F_7, i-C_3F_7, C_6F_5$; $R = CH_3, C_2H_5$
 $M = Zn, Cd$; $Py = \text{Pyridin}$, $Digly = \text{Diglyme}$

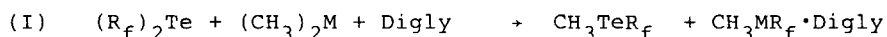
Die Reaktionen werden in Gegenwart einer Lewis-Base wie z. B. Pyridin oder Diglyme durchgeführt und die Perfluoralkyl-derivate des Cadmiums bzw. Zinks aufgrund ihrer Lewis-Acidität als Lewis-Base-Addukte isoliert. Über die Anwendung von $(R_f)_2M \cdot Diglyme$ als CF_2 -Quellen haben wir bereits berichtet [5,6].

Da die Tellurchemie in mancherlei Hinsicht Ähnlichkeiten mit der Chemie des Iods besitzt, stellte sich die Frage, ob Perfluoralkyltellur-Verbindungen $(R_f)_2Te$ mit R_2M ($R = Zn, Cd$) analog den Perfluoralkyliod-Verbindungen unter R_f/R -Austausch reagieren. Die Untersuchung dieser Problematik sollte das Spektrum der bekannten R_f/R -Austauschreaktionen erweitern und ferner einen Beitrag zur Verallgemeinerung der Reaktionen von R_f -Element-Verbindungen mit Organoelement-Verbindungen, die ein carbanionisches Reaktionszentrum besitzen, leisten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Es zeigte sich, daß sowohl $(CH_3)_2Cd$ als auch $(CH_3)_2Zn$ mit $(R_f)_2Te$ in Gegenwart von Diglyme über einen stufenweise verlaufenden CH_3/R_f -Austausch zu $(R_f)_2Cd \cdot Diglyme$ bzw. $(R_f)_2Zn \cdot Diglyme$ reagieren. Abhängig von der gewählten Stöchiometrie tritt CH_3TeR_f als Zwischen- oder Endprodukt auf; $(CH_3)_2Te$ ist schließlich das Produkt der vollständigen Alkylierung. Durch 1H , ^{19}F -NMR-spektroskopische Kontrolle können die auftretenden

Reaktionsprodukte leicht identifiziert werden. Für die Umsetzungen von $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ mit $(\text{R}_f)_2\text{Te}$ ergibt sich folgendes allgemeines Reaktionsschema:

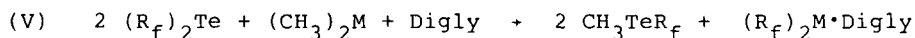
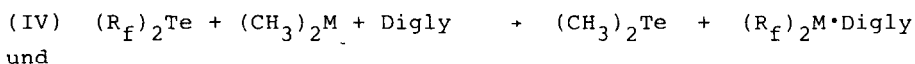


bzw.:



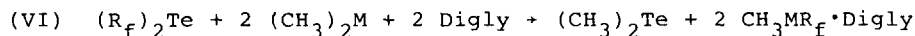
$\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}; \text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5; \text{Digly} = \text{Diglyme}$

Als Gesamtreaktionen ergeben sich:

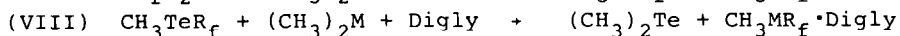
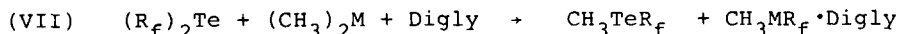


Bei äquimolarem Einsatz von $(\text{R}_f)_2\text{Te}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ bilden sich zunächst CH_3TeR_f und $\text{CH}_3\text{MR}_f \cdot \text{Diglyme}$, die dann in einem zweiten, etwas langsameren Reaktionsschritt gemäß (II) zu $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ und $(\text{R}_f)_2\text{M} \cdot \text{Diglyme}$ weiterreagieren. Wird $(\text{R}_f)_2\text{Te}$ nach Gleichung (V) im Überschuß eingesetzt, entsteht zusammen mit $(\text{R}_f)_2\text{M} \cdot \text{Diglyme}$ hauptsächlich CH_3TeR_f . Hier kann $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ als Produkt vollständiger Alkylierung nur in geringer Menge identifiziert werden. In beiden Fällen (Reaktionsgleichungen IV und V) wird $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ quantitativ zu $(\text{R}_f)_2\text{M} \cdot \text{Diglyme}$ umgesetzt.

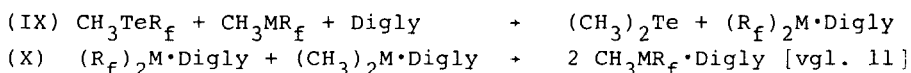
Wenn $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ im Überschuß eingesetzt wird, ist eine quantitative Umsetzung von $(\text{R}_f)_2\text{Te}$ über CH_3TeR_f zu $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ unter gleichzeitiger, ausschließlicher Bildung von $\text{CH}_3\text{MR}_f \cdot \text{Diglyme}$ zu beobachten:



Hier müssen die Teilreaktionen (VII) und (VIII) betrachtet werden:



Bereits bei einer qualitativen ^{19}F , ^1H -NMR-spektroskopischen Kontrolle der Umsetzungen von $(\text{R}_f)_2\text{Te}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ erwies sich $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ etwas reaktiver als CH_3MR_f gegenüber CH_3TeR_f . Gleichermäßen zeigte sich $(\text{R}_f)_2\text{Te}$ etwas reaktiver als CH_3TeR_f gegenüber CH_3MR_f . Daher ist eine weitere Reaktionssequenz (IX) und (X), die trotz Konkurrenz zu der Teilreaktion (VIII) zu den gleichen Produkten wie diese führen würde, bei Anwesenheit von überschüssigem $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ nicht völlig auszuschließen, aber wenig wahrscheinlich:



Zwar konnten die einzelnen Teilreaktionen in unabhängig voneinander durchgeführten Reaktionen bestätigt werden; aber insbesondere Reaktion (X) läuft so schnell ab, daß der Nachweis für eine Beteiligung der Reaktionssequenz (IX) + (X) bei der Umsetzung von $(\text{R}_f)_2\text{Te}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 praktisch nicht möglich ist. In diesem Fall konnte während der ^{19}F , ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung des Reaktionsverlaufs lediglich CH_3MR_f identifiziert werden; $(\text{R}_f)_2\text{M} \cdot \text{Diglyme}$ als Intermediat wurde nicht beobachtet.

In weiteren Versuchen zeigte sich, daß $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ problemlos durch die Ethylderivate ersetzt werden können. Auch $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$) reagiert in Gegenwart von Diglyme mit der äquimolaren Menge $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ unter R/R_f -Austausch quantitativ zu $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}$ und $(\text{CF}_3)_2\text{M} \cdot \text{Diglyme}$. Allerdings wirkt sich hier der im Vergleich zu $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ (Kp. 83°C) etwas höhere Siedepunkt des $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}$ (Kp. 138°C) unvorteilhaft auf eine destillative Abtrennung der Organotellur-Verbindung aus.

In Gegenwart von Diglyme ist bei allen Umsetzungen ein sehr glatter, ruhiger Reaktionsablauf zu beobachten. Der R_f/R -Austausch verläuft im Rahmen der vorgegebenen Stöchiometrie stets quantitativ; außer den R_f/R -Austauschprodukten können keine Nebenprodukte nachgewiesen werden. In Abwesenheit einer Lewis-

TABELLE 1

^{19}F , ^1H -NMR-Daten von R_f/R -Austauschprodukten bei Reaktionen von $(\text{R}_f)_2\text{Te}$ mit R_2M ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$)

Substanz	^1H -NMR ⁵⁾ $\delta(\text{CH}_3)$	^{19}F -NMR ⁵⁾ $\delta(\text{CF}_3)$			Lit.
$(\text{CF}_3)_2\text{Te}$	-	-21,0(s)			[7]
CH_3TeCF_3	2,44(s)	-26,9(s)			[8]
$(\text{CH}_3)_2\text{Te}$	1,88(s)	-			
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Te}^{1)}$	CH_3 1,59(t)	-			[9]
	CH_2 3,30(q)				
$(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Digly}^{2)}$	-	-36,9(s)			[3]
$\text{CH}_3\text{CdCF}_3\cdot\text{Digly}^{3)}$	-0,69(s)	-37,2(s)			[3]
$(\text{CH}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{Digly}$	-0,55(s)	-			
$(\text{CF}_3)_2\text{Zn}\cdot\text{Digly}$	-	-43,5(s)			[4]
$\text{CH}_3\text{ZnCF}_3\cdot\text{Digly}$	-0,86(s)	-44,5(s)			[4]
$(\text{CH}_3)_2\text{Zn}\cdot\text{Digly}$	-0,54(s)	-			
		$\delta(\text{F}_o)$	$\delta(\text{F}_m)$	$\delta(\text{F}_p)$	
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}$	-	-114,4	-159,0	-149,5	[10]
$\text{CH}_3\text{TeC}_6\text{F}_5$	2,45(s)	-116,4	-160,5	-153,5	[10]
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Cd}\cdot\text{Digly}$	-	-111,6	-161,6	-157,3	[3]
$\text{CH}_3\text{CdC}_6\text{F}_5\cdot\text{Digly}^{4)}$	-0,60	-113,5	-160,0	-156,0	
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Zn}\cdot\text{Digly}$	-	-117,0	-162,5	-158,2	[3]
$\text{CH}_3\text{ZnC}_6\text{F}_5\cdot\text{Digly}$	-0,75	-118,7	-161,0	-156,5	

Anmerkungen: 1) $^3\text{J}({}^1\text{H}, {}^1\text{H}) = 7,6 \text{ Hz}$; 2) $^2\text{J}({}^{111}, {}^{113}\text{Cd}, {}^{19}\text{F}) = 444/465 \text{ Hz}$; 3) $^2\text{J}({}^{111}/{}^{113}\text{Cd}, {}^1\text{H}) = 65/68 \text{ Hz}$, $^2\text{J}({}^{111}, {}^{113}\text{Cd}, {}^{19}\text{F}) = 365/385 \text{ Hz}$; 4) $^2\text{J}({}^{111}, {}^{113}\text{Cd}, {}^1\text{H}) = 64/67 \text{ Hz}$; 5) Negative Werte = Hochfeldverschiebung.

Base können dagegen sehr heftige Reaktionen auftreten, wie wir es für eine entsprechende Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$ an anderer Stelle bereits berichtet haben [6]. In diesem Fall werden zwar $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ bzw. CH_3TeCF_3 gebildet; mangels Stabilisierung durch eine Lewis-Base zerfällt jedoch die als kurzlebige Intermediat zu formulierende CF_3Cd -Verbindung unter Eliminierung von CF_2 . Analog zu den bereits von uns beschriebenen Austauschreaktionen bei der Umsetzung von R_fI mit R_2M ist auch bei den Umsetzungen von $(\text{R}_f)_2\text{Te}$ mit R_2M ein komplikationsloser R_f/R -Austausch an die Gegenwart einer Lewis-Base geknüpft.

EXPERIMENTELLES

Alle Reaktionen wurden unter striktem Feuchtigkeitsausschluß in Schutzgasatmosphäre durchgeführt. $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ wurde nach [7] hergestellt; $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}$ wurde freundlicherweise von Herrn Dr. G. Klein [10] zur Verfügung gestellt. Die Reaktionsprodukte wurden ^{19}F , ^1H -NMR-spektroskopisch identifiziert (vgl. Tab. 1). ^{19}F , ^1H -NMR-Spektren: Perkin-Elmer Gerät R 32; interne Standards CCl_3F bzw. TMS.

Die Reaktionen von $(\text{R}_f)_2\text{Te}$ ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5$) mit $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Zn, Cd}$) in Gegenwart von Diglyme

a) $(\text{R}_f)_2\text{Te}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ im äquimolaren Verhältnis

Ein Gemisch aus 15 mmol $(\text{R}_f)_2\text{Te}$ und 15 mmol Diglyme mit 3 ml CCl_3F als Solvens wird auf 0°C abgekühlt. Unter kräftigem Rühren wird eine äquimolare Menge $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ in 3 ml CCl_3F zugeotropft. Die einsetzende Reaktion ist an einer spontanen Aufhellung der durch die Eigenfarbe des $(\text{R}_f)_2\text{Te}$ zunächst gelben Reaktionslösung zu erkennen. Der Reaktionsverlauf wird ^{19}F -, ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Unmittelbar zu Beginn der Reaktion wird außer $(\text{R}_f)_2\text{Te}$ zunächst nur CH_3TeR_f und CH_3MR_f nachgewiesen. Im weiteren Verlauf nimmt die Konzentration von CH_3TeR_f und CH_3MR_f stetig zu. Nach ca. 20 Min. tritt zusätzlich zu CH_3MR_f ein zunächst schwaches Signal für $(\text{R}_f)_2\text{M}\cdot\text{Diglyme}$ auf. Nach 24 h ist kein CH_3MR_f oder $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ mehr nachweisbar; neben

$(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ und einer geringen Menge CH_3TeR_f (die bei geringfügigem Überschuß von $(\text{R}_f)_2\text{Te}$ entsteht) liegt nur noch $(\text{R}_f)_2\text{M}$ ·Diglyme in der Lösung vor. Durch Abdestillieren aller flüchtigen Substanzen im Ölpumpenvakuum kann $(\text{R}_f)_2\text{M}$ ·Diglyme ($\text{R}_f = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{F}_5$; $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$) in quantitativer Ausbeute isoliert werden; die Produkte sind identisch mit den durch Umsetzung von CF_3I bzw. $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ in Gegenwart von Diglyme erhaltenen Produkten [3,4].

b) $(\text{R}_f)_2\text{Te}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ im stöchiometrischen Verhältnis 2:1

Durchführung gemäß a) mit 14 mmol $(\text{R}_f)_2\text{Te}$, 7 mmol Diglyme und 7 mmol $(\text{CH}_3)_2\text{M}$. Soll CH_3TeCF_3 isoliert werden, empfiehlt sich CH_3CN als das im Vergleich zu CCl_3F schwerer flüchtige Solvens. Unmittelbar zu Beginn der Reaktion zeigt die ^{19}F , ^1H -NMR-spektroskopische Kontrolle CH_3TeR_f und CH_3MR_f ·Diglyme. Nach 24 h ist die Umsetzung zu $(\text{R}_f)_2\text{M}$ ·Diglyme und CH_3TeR_f quantitativ. Geringe Mengen $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ können bei einem geringfügigen Überschuß von $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ entstehen. Durch Abdestillieren aller flüchtigen Substanzen wird $(\text{R}_f)_2\text{M}$ ·Diglyme in quantitativer Ausbeute erhalten. Die vorsichtige Fraktionierung des Destillates im Ölpumpenvakuum erlaubt die Isolierung von ca. 11 mmol CH_3TeCF_3 (Ausbeute ca. 78 % der Theorie).

c) $(\text{R}_f)_2\text{Te}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ im Verhältnis 1:2

Durchführung gemäß a) mit 7 mmol $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$, 14 mmol Diglyme und 14 mmol $(\text{CH}_3)_2\text{M}$. Die ^{19}F -, ^1H -NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt unmittelbar zu Reaktionsbeginn CH_3TeCF_3 und CH_3MCF_3 ·Diglyme. Nach 24 h ist die Umsetzung zu $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ und CH_3MCF_3 ·Diglyme quantitativ.

Umsetzung von CH_3TeCF_3 mit $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ in Gegenwart von Diglyme

Zu 10 mmol CH_3TeCF_3 werden 10 mmol Diglyme und 5 ml CCl_3F gegeben. Anschließend wird eine Lösung von 10 mmol $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ in 3 ml CCl_3F unter Eiskühlung und kräftigem Rühren zugetropft. Die ^{19}F -, ^1H -NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt nach 24 h quantitative Umsetzung zu $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ und CH_3MCF_3 ·Diglyme.

Umsetzung von CH_3TeCF_3 mit $\text{CH}_3\text{MCF}_3 \cdot \text{Diglyme}$

Zu einer Lösung von 5 mmol $\text{CH}_3\text{MCF}_3 \cdot \text{Diglyme}$, das durch Umsetzen äquimolarer Mengen $(\text{CF}_3)_2\text{M} \cdot \text{Diglyme}$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{M}$ erhalten wird [11], werden unter kräftigem Rühren bei 0°C 8 mmol CH_3TeCF_3 gegeben. Nach 2 h wird auf Raumtemperatur erwärmt. Die ^{19}F -, ^1H -NMR-Spektren zeigen nach 24 h vollständige Umsetzung von $\text{CH}_3\text{MCF}_3 \cdot \text{Diglyme}$ zu $(\text{CF}_3)_2\text{M} \cdot \text{Diglyme}$ an, wobei $(\text{CH}_3)_2\text{Te}$ neben überschüssigem CH_3TeCF_3 identifiziert wird.

Umsetzung von $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$ mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{M}$ in Gegenwart von Diglyme

Durchführung gemäß a) mit äquimolaren Mengen $(\text{CF}_3)_2\text{Te}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{M}$ und Diglyme. Nach 24stündiger Reaktionszeit werden Solvens und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}$ im Ölpumpenvakuum abdestilliert, wobei in quantitativer Ausbeute $(\text{CF}_3)_2\text{M} \cdot \text{Diglyme}$ als leicht gelblicher, kristalliner Rückstand verbleibt.

DANKSAGUNG

Dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 L.J. Krause und J.A. Morrison, J. Am. Chem. Soc. 103, (1981) 2995.
- 2 E.K.S. Liu, Inorg. Chem. 19, (1980) 266.
- 3 H. Lange und D. Naumann, J. Fluorine Chem. 26, (1984) 93.
- 4 H. Lange und D. Naumann, J. Fluorine Chem. 26, (1984) 435.
- 5 H. Lange und D. Naumann, J. Fluorine Chem. 27, (1985) 309.
- 6 H. Lange und D. Naumann, J. Fluorine Chem. 27, (1985) 299.
- 7 S. Herberg und D. Naumann, Z. anorg. allg. Chem. 492, (1982) 95.
- 8 M.L. Denniston und D.R. Martin, J. inorg. nucl. Chem. 37, (1975) 1871.
- 9 H.C. McFarlane und W. McFarlane, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1973) 2416.
- 10 G. Klein, Dissertation, Universität Dortmund, (1984).
- 11 H. Lange und D. Naumann, in Vorbereitung.