

Journal of Organometallic Chemistry, 208 (1981) 39–42
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

XX *. ^{125}Te -NMR-RESONANZEN EINIGER CYCLISCHER UND ACYCLISCHER PHENYLTELLURVERBINDUNGEN

W. LOHNER und K. PRAEFCKE *

Institut für Organische Chemie, C 3, der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)

(Eingegangen den 22. September 1980)

Summary

Directly determined ^{125}Te NMR resonances of nine selected cyclic and acyclic phenyltellurium compounds are presented and discussed.

Zusammenfassung

Die direkt bestimmten ^{125}Te -NMR-Resonanzen von 9 ausgewählten cyclischen und acyclischen Phenyltellurverbindungen werden mitgeteilt und diskutiert.

Einleitung

Kürzlich berichteten wir über die ersten direkt bestimmten ^{125}Te -NMR-Resonanzen verschiedener Telluroester [3]. Aufgrund des wachsenden Interesses an ^{125}Te -NMR-Untersuchungen [4], insbesondere von Tellur-heterocyclischen Verbindungen [5,6], teilen wir hier weitere direkt bestimmte ^{125}Te -NMR-Daten von 9 ausgewählten cyclischen resp. acyclischen Phenyltellurverbindungen mit und diskutieren den Einfluss der unterschiedlichen Substituenten auf die chemische Verschiebung der Tellur-Atome.

Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen unserer Arbeiten über Organische Tellurverbindungen synthetisierten wir die Tellurenylverbindungen von Typ I [2,7,8,9], die Tellur-haltigen

* XIX. Mittel. s. Lit. 1. Gleichzeitig XV. Mittel. über Organische Tellurverbindungen (XIV. Mittel. s. Lit. 2).

TABELLE 1

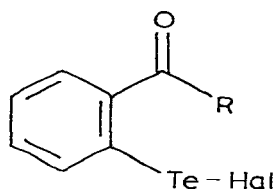
DIREKT BESTIMMTE ^{125}Te -NMR-RESONANZEN DER TELLURVERBINDUNGEN VOM TYP I–IV

	$\nu(^{125}\text{Te})$ (Hz)	$\delta(^{125}\text{Te})$ (ppm α)
Ia	38 736.2	1226.5
Ib	36 198.7	1146.2
Ic	36 496.5	1156.6
IIa	762.1	24.1
IIb	13 060.7	413.5
IIIa	-1347.4	-42.7
IIIb	2350.3	74.4
IVa	1292.3	40.9
IVb	2701.3	85.5

α Positive Werte: zu niederem Feld relativ zu Bis(4-methylphenyl)ditellurid [14] ($\delta(^{125}\text{Te})$ 0 ppm, absolute Frequenz $\nu(^{125}\text{Te})$ 31 582 2944 MHz).

Dioxolane IIa [7] und IIb, sowie die Telluro-3-cumaronon-Derivate IIIa [2,10] und IIIb [11] und die Dibenzotellurine IVa [7,12] und IVb [7,13].

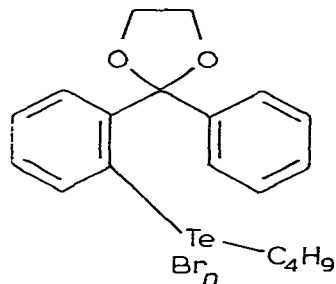
Die direkt bestimmten ^{125}Te -NMR-Daten dieser Tellurverbindungen I bis IV mit einem Bereich über ca. 1300 ppm, die ^{125}Te in natürlicher Häufigkeit enthalten, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Ihre Herstellung erfolgte mit Ausnahme des bisher unbekanntes Dioxolans IIb (s. Exp. Teil) nach von uns bereits früher mitgeteilten Vorschriften [2,7] bzw. nach Literaturvorschriften



(Ia: R = 4-Methyl phenyl, Hal = Cl ;

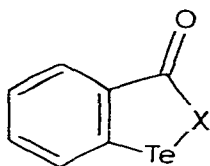
Ib: R = Phenyl, Hal = Br ;

Ic: R = Methyl, Hal = Br ;



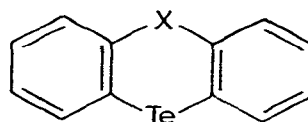
(IIa: n = 0 ,

IIb: n = 2)



(IIIa: X = CH₂ ;

IIIb: X = C≡CHPh



(IVa: X = CO ;

IVb: X = CH₂)

anderer Autoren [8,11].

Während die Te-Resonanzen der Verbindungen vom Typ II, III und IV in dem erwarteten Bereich für diese Phenyltellurverbindungen auftreten, zeigen die Tellurenyl-halogenide vom Typ I eine ausserordentlich starke Tieffeldverschiebung. Die ermittelten δ -Werte von ~ 1200 ppm bezogen auf Bis(4-methylphenyl)-ditellurid [14] ($\delta = 0$) gehören zu den grössten aller bisher für Tellurverbindungen mitgeteilten Werten.

Ein Vergleich der Te-Resonanzen der Verbindungen vom Typ I untereinander zeigt deren Abhängigkeit vom Halogenatom und vom Substituenten R auf. So b. wirkt das elektronegative Chlor-Atom in Ia eine Tieffeldverschiebung von ca. 80 ppm gegenüber der Bromverbindung Ib. Analoge Verschiebungen in Abhängigkeit vom Halogenatom sind auch bei Telluriden und deren Te,Te-Dihalogeniden gefunden worden [6,15,16]. Dagegen ist der Einfluss des Substituenten R in I auf die Te-Resonanzen recht klein. So bewirkt der Phenylrest in Ib ($R = \text{Ph}$) eine Hochfeldverschiebung von weniger als 10 ppm im Vergleich zum Methylketon Ic ($R = \text{CH}_3$).

Die starke Tieffeldverschiebung des Te,Te-Dibromides Iib gegenüber dem Tellurid IIa von beinahe 400 ppm steht im Einklang mit bekannten Befunden an anderen Telluriden und deren Te,Te-Dibromiden [6,15].

Die Substitution der Methylengruppe im Telluro-3-cumaranon (IIIa, $X = \text{CH}_2$) durch eine phenylsubstituierte exocyclische Doppelbindung zum Telluroauron (IIIb, $X = \text{C}=\text{CHPh}$) ergibt eine Tieffeldverschiebung von ca. 117 ppm. Der sp^2 -hybridisierte Ringkohlenstoff der exocyclischen Doppelbindung in IIIb verursacht im Vergleich zum sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff in IIIa eine Entschirmung des Tellurs, ein Effekt, der auch bei IVb relativ zu IIa ($\Delta\delta \sim 61$ ppm) zu beobachten ist und den man ebenso beim Vergleich von Phenyl- mit Methyltellurverbindungen festgestellt hat [16].

Die Resonanzen der Heterocyclen III und IV lassen auch einen Effekt der Carbonylfunktion erkennen. Die ähnlichen Te-Verschiebungen des Telluroaurons IIIb und des Telluroxanthens IVb deuten auf eine Schwächung des Carbonylgruppen-Einflusses auf die Te-Resonanz in IIIb hin, offenbar, da die CO-Gruppe als Teil des gekreuzt konjugierten Gesamtsystems überwiegend an der Mesomerie des längeren, exocyclischen ungesättigten Molekülteiles beteiligt ist und somit entgegen konstitutioneller Erwartung eine tiefe Te-Resonanzlage zulässt. Andererseits dürfte die Carbonylgruppe in Verbindung IIIa, welche nicht die genannte energetisch günstigere Konjugationsmöglichkeit wie in IIIb hat, die durch das sp^3 -hybridisierte C-2-Atom gegebene Hochfeldverschiebung der Te-Resonanz noch vergrössern. So ergibt die Substitution der Methylenbrücke in IVb ($X = \text{CH}_2$) durch eine Carbonylgruppe in IVa ($X = \text{CO}$) in der Tat eine Hochfeldverschiebung von etwa 45 ppm.

Experimenteller Teil

Zur Aufnahme der ^{125}Te -NMR-Spektren wurden die Substanzproben (10–20 mg) in 50 μl Deuteriochloroform gelöst und in einem 5 mm Röhrchen mit einem Varian XL 100-15 analog der unter Lit. 3) beschriebenen Methode vermessen und ausgewertet. IR Spektrum: Beckman IR 9. Massenspektrum: Varian MAT 44 S; Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300 μA , Ionen-

quelle ca. 220°C, direkte Probenzufuhr, die Verdampfungstemperatur ist in Klammern angegeben, die *m/e*-Werte sind auf ⁷⁹Br und ¹³⁰Te bezogen. ¹H-NMR-Spektrum: Varian XL 100; Deuteriochloroform, TMS als innerer Standard. Schmelzpunkt: Gerät Büchi SMP 20; unkorrigiert.

Die Elementaranalyse verdanken wir Frau I. Bodammer in unserem Institut.

Die Darstellungen der in dieser Untersuchung verwendeten Tellurverbindungen sind mit Ausnahme des Dibromides IIb in der Literatur beschrieben: Ia [8], Ib [7], IIa [7], IVa [7], IVb [7], Ic [2], IIIa [2], IIIb [11] und Bis-(4-methylphenyl)-ditellurid [14].

2-(2-Butyltellurophenyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan-Te, Te-dibromid (IIb)

Ausb.: 300 mg (86%) bei 0.61 mM Ansatz aus 2-(2-Butyltellurophenyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan [7] mit Brom in Ether/Chloroform. Schmp. 112°C (Toluol). IR (KBr): keine $\nu(\text{CO})$ -Bande im Bereich 1600–1700 cm^{-1} . MS (70°C): kein M^+ , *m/e* 491 ($\text{M} - \text{Br}$, <1%), 412 ($\text{M} - 2 \text{ Br}$, 4%), 355 ($\text{M} - 2 \text{ Br} - \text{C}_4\text{H}_9$, 3%), 149 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2$, 100%) 105 (18%), 71 (44%). ¹H-NMR: δ 1.08 (t, 3 H, CH_3), 1.4–2.4 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.74 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Te}$), 4.0–4.5 (m, 4 H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), 7.2–8.0 (m, 9 H, Ar-H). Analyse: Gef.: C, 40.00; H, 3.76. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{O}_2\text{Te}$ (569.8) ber.: C, 40.05; H, 3.89%.

Dank

Für die Aufnahme der ¹²⁵Te-NMR-Spektren gilt unser besonderer Dank Lektor Dr. H.J. Jakobsen, Chem. Inst., Aarhus Universität, Aarhus (Dänemark). Der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin danken wir für finanzielle Förderung.

Literatur

- 1 K.A. Muszkat, K. Praefcke, I. Khat und R. Lüdersdorf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1979) 898.
- 2 W. Lohner und K. Praefcke, *J. Organometal. Chem.*, 208 (1981) 35.
- 3 B. Kohne, W. Lohner, K. Praefcke, H.J. Jakobsen und B. Villadsen, *J. Organometal. Chem.*, 166 (1979) 373.
- 4 G.V. Fazakerly und M. Celotti, *J. Magn. Reson.*, 33 (1979) 219; und dort zitierte Literatur.
- 5 T. Drakenburg, A.-B. Hörmfeldt, S. Gronowitz, J.-M. Talbot und J.-L. Piette, *Chem. Script.*, 13 (1979) 152.
- 6 N. Zumbulyadis und H.J. Gysling, *J. Organometal. Chem.*, 192 (1980) 183.
- 7 W. Lohner und K. Praefcke, *J. Organometal. Chem.*, 194 (1980) 173.
- 8 J.-L. Piette, P. Thibaut und M. Renson, *Tetrahedron*, 34 (1978) 655.
- 9 J.-L. Piette, R. Lysy und M. Renson, *Bull. Soc. Chim. France*, (1972) 3559.
- 10 J.-M. Talbot, J.-L. Piette und M. Renson, *Bull. Soc. Chim. France*, (1976) 294.
- 11 J.-L. Piette, A. Petit und M. Renson, *C. R. Acad. Sci. Paris C*, 276 (1973) 1035.
- 12 W. Lohner und K. Praefcke, *Chem. Ztg.*, 103 (1979) 265.
- 13 I.D. Sadekov, A.A. Ladatko und V.I. Minkin, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, (1978) 1567; *Chem. Heterocycl. Comp.*, 14 (1978) 1280.
- 14 W.S. Haller und K.J. Irgolic, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 97.
- 15 H.C.E. McFarlane und W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 2416.
- 16 W. McFarlane, F.J. Berry und B.C. Smith, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) 139.