

*Journal of Organometallic Chemistry*, 232 (1982) 147–150  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## <sup>125</sup>Te-NMR-SPEKTREN VON ORGANOTELLURHALOGENIDEN

H. SCHUMANN \* und M. MAGERSTÄDT

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 14. Januar 1982)

### Summary

Tetraorganotin compounds react with tellurium tetrachloride or tellurium tetrabromide with formation of the corresponding organotellurium trihalides and diorganotellurium dihalides. <sup>125</sup>Te NMR spectra of the reaction mixtures are used to determine the reaction products.

### Zusammenfassung

Zinntetraorganyle reagieren mit Tellurtetrachlorid oder Tellurtetrabromid unter Bildung der entsprechenden Organotellurtrihalogenide und Diorganotellurdihalogenide. Mit Hilfe der <sup>125</sup>Te-NMR-Spektroskopie werden die Reaktionsprodukte identifiziert.

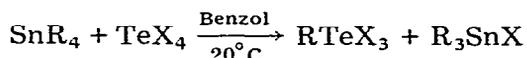
---

Organotellurhalogenide, die als Ausgangsmaterial für die Synthese anderer Organotellur-Derivate sehr wichtig sind, entstehen unter anderem bei Umsetzungen von Organozinnverbindungen mit Tellurhalogeniden [1,2]. Es wird berichtet, dass dabei in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur in Substanz isolierbare Monoorganotellurtrihalogenide oder Diorganotellurdihalogenide entstehen [2]. Da sich zum Nachweis der bei derartigen Reaktionen gebildeten unterschiedlichen Spezies die <sup>125</sup>Te-NMR-Spektroskopie besonders gut eignet, haben wir im Rahmen unserer Untersuchungen an Organotellur(IV)-Verbindungen die Spektren einiger Reaktionsmischungen von Zinntetraorganylen mit Tellur(IV)halogeniden aufgenommen, die Signale den einzelnen Organotellurhalogeniden zugeordnet, und diese Verbindungen, soweit möglich, in Substanz isoliert.

### *Darstellung der Organotellurhalogenide*

Zinntetraorganyle SnR<sub>4</sub> (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) reagieren in Benzol bei Raumtemperatur mit Tellurtetrachlorid bzw. -bromid unter Austausch einer

Organylgruppe gegen ein Halogen und Bildung des entsprechenden Monoorganotellurtrihalogenides und Triorganozinnhalogenides:

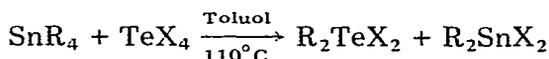


(R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; X = Cl, Br)

Eine <sup>125</sup>Te-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischungen zeigt, dass schon nach knapp 3 Stunden ein vollständiger Umsatz erreicht ist, wobei mit fortschreitender Reaktion das in Benzol nur wenig lösliche Tellurtetrahalogenid völlig verbraucht wird und gegen Ende der Umsetzung gebildetes Organotellurtrihalogenid auszufallen beginnt.

Tellurtetraiodid reagiert bei Raumtemperatur in Benzol mit keinem der angegebenen Zinntetraorganyle. Im <sup>125</sup>Te-NMR-Spektrum variiert lediglich die Lage des TeI<sub>4</sub> Signals um 13 ppm, je nach verwendetem Zinntetraorganyl.

Die Durchführung der Reaktionen zwischen den genannten Tetraorganozinnverbindungen und Tellurtetrachlorid bzw. -bromid in siedendem Toluol (110°C) führt nur im Falle der Umsetzungen von Zinntetraphenyl mit TeCl<sub>4</sub> bzw. TeBr<sub>4</sub> im Verlauf von 12 h zu einer vollständigen Umsetzung im Sinne nachstehender Gleichung:



(R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; X = Cl, Br)

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeCl<sub>2</sub> und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TeBr<sub>2</sub> können analysenrein als farblose bzw. gelblichgraue Kristalle isoliert werden. In allen anderen Fällen zeigt das <sup>125</sup>Te-NMR-Spektrum der Reaktionsmischungen nach 12 h Kochen am Rückfluss jeweils 2 Signale für gleichzeitig vorliegende Substitutionsprodukte R<sub>2</sub>TeX<sub>2</sub> und RTeX<sub>3</sub>, deren Trennung uns nicht gelang. In Übereinstimmung damit ergibt die Elementaranalyse des jeweils isolierten Reaktionsproduktes auch C/H-Resultate, die zwischen den zu erwartenden Werten für R<sub>2</sub>TeX<sub>2</sub> und RTeX<sub>3</sub> liegen.

### <sup>125</sup>Te-NMR-Spektren

Von allen Reaktionsmischungen sowie den in Substanz isolierten Verbindungen wurden <sup>125</sup>Te-NMR-Spektren aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen, gemessen gegen externes Te(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als Standard (positives Vorzeichen entspricht einer Verschiebung nach niedrigerer Feldstärke) sind in Tabelle 1 angegeben. Die Messungen wurden an mit wenig C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> versetzten Anteilen der Reaktionslösungen bei einer Spektrometerfrequenz von 20.405 MHz in einem Bruker SXP 4-100 Fourier-Transform-Impuls-Spektrometer mit 10 000 bis 90 000 Durchläufen pro Spektrum vorgenommen.

Erwartungsgemäss liegt das Signal von TeCl<sub>4</sub> bzw. TeBr<sub>4</sub>, gemessen an wässrigen HCl- bzw. HCl- oder HBr-Lösungen, im Vergleich zu den Werten der jeweils entsprechenden Organotellurhalogenide, gemessen an Lösungen in Benzol/Toluol oder Toluol bei niedrigstem Feld.

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der Alkyltellurchloride, so findet beim Übergang von TeCl<sub>4</sub> zu RTeCl<sub>3</sub> eine stärkere Hochfeldverschiebung statt, als beim Übergang von TeCl<sub>4</sub> zu R<sub>2</sub>TeCl<sub>2</sub>. Mitverantwortlich für

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN IM  $^{125}\text{Te}$ -NMR-SPEKTRUM VON ORGANOTELLURHALOGENIDEN

Verbindung	Lösungsmittel	$\delta$ ( $^{125}\text{Te}$ ) (ppm)
$\text{TeCl}_4$	HCl in $\text{H}_2\text{O}$ (konzentriert)	1237
$\text{CH}_3\text{TeCl}_3$	Benzol, Toluol	758
$\text{C}_2\text{H}_5\text{TeCl}_3$	Benzol, Toluol	900
$\text{C}_3\text{H}_7\text{TeCl}_3$	Benzol, Toluol	920
$\text{C}_6\text{H}_5\text{TeCl}_3$	Benzol, Toluol	917
$(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$	Toluol	1218
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$	Toluol	1090
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{TeCl}_2$	Toluol	1084
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$	Toluol	917
$\text{TeBr}_4$	HCl in $\text{H}_2\text{O}$ (konzentriert)	1240
$\text{TeBr}_4$	HBr in $\text{H}_2\text{O}$ (konzentriert)	1282
$\text{CH}_3\text{TeBr}_3$	Benzol, Toluol	647
$\text{C}_2\text{H}_5\text{TeBr}_3$	Benzol, Toluol	849
$\text{C}_3\text{H}_7\text{TeBr}_3$	Benzol, Toluol	1204
$\text{C}_6\text{H}_5\text{TeBr}_3$	Benzol, Toluol	892
$(\text{CH}_3)_2\text{TeBr}_2$	Toluol	858
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$	Toluol	1153
$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{TeBr}_2$	Toluol	1186
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$	Toluol	890
$\text{TeI}_4$	HI in $\text{H}_2\text{O}$ (konzentriert)	845

dieses Verhalten ist die unterschiedliche Struktur dieser Verbindungen in unpolaren Lösungsmitteln. So liegen die Organotellurtrichloride assoziiert vor, wobei die Koordinationszahl am Tellur gleich oder grösser als 5 ist [3], während Diorganotellurdichloride monomer sind und eine trigonale Bipyramide mit zwei Chloratomen und einem freien Elektronenpaar in den äquatorialen Positionen bilden [4]. Die grössere Anzahl der das Tellur umgebenden Liganden in  $\text{RTeCl}_3$ -Verbindungen (ein organischer Rest und mindestens vier Chloratome) verursacht somit eine stärkere Abschirmung des Tellurs als dies bei den  $\text{R}_2\text{TeCl}_2$ -Verbindungen der Fall ist. Die aus der unterschiedlichen Konfiguration der beiden Verbindungsreihen resultierenden Unterschiede in der Grösse der am Kernort wirksamen Dipolmomente ermöglichen auch das Verständnis der Tatsache, dass die  $^{125}\text{Te}$ -Resonanz von  $(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$  beim Wechsel des Lösungsmittels von Toluol zum polaren Methylenechlorid von  $\delta$  1218 auf 749 ppm [5] ansteigt. Gleiche Verhältnisse findet man auch bei den Methyl- und Ethyltellurbromiden. Auch die Tellurresonanzen von  $(\text{CH}_3)_2\text{TeBr}_2$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$  werden beim Austausch von Toluol als Lösungsmittel durch Methylenechlorid zu höherem Feld von 858 bzw. 1153 nach 669 bzw. 879 ppm [5] verschoben.

Diphenyltellurdichlorid und Phenyltellurtrichlorid zeigen in Toluol die gleiche chemische Verschiebung von  $\delta$  917 ppm, Diphenyltellurdibromid und Phenyltellurtribromid mit Werten von 890 bzw. 892 ppm praktisch die gleiche chemische Verschiebung. Die Tieffeldverschiebung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  um 64 ppm nach  $\delta$  981 ppm [6] legt nahe, dass diese Verbindung in Toluol assoziiert vorliegt.

Die Fortführung der  $^{125}\text{Te}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen an Organotellurhalogeniden unter Einbeziehung anderer Lösungsmittel, insbesondere aber die bereits in Angriff genommenen Röntgenstrukturbestimmungen

sollen zu einer weiteren Klärung der Struktur- und Bindungsverhältnisse in dieser Verbindungsklasse führen.

### Experimentelles

Alle Operationen werden unter trockenem Argon in vorher evakuierten und mit Argon gespülten Apparaturen durchgeführt.

Jeweils 3.5 mmol Tellurtetrahalogenid werden in 50 ml absolutiertem Benzol bzw. Toluol vorgelegt. Hierzu wird unter kräftigem Rühren die entsprechende Menge (3.5 mmol) Zinntetraorganyl gegeben, und das Gemisch wird anschließend noch 12 h bei Raumtemperatur gerührt (zur Darstellung der Organotellurtrihalogenide) bzw. unter Rückfluss erhitzt (zur Darstellung der Diorganotellurdihalogenide). Dann wird der entstandene Niederschlag abgefrittet und die Lösung nach mehrmaligem Waschen des Rückstandes mit trockenem Pentan versetzt und über Nacht auf  $+7^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Die am nächsten Tag ausgefallenen Organotellurhalogenide werden abgefrittet, mit absolutiertem Pentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Elementaranalysen zur Reinheitskontrolle:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{TeCl}_3$ : Gef.: C, 21.84; H, 1.59; Cl, 32.46; Te, 42.87; ber.: C, 23.17; H, 1.62; Cl, 34.19; Te, 41.02%.

$\text{CH}_3\text{TeBr}_3$ : C, 3.26; H, 0.89; Br, 62.60; Te, 33.18; ber.: C, 3.14; H, 0.79; Br, 62.70; Te, 33.37%.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{TeBr}_3$ : Gef.: C, 9.74; H, 1.89; ber.: C, 8.78; H, 1.72%.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{TeBr}_3$ : Gef.: C, 16.18; H, 1.23; Br, 53.72; Te, 28.82; ber.: C, 16.21; H, 1.13; Br, 53.94; Te, 28.71%.

Mischung aus  $\text{CH}_3\text{TeBr}_3$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{TeBr}_2$ : Gef.: C, 5.21; H, 1.61; ber. für  $\text{CH}_3\text{TeBr}_3/(\text{CH}_3)_2\text{TeBr}_2$ : C, 3.14/7.57; H, 0.79/1.90%.

Mischung aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{TeCl}_3$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$ : Gef.: C, 12.40; H, 2.47; ber. für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{TeCl}_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$ : C, 9.13/18.72; H, 1.92/3.97%.

Mischung aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{TeBr}_3$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$ : Gef.: C, 9.46; H, 2.56; ber. für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{TeBr}_3/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$ : C, 6.06/13.90; H, 1.27/2.95%.

Mischung aus  $\text{C}_3\text{H}_7\text{TeCl}_3$  und  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{TeCl}_2$ : Gef.: C, 24.19; H, 2.70; ber. für  $\text{C}_3\text{H}_7\text{TeCl}_3/(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{TeCl}_2$ : C, 13.01/25.30; H, 2.55/4.92%.

Mischung aus  $\text{C}_3\text{H}_7\text{TeBr}_3$  und  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{TeBr}_2$ : Gef.: C, 10.94; H, 2.79; ber. für  $\text{C}_3\text{H}_7\text{TeBr}_3/(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{TeBr}_2$ : C, 8.78/19.29; H, 1.72/3.78%.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$ : Gef.: C, 39.09; H, 2.84; ber.: C, 40.86; H, 2.86%.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeBr}_2$ : Gef.: C, 32.63; H, 2.23; ber.: C, 32.63; H, 2.30%.

### Dank

Der Hoechst AG, Werk Gendorf danken wir für die Überlassung von Organozinnverbindungen, dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Literatur

- 1 R.C. Paul, K.K. Bhasin und R.K. Chadha, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11** (1975) 2337.
- 2 R.C. Paul, K.K. Bhasin und R.K. Chadha, *Indian J. Chem.*, **14A** (1976) 864.
- 3 W.R. McWhinnie und P. Thavornnyutikarn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 551.
- 4 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford 1975.
- 5 H.C.E. McFarlane und W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2416.
- 6 W. McFarlane, F.J. Berry und B.C. Smith, *J. Organometal. Chem.*, **113** (1976) 139.