

ORGANOTELLUR(IV)-VERBINDUNGEN. ÜBER ESTER DES DIORGANOTELLURDIHYDROXIDS

M. WIEBER* und E. KAUNZINGER

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700
 Würzburg (B.R.G.)*

(Eingegangen den 21. September 1976).

Summary

Reactions of dialkyl- or diaryl-tellurium dihalogenides with sodium alkoxides lead to open-chain diorganodialkoxytellurium(IV) compounds in good yields. Transesterification reactions with mono- and bifunctional alcohols at room temperature result in the formation of corresponding open-chain and cyclic tellurium(IV) compounds.

Transesterification reactions with dithiols do not give the expected results. ^1H NMR- and mass spectroscopic data are reported and briefly discussed.

Zusammenfassung

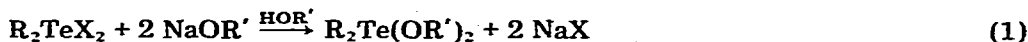
Bei Umsetzungen von Dialkyl- bzw. Diaryltellurdihalogeniden mit Natriumalkoholaten entstehen offenkettige Diorganodialkoxytellur(IV)-Verbindungen in guter Ausbeute. Diese können bei Raumtemperatur durch Umesterung mit mono- und bifunktionellen Alkoholen in die korrespondierenden offenkettigen bzw. cyclischen Tellur(IV)-Verbindungen übergeführt werden. Umesterungen mit Dithiolen führen nicht zu den gewünschten Ergebnissen. Es werden ^1H -NMR- sowie massenspektroskopische Daten mitgeteilt und kurz diskutiert.

Einleitung

Innerhalb der Klasse der vierbindigen Organotellurverbindungen R_2TeX_2 (R = Aryl, Alkyl; X = OR) sind erst in neuerer Zeit einige wenige Verbindungen bekannt geworden. Es handelt sich hierbei um Organotellurverbindungen, bei denen R ein Arylrest ist, und der Rest X in Form eines mono- bzw. bifunktionellen Carbonsäurerestes am Zentralatom Tellur gebunden ist [1–3]. Unbekannt sind bisher R_2TeX_2 Verbindungen, bei denen R einen Alkyl- bzw. Arylrest und X einen mono- oder bifunktionellen Alkoholrest darstellt. Ziel dieser Arbeit war es, derartige Verbindungen zu synthetisieren und zu untersuchen.

Darstellung und Eigenschaften von Diorganotellurdialkoxiden

Dimethyltellurdijodid [4] wie auch Diphenyltellurdichlorid [5] reagiert mit Natriumalkoholat im entsprechenden Alkohol unter Substitution der Halogenatome zu I–IV (Gl. 1).



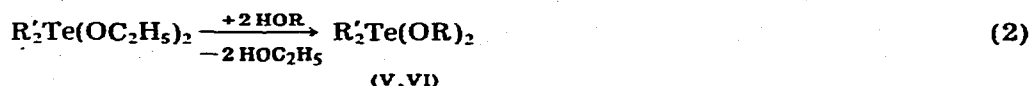
(I–IV)

(I) $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$; (II) $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$; (III) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$; (IV) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$

I und II sind im Ölpumpenvakuum gut destillierbare, farblose Flüssigkeiten mit einem sehr intensiven Knoblauchgeruch. III und IV können durch Kristallisation aus Äther/Pentan erhalten werden. Sie haben einen scharfen endothermen Schmelzpunkt *. Im Gegensatz zu den analogen Selenderivaten [6] von I, III, IV sind I–IV gegenüber Luft und Feuchtigkeit recht stabil. Bei RT sind sie über mehrere Monate hinweg haltbar. Die Löslichkeit ist in polaren und unpolaren Solventien sehr gut. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für I–IV die erwarteten Signale im richtigen Integrationsverhältnis. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol weisen auf monomeres Vorliegen von I–IV hin. Massenspektroskopische Untersuchungen (Zusammenstellung der wichtigsten Fragmente der einzelnen Verbindung siehe Experimentalteil) ** zeigen nur für I einen Molekülpeak. Für II–IV treten keine Molekülpeaks auf. Es liegen jedoch Fragmentierungsprodukte vor, die bei II um m/e 15 (CH_3), bei III um m/e 31 (OCH_3), sowie bei IV um m/e 45 (OC_2H_5) unter den tatsächlichen Molekülmassen liegen. Die Tellur enthaltenden Massenpeaks treten jeweils im Verhältnis der sieben Tellurisotope auf. Alle Massenangaben sind auf das Isotop ^{130}Te bezogen.

Umesterungsreaktionen an II und IV

II und IV reagieren bei RT mit $-\text{OH}$ und $-\text{SH}$ aciden Verbindungen. Man setzt eine Lösung von II bzw. IV in Äther/Pentan mit der stöchiometrischen Menge des mono- bzw. bifunktionellen Alkohols um. Dabei fallen die Endprodukte als farblose, z.T. gut lösliche, feinpulverige Substanzen in grosser Reinheit und guter Ausbeute an (Gl. 2, 3).



(V, VI)

(V) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$, $\text{R}' = \text{CH}_3$
(VI) $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ 

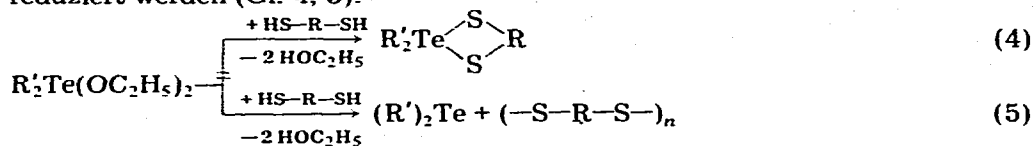
(VII–XVII)

* Thermal Analyzer Mol. 990 Du Pont.

** Massenspektrograph CH₇ Varian MAT Bremen.

(VII)	R = CH ₂ CH ₂ ,	R' = CH ₃ ,	R(OH) ₂ = Glykol
(VIII)	R = CH ₂ CH ₂ ,	R' = C ₆ H ₅ ,	R(OH) ₂ = Glykol
(IX)	R = (CH ₂) ₃ ,	R' = C ₆ H ₅ ,	R(OH) ₂ = 1,3-Propandiol
(X)	R = C ₆ H ₄ ,	R' = CH ₃ ,	R(OH) ₂ = Brenzcatechin
(XI)	R = C ₆ H ₄ ,	R' = C ₆ H ₅ ,	R(OH) ₂ = Brenzcatechin
(XII)	R = C ₁₀ H ₆ ,	R' = CH ₃ ,	R(OH) ₂ = 2,3-Naphthalindiol
(XIII)	R = C ₁₀ H ₆ ,	R' = C ₆ H ₅ ,	R(OH) ₂ = 2,3-Naphthalindiol
(XIV)	R = C ₇ H ₆ ,	R' = CH ₃ ,	R(OH) ₂ = o-Hydroxybenzylalkohol
(XV)	R = C ₇ H ₆ ,	R' = C ₆ H ₅ ,	R(OH) ₂ = o-Hydroxybenzylalkohol
(XVI)	R = C ₁₂ H ₈ ,	R' = CH ₃ ,	R(OH) ₂ = 2,2'-Dihydroxydiphenyl
(XVII)	R = C ₁₂ H ₈ ,	R' = C ₆ H ₅ ,	R(OH) ₂ = 2,2'-Dihydroxydiphenyl

Umesterungen mit Dithiolen führen nicht zu den gewünschten Heterocyclen. Die eingesetzte Dithiolkomponente wird vielmehr innerhalb einer Redoxreaktion zum Disulfid oxidiert, während II bzw. IV zum entsprechenden Tellurid reduziert werden (Gl. 4, 5).



(R = -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-; R' = CH₃, C₆H₅)

Eigenschaften

V–VII sind in der Wärme in polaren und unpolaren Solventien gut lösliche Verbindungen, IX ist in der Wärme mässig löslich. V kristallisiert nach 24 h bei -18°C, VI und VII sind durch Ausfällen aus Äther/Pentan erhältlich. IX kristallisiert nach zwei Monaten bei -18°C aus Äther/Chloroform. V–VII, IX zeigen scharfe endotherme Schmelzpunkte mit Zersetzung. V, VI, IX sind gegenüber Luft und Feuchtigkeit sehr stabil, während VII sich nach zehnmütigem Stehen an der Luft zersetzt. Die ¹H-NMR Spektren von V–VII, IX zeigen die erwarteten Signale im richtigen Integrationsverhältnis. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen von VII und IX scheiterten an der schlechten Löslichkeit der Substanzen in kaltem Benzol. Die Frage, ob die cyclischen Ester monomer oder oligomer vorliegen, muss daher vorläufig offenbleiben. Die Massenspektren von V, VI, IX sind zur Charakterisierung nicht geeignet, da diese Verbindungen nur unter starker Zersetzung flüchtig sind.

VIII konnte bisher nicht rein isoliert werden.

Mit Ausnahme von XIII, das sich in der Wärme mässig in DMSO, und XV, das sich gut in gängigen Solventien löst, sind X–XVII in den üblichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. X–XVII sind durch Ausfällen aus Äther/Pentan isolierbar. X, XIII, XV schmelzen exotherm unter Zersetzung, während XI, XII, XIV, XVI und XVII endotherme Schmelzpunkte mit anschliessender Zersetzung aufweisen. Die ¹H-NMR Spektren von XIII und XV zeigen die erwarteten Signale im richtigen Integrationsverhältnis. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen von X–XVII waren nicht möglich.

Massenspektroskopische Untersuchungen weisen für XIV und XVI einen Molekülpeak aus, während X–XIII, XV und XVII keinen solchen zeigen. Die Spektren konnten zudem nur teilweise zur Identifizierung herangezogen werden, da sich X–XIII und XVII bei der Aufnahme zersetzten.

Einige Bemerkungen zur Stereochemie

Für AX_4E Moleküle des Typs R_2TeX_2 ($X = \text{Halogen}$), sind innerhalb der VI. Hauptgruppe bisher ausschliesslich trigonal-bipyramidale Strukturen nachgewiesen worden [7]. Hierbei besetzen die elektronegativeren Halogenatome jeweils die axialen Positionen, während die beiden Reste R und das nicht bindende Elektronenpaar (E) die äquatorialen Positionen einnehmen.

Nimmt man z.B. für VII trigonal-bipyramidale Struktur an, so sollten für die Methylgruppen zwei verschiedene Signale im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sichtbar sein, da durch die axial-äquatoriale Verknüpfung des Ringes mit dem Zentralatom Tellur die Methylgruppen jeweils axial und äquatorial stehen. Das Protonenresonanzspektrum liefert jedoch bei RT wie bei allen anderen dimethylsubstituierten Estern nur ein scharfes Methylprotonensignal. Das kann zum einen darauf beruhen, dass ein Ligandenaustausch innerhalb der trigonalen Bipyramide stattfindet (low temperature pseudorotation), bei dem die axialen und äquatorialen Liganden im Vergleich zur NMR Zeitskala schnell ihre Positionen wechseln, und dadurch eine Ausmischung der unterschiedlichen Methylgruppen-Signale zustande kommt. Zum anderen kann das Auftreten von nur einem Methylprotonensignal dadurch gegeben sein, dass VII als starre tetragonale Pyramide vorliegt, bei der die Methylgruppen gleich wären, wie es in neuerer Zeit bei vergleichbaren Phosphorverbindungen gefunden werden konnte [8].

Beschreibung der Versuche

Die C- und H-Analysen wurden durch Verbrennungsanalyse ermittelt. Frau R. Schedl danken wir für die Tellurbestimmungen mittels Atomabsorptionsspektrometrie*, sowie für die Aufnahme der Differentialthermoanalysen. Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren wurden bei 60 MHz und Raumtemperatur mit TMS als externem Standard aufgenommen. (Varian T-60) Die Signale liegen bei tieferem Feld und sind in δ -Werten angegeben. (Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, m = Multiplett.) Molekülmassen wurden entweder kryoskopisch in Benzol ermittelt, oder den Massenspektren entnommen.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach bekannten Methoden gereinigt und getrocknet. Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Dimethyltellurdijodid [4] und Diphenyltellurdichlorid [5,9] wurden nach bekannten Methoden dargestellt.

Die analytischen Daten der Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Dimethyldimethoxytellur (I): Zu 12.34 g (30 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{TeJ}_2$ in 50 ml abs. Methanol wird langsam die stöchiometrische Menge (60 mmol) frisch hergestellten Natriummethylats im gleichen Lösungsmittel getropft. 1 h Nachrühren bei RT und Destillation des Methanols im Wasserstrahlpumpen Vakuum, direkt aus dem Reaktionsgefäss. Bei der darauf folgenden Destillation im Ölpumpenvakuum geht bei $60^\circ\text{C}/1$ Torr eine klare, leicht viskose, sehr stark nach Knoblauch riechende Substanz über.

I: Ausb. 5.9 g, 89%; Kp. $60^\circ\text{C}/1$ Torr; $^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3) (δ , ppm): TeCH_3 1.98 (s, 6H), OCH_3 3.04 (s, 6H). MS (70 eV, Tiegel 20°C): m/e 145 ($\text{Te} - \text{CH}_3^+$, 100%),

* Atomic Absorption Spectrophotometer 1233, Beckman.

TABELLE 1
ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN

Verbindung	Mol.-Masse gef. (ber.)	Elementaranalyse gef. (ber.) (%)		
		C	H	Te
I	209 ^a (219.7)	22.1 (21.9)	5.64 (5.46)	56.4 (58.1)
II	235 ^a (247.6)	29.1 (29.1)	6.64 (6.46)	50.1 (51.5)
III	343 ^a (343.7)	48.5 (48.5)	4.43 (4.65)	37.9 (37.1)
IV	340 ^a (371.7)	51.7 (51.7)	5.55 (5.38)	34.7 (34.3)
V	— (571.7)	51.6 (51.7)	5.29 (5.38)	33.6 (34.3)
VI	494 ^a (495.8)	62.2 (63.0)	4.84 (4.84)	26.1 (25.7)
VII	— (217.6)	22.0 (22.0)	4.44 (4.59)	57.9 (58.6)
VIII	— (341.7)	45.8 (49.2)	3.92 (4.09)	34.9 (37.3)
IX	— (355.7)	50.4 (50.6)	4.77 (4.49)	34.7 (35.9)
X	— (265.6)	36.1 (36.2)	3.70 (3.76)	48.2 (48.0)
XI	— (389.8)	55.0 (55.5)	3.99 (3.59)	32.7 (32.7)
XII	— (315.7)	46.2 (45.7)	3.89 (3.80)	39.1 (40.4)
XIII	— (439.8)	59.2 (60.0)	4.04 (3.63)	28.4 (29.0)
XIV	282 ^b (279.6)	38.6 (38.6)	4.18 (4.29)	45.3 (45.6)
XV	— (403.8)	55.5 (56.5)	4.63 (3.74)	31.1 (31.1)
XVI	344 ^b (341.7)	49.4 (49.2)	4.23 (4.09)	37.6 (37.3)
XVII	— (465.8)	60.8 (61.9)	4.04 (3.86)	27.7 (27.4)

^a Molekulargewicht kryoskopisch in Benzol. ^b Molmasse aus dem Massenspektrum entnommen.

207 [(CH₃O)₂TeCH₃⁺, 97], 160 (CH₃ — Te — CH₃⁺, 89), 130 (Te⁺, 34), 191 [CH₃OTe(CH₃)₂⁺, 32], 222 (M⁺, 21), 176 (CH₃TeOCH₃⁺, 13).

Dimethyldiäthoxytellur (II): Zu 20.57 g (50 mmol) (CH₃)₂TeJ₂ in 60 ml abs. Äthanol wird langsam die stöchiometrische Menge (100 mmol) frisch vorbereitetes Natriumäthylat in abs. Äthanol langsam zugetropft. 1 h Nachrühren bei RT und anschliessend Abdestillieren des überschüssigen Äthanol im H₂O-Vakuum. Bei der darauf folgenden Destillation im Ölpumpenvakuum geht bei 52°C/1 Torr eine klare, leicht viskose, ebenfalls sehr stark nach Knoblauch riechende Flüssigkeit über.

II: Ausb. 7.5 g, 61%; Sdp. 52°C/1 Torr; ¹H-NMR(CHCl₃) (δ, ppm): CCH₃ 1.01 (t, J 8 Hz, 6H), TeCH₃ 2.88 (s, 6H), OCH₂ 3.51 (q, J 8 Hz, 4H). MS (12 eV, Tiegel 20°C): m/e 45(OC₂H₅⁺, 100%), 160 (CH₃TeCH₃⁺, 66), 145(TeCH₃⁺, 15), 205 [(CH₃)₂TeOC₂H₅⁺, 3], 235 [CH₃Te(OC₂H₅)₂, 0.40].

Diphenyldimethoxytellur(III): Zu 10.58 g (30 mmol) (C₆H₅)₂TeCl₂ in 50 ml abs. Methanol wird langsam die stöchiometrische Menge (60 mmol) frisch

bereitetes Natriummethylat in abs. Methanol getropft. Dann 1 h Rühren bei RT und Über eine Umkehrfritte absaugen. Das Filtrat wird eingeeengt und in Äther/Pentan umkristallisiert.

III: Ausb. 8.6 g, 83%; Fp. 53°C, endotherm; ¹H-NMR (CCl₄) (δ, ppm): OCH₃ 3.43 (s, 6H), TeC₆H₅ 7.1–8.03 (m, 10H). MS (70 eV, Tiegel 25°C): *m/e* 154 [(C₆H₅)₂⁺, 100%], 77 (C₆H₅⁺, 88), 284 [(C₆H₅)₂Te⁺, 20], 316 [(C₆H₅)₂TeOCH₃⁺, 17], 207 (C₆H₅Te⁺, 12), 130 (Te⁺, 5).

Diphenyldiäthoxytellur (IV): Zu 52.87 g (0.15 mol) (C₆H₅)₂TeCl₂ in 60 ml abs. Äthanol wird langsam die stöchiometrische Menge (0.3 mol) frisch präpariertes Natriumäthylat in abs. Äthanol getropft. Nach 5 h Rühren bei RT über eine Umkehrfritte abfiltrieren, Filtrat einengen und zweimal in Pentan umkristallisieren.

IV: Ausb. 42 g, 75%; Fp. 52°C, endotherm; ¹H-NMR (CCl₄) (δ, ppm): CCH₃ 1.16 (t, 6H), OCH₂ 3.9 (q, 4H), TeC₆H₅ 7.06–8.05 (m, 10H). MS (70 eV, Tiegel 25°C): *m/e* 154 [(C₆H₅)₂⁺, 100%], 77 (C₆H₅⁺, 90), 329 [(C₆H₅)₂TeOC₂H₅⁺, 26], 284 [(C₆H₅)₂Te⁺, 23], 207 (C₆H₅Te⁺, 16), 130 (Te⁺, 5), 252 (C₆H₅TeOC₂H₅⁺, 3).

Dimethyl-bisphenoxy-4-methyl-tellur (V): Zu 2.47 g (10 mmol) (CH₃)₂Te(OC₂H₅)₂ in 50 ml Äther werden langsam 2.16 g *p*-Kresol in Äther zugetropft. 12 h Rühren bei RT und Abziehen des Äthers bis zur Trockene. Aufnehmen in Hexan/CHCl₃ und erneut Abziehen. Es bleibt ein leicht gelbliches Öl zurück. Nach 2 Tagen bei –18°C kristallisiert eine farblose, leicht schmierige Substanz aus.

V: Ausb. 2.2 g, 59%; Fp. 20°C, endotherm; ¹H-NMR (CCl₄) (δ ppm): TeCH₃ 1.90 (s, 6H), C₆H₄CH₃ 2.60 (s, 6H), C₆H₄ 6.40–7.0 (m, 8H).

Diphenyl-bis-phenoxy-4-methyl-tellur VI: Zu 1.85 g (5 mmol) (C₆H₅)₂Te(OC₂H₅)₂ in 60 ml Äther/Pentan werden 1.08 g *p*-Kresol (10 mmol) in Äther zugetropft. 12 h Rühren bei RT; es fällt ein feinweisses Pulver aus. Abfiltrieren und in CHCl₃/Pentan umkristallisieren.

VI: Ausb. 1.5 g 61%; Fp. 148°C, endotherm; ¹H-NMR (CCl₄) (δ, ppm): C₆H₄CH₃ 1.86 (s, 6H), C₆H₄ 6.3–6.83 (m, 8H), Te–C₆H₅ 7.06–8.22 (m, 10H).

2,2-Dimethyl-1,3,2-dioxa-tellurolan (VII): Zu 2.47 g (10 mmol) II in 60 ml Äther/Pentan werden 0.62 g (10 mmol) Äthylenglykol gegeben. Nach 24 h Rühren bei RT wird das entstandene farblose Kristallpulver abfiltriert. Die Substanz zersetzt sich nach ca. 10 min langsam an der Luft.

VII: Ausb. 1.5 g, 69%; Fp. 142°C, endotherm; ¹H-NMR (CHCl₃) (δ, ppm): TeCH₃ 2.38 (s, 6H), –CH₂CH₂– 3.58 (s, 4H). MS (70 eV, Tiegel 82°C): *m/e* 145 (CH₃Te⁺, 100%), 160 [(CH₃)₂Te⁺, 95], 130 (Te⁺, 45), 205 (CH₃TeO₂C₂H₄⁺ 14).

2,2-Diphenyl-1,3,2-dioxa-tellurolan (VIII): Zu 3.71 g (10 mmol) IV in 50 ml Äther/Pentan werden 0.62 g (10 mmol) Äthylenglykol gegeben. Nach 24 h Rühren bei RT hat sich die Lösung leicht gelb gefärbt. Abziehen zur Trockene. Es bleibt ein gelbliches Öl zurück. Aufnehmen in CHCl₃/Pentan. Nach 2 Monaten bei –18°C kristallisiert eine farblose, jedoch noch stark verunreinigte Substanz aus.

2,2-Diphenyl-1,3,2-dioxa-telluran (IX): Zu 5.56 g (15 mmol) IV in 80 ml Äther/Pentan werden 1.14 g (15 mmol) 1,3-Propandiol zugegeben. Nach 12 h Rühren bei RT hat sich am Kolbenboden ein gelbbraunes Öl abgesetzt. Abziehen zur Trockene und Aufnehmen in CHCl₃/Pentan. Nach 2 Monaten bei –18°C kristallisiert eine farblose Substanz aus.

IX: Ausb. 2.3 g, 43%; Fp. 115°C, endotherm; ¹H-NMR (CDCl₃) (δ, ppm): CH₂—CH₂—CH₂ 1.53–2.1 (m, 2H), CH₂—CH₂—CH₂ 3.5–4.0 (m, 4H), TeC₆H₅ 7.3–8.26 (m, 10H).

2,2-Dimethyl-1,3,2-benzo-dioxa-tellurol (X): Zu 2.47 g (10 mmol) II in 60 ml Äther/Pentan werden 1.1 g (10 mmol) Brenzkatechin in Äther zugetropft. Es fällt sofort ein feinweisser Niederschlag aus. 1 h Rühren bei RT und abfiltrieren.

X: Ausb. 2.2 g, 83%; Fp. 149°C, exotherm; MS (70 eV, Tiegel 55°C): *m/e* 110 (C₆H₆O₂⁺, 100%), 145 (CH₃Te⁺, 92), 130 (Te⁺, 42), 160 (CH₃TeCH₃⁺, 69).

2,2-Diphenyl-1,3,2-benzo-dioxa-tellurol (XI): Zu 1.85 g (5 mmol) IV in 50 ml Äther/Pentan werden 0.55 g (5 mmol) Brenzkatechin in Äther zugetropft. Es fällt ein grauweisser Niederschlag aus. 12 h Rühren bei RT und Abfiltrieren. XI:

Ausb. 1.65 g, 85%; Fp. 101°C, exotherm; MS (70 eV, Tiegel 25°C): *m/e* 154 [(C₆H₅)₂⁺, 100%], 77 (C₆H₅⁺, 96), 110 (C₆H₆O₂⁺, 24), 284 [(C₆H₅)₂Te⁺, 22], 207 (C₆H₅Te⁺, 12), 130 (Te⁺, 4).

2,2-Dimethyl-1,3,2-naphtho-dioxa-tellurol (XII): Zu 1.97 g (8 mmol) II in 60 ml Äther/Pentan werden 1.28 g (8 mmol) 2,3-Naphthalindiol in Äther zugetropft. Es fällt sofort ein feinweisser Niederschlag aus. 1 h Rühren bei RT und abfiltrieren.

XII: Ausb. 1.6 g, 63%; Fp. 166°C, endotherm; MS (70 eV, Tiegel 115°C): *m/e* 160 [(CH₃)₂Te⁺ überlagert mit C₁₀H₈O₂⁺, 100%], 114 (59), 131 (8), 77 (C₆H₅⁺, 8), 145 (CH₃Te⁺, 7).

2,2-Diphenyl-1,3,2-naphtho-dioxa-tellurol (XIII): Zu 1.85 g (5 mmol) IV in 50 ml Äther/Pentan werden 0.8 g (5 mmol) 2,3-Naphthalindiol in Äther zugetropft. Es fällt sofort ein feinweisses Pulver aus. 1 h Rühren bei RT und abfiltrieren.

XIII: Ausb. 0.9 g, 41%; Fp. 131°C, exotherm; ¹H-NMR (DMSO) (δ, ppm): Phenyl-H 6.76–7.93 (m). MS (70 eV, Tiegel 80°C): *m/e* 154 [(C₆H₅)₂⁺, 100%], 77 (C₆H₅⁺, 90), 160 (C₁₀H₈O₂⁺, 44), 114 (27), 284 [(C₆H₅)₂Te⁺, 16], 207 (C₆H₅Te⁺, 10).

2,2-Dimethyl-1,3,2-benzo-dioxa-4H-tellurin (XIV): Zu 2.47 g (10 mmol) II in 60 ml Äther/Pentan werden 1.24 g (10 mmol) Saligenin in Äther zugetropft. Nach 12 h Rühren bei RT tritt ein feiner, grossvolumiger farbloser Niederschlag auf. Abfiltrieren.

XIV: Ausb. 1.6 g, 57%; Fp. 178°C, endotherm; MS (70 eV, Tiegel 140°C): *m/e* 78 (C₆H₆⁺, 100%), 145 (CH₃Te⁺, 34), 106 (31), 160 [(CH₃)₂Te⁺, 23], 130 (Te⁺, 21), 122 (C₇H₆O₂⁺, 21), 282 (M⁺, <1).

2,2-Diphenyl-1,3,2-benzo-dioxa-4H-tellurin XV: Zu 1.85 g (5 mmol) IV in 50 ml Äther/Pentan werden 0.62 g (5 mmol) Saligenin in Äther zugetropft. Nach 12 h Rühren bei RT tritt ein farbloser Niederschlag auf. Einengen, abfiltrieren und in CHCl₃/CCl₄ umkristallisieren.

XV: Ausb. 1.4 g, 69%; Fp. 180°C, exotherm; ¹H-NMR (CCl₄) (δ, ppm) OCH₂ 4.3 (s, 2H), Phenyl-H 5.9–7.2 (m, 10H), 7.5–8.0 (m, 4H). MS (70 eV, 138°C): *m/e* 77 (C₆H₅⁺, 100%), 154 [(C₆H₅)₂⁺, 65], 207 (TeC₆H₅⁺, 62), 284 [(C₆H₅)₂Te⁺, 17].

2,2-Dimethyl-1,3,2-dibenzo-dioxa-tellurepin (XVI): Zu 2.47 g (10 mmol) II in 80 ml Äther/Pentan werden 1.86 g 2,2'-Dihydroxybiphenyl in Äther zugetropft. Nach 12 h Rühren bei RT hat sich am Kolbenboden eine rotbraune zähe Masse abgesetzt, während die überstehende Lösung klar bleibt. Abfiltrieren und

24 h bei 4°C im Kühlschrank stehen lassen. Es kristallisiert eine farblose, wachsartige Substanz aus.

XVI: Ausb. 1.4 g, 41%; Fp 213°C, endotherm; MS (70 eV, Tiegel 198°C): m/e 160 [(CH₃)₂Te⁺, 100%], 145 (CH₃Te⁺, 95), 186 (C₁₂H₁₀O₂⁺, 43), 130 (Te⁺, 35), 344 (M⁺, 1)

2,2-Diphenyl-1,3,2-dibenzo-dioxa-tellurepin (XVII): Zu 1.85 g (5 mmol) IV in 60 ml Äther/Pentan werden 0.93 g (5 mmol) 2,2'-Dihydroxybiphenyl in Äther zugetropft. Nach 1 h Rühren bei RT hat sich ein feinweisser Niederschlag gebildet. Abfiltrieren.

XVII: Ausb. 1.8 g, 78%; Fp. 212°C, endotherm; MS (70 eV, Tiegel 140°C): m/e 77 (C₆H₅⁺, 100%), 154 [(C₆H₅)₂⁺, 60], 284 [(C₆H₅)₂Te⁺, 14], 207 (C₆H₅Te⁺, 10), 130 (Te⁺, 3).

Dank

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz für die Aufnahme der Spektren, sowie für einige Interpretationshinweise.

Literatur

- 1 Bhuvan C. Pant, J. Organometal. Chem., 65 (1974) 51
- 2 N. Dance und W.R. McWhinnie, J. Organometal. Chem., 104 (1976) 317
- 3 B.C. Pant, W.R. McWhinnie und N.S. Dance, J. Organometal. Chem., 63 (1973) 305
- 4 John S. Thayer und Kenneth V. Smith, Synth. Inorg. Metal.-Org. Chem., 3 (1973) 101.
- 5 W.H.H. Günther, J. Nepywoda und J.Y.C. Chu, J. Organometal. Chem., 74 (1974) 79.
- 6 R. Paetzold und U. Lindner, Z. Anorg. Allg. Chem., 350 (1967) 295.
- 7 R.J. Gillespie, Molekülgeometrie, Verlag Chemie, D-6940 Weinheim, S. 66.
- 8 H. Wunderlich, D. Mootz, R. Schmutzler und M. Wieber Z. Naturforsch. B. 29 (1974) 32.
- 9 John F. Suttle und Charles R.F. Smith, Inorg. Synth. 3 (1950) 140.