

*Journal of Organometallic Chemistry*, 396 (1990) C1–C3  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21234PC

**Preliminary communication**

**Phosphanstabilisierte Organyltellurenylkationen,  $[\text{RTe}(\text{PR}'_3)]^+$**

**Chr. Köllemann und F. Sladky \***

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

(Eingegangen den 9. Juli 1990)

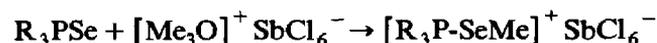
**Abstract**

Diorganyl ditellurides,  $\text{RTeTeR}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, p\text{-FC}_6\text{H}_4$ ) are oxidized by nitrosyl salts,  $\text{NO}^+\text{X}^-$  ( $\text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-$ ) with formation of the respective organyl tellurenyl cations,  $\text{RTe}^+$  which can be stabilized with tri(n-butyl)phosphine as organyl tellurophosphonium cations,  $[\text{RTe}(\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3)]^+$ .

Die Oxidation von Diorganylditelluriden ist bisher auf Reaktionen mit Halogenen zu Organyltellurenylhalogeniden,  $\text{RTeX}$  beschränkt geblieben [1]. Außer Tris(trimethylsilyl)methantellurenylhalogeniden [2] und einigen orthosubstituierten Arentellurenylhalogeniden [3] sind Organyltellurenylhalogenide instabil. In situ dargestellt wurden sie jedoch als elektrophile Tellurspezies zu weiteren Reaktionen herangezogen [4].

Die stabileren Organylselenenylhalogenide können in einer formalen Oxidation mit Silbersalzen nicht koordinierender Anionen (z.B.  $\text{AgPF}_6, \text{AgSbF}_6, \text{AgBF}_4$ ) in situ in Organylselenenyl-Kationen überführt werden, wie die Bildung von Seleniranium- bzw. Selenireniumionen in Reaktion mit Alkenen bzw. Alkinen zeigt [5]. Die intermediäre Bildung von  $\text{PhSe}^+$  wurde auch durch photoinduzierte SET-Reaktion mit 1,4-Dicyanonaphthalin wahrscheinlich gemacht [6].

Phosphanstabilisierte Organylselenenylkationen,  $[\text{RSe}(\text{PR}'_3)]^+$  wurden allerdings bisher ausschließlich durch Methylierung von Selenophosphoranen hergestellt [7] und nicht durch Reaktion von  $\text{RSe}^+$  mit  $\text{PR}_3$ :



Uns ist es nun durch Oxidation von Dimethylditellurid mit Nitrosyltetrafluoroborat erstmalig gelungen, Methyltellurenylkationen darzustellen und durch Reaktion mit Tri(n-butyl)phosphan abzufangen und als Methyltellurenylphosphonium-

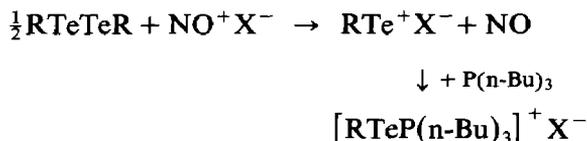
Tabelle 1

<sup>31</sup>P- und <sup>125</sup>Te-NMR Daten der Organyltellurophosphoniumkationen

	$\delta(^{31}\text{P})^a$	$\delta(^{125}\text{Te})^b$	$^1J(^{31}\text{P}-^{125}\text{Te})^c$
$[p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{TeP}(\text{n-Bu})_3]^+ \text{ClO}_4^-^d$	16.7	360	1071
$[\text{MeTeP}(\text{n-Bu})_3]^+ \text{BF}_4^-$	10.8	17	1046

<sup>a</sup> ppm rel. zu 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. <sup>b</sup> ppm rel. zu Me<sub>2</sub>Te. <sup>c</sup> Kopplungskonstante in Hz. <sup>d</sup>  $\delta(^1\text{H})$  (ppm): 7.77 d × d ( $J(2\text{-F}) = 5.4$  Hz,  $J(2\text{-3}) = 8.8$  Hz), 6.91 "t" ( $J(3\text{-F})$  und  $J(2\text{-3}) = 8.6$  Hz).

kationen NMR-spektroskopisch zu charakterisieren:



(R = Me, *p*-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; X<sup>-</sup> = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

Die analoge Reaktion von Bis(*p*-fluorphenyl)ditellurid mit Nitrosylperchlorat zeigt die Anwendbarkeit dieser Reaktion auch auf Diarenditelluride.

Die Reaktionen werden bei -20 °C in CH<sub>3</sub>CN durchgeführt, worin sich die Edukte ausreichend und die Produkte sehr gut lösen. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird Phosphin zugegeben, dann werden die resultierenden gelb-orangen Lösungen NMR-spektroskopisch vermessen (Tabelle 1). Im angegebenen Molverhältnis verlaufen die Reaktionen praktisch quantitativ.

Gegenüber Tri(*n*-butyl)tellurophosphoran, (n-Bu)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Te, ( $\delta(^{31}\text{P}) = 11$  ppm) [9], wird nur eine geringe Verschiebungsänderung der Phosphorresonanz beobachtet. Dies deckt sich mit einer früheren Feststellung bezüglich analoger Selenverbindungen [7]. Den Erwartungen entsprechend ist die starke Entschirmung des Tellurs und die Abnahme der Kopplungskonstante zum Phosphor im Vergleich zu (n-Bu)<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Te ( $\delta(^{125}\text{Te}) = -807$  ppm,  $^1J(^{31}\text{P}-^{125}\text{Te}) = 1730$  Hz) [10].

In Tabelle 2 sind die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten für das (Methyltelluro)tri(*n*-butyl)phosphoniumkation zusammengefaßt, die ebenfalls die Methyltellurophospho-

Tabelle 2

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Daten des Tri(*n*-butyl)methyltellurophosphoniumkations

	$\delta(^1\text{H})^a$	$J(^1\text{H-E})^b$	$\delta(^{13}\text{C})^a$	$J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P})^b$
H <sub>3</sub> C-Te-P-	2.15 d (3 H) <sup>c</sup>	$^3J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 9.4$  $^2J(^1\text{H}-^{125}\text{Te}) = 19.4^d$	-16.98 d	$^2J = 3.3$
-Te-P-CH <sub>2</sub> -	2.28 m (6 H) <sup>c</sup>		23.55 d	$^1J = 32.9^e$
-P-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	1.46 m (12 H) <sup>c</sup>		26.46 d 24.08 d	$^2J = 4.9^e$ $^3J = 16.6^e$
-P-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	0.95 t (9 H) <sup>c</sup>	$^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7.1$	13.79 s	

<sup>a</sup> Verschiebungen in ppm rel. zu TMS. <sup>b</sup> Kopplungskonstanten in Hz. <sup>c</sup> Integrationsverhältnisse. <sup>d</sup> Kopplung aus <sup>125</sup>Te-NMR Spektrum. <sup>e</sup> Zuordnung der Verschiebungen und Kopplungskonstanten analog zu (n-Bu)<sub>3</sub>PMe<sup>+</sup>I<sup>-</sup> [8].

nium-Struktur belegen. Auch ermöglichen diese Daten einen besseren Vergleich mit einer Verbindung, die aus Tri(*n*-butyl)tellurophosphoran und Methyljodid erhalten und der ebenfalls NMR-spektroskopisch dieses Strukturelement mit Iodid als Gegenion,  $[\text{MeTeP}(\text{n-Bu})_3]^+ \text{I}^-$  zugeschrieben wurde [9]. Dagegen spricht allerdings im Vergleich zu unseren Daten das Fehlen einer Kopplung zwischen Phosphor und Tellur, Wasserstoff und Phosphor ( $\text{CH}_3\text{-Te-P-}$ ), Wasserstoff und Tellur ( $\text{CH}_3\text{-Te-}$ ) und die Abwesenheit eines  $^{13}\text{C}$ -Signals für die Methylgruppe am Tellur. Möglicherweise wurden bei der Methylierung mit Methyljodid durch das nukleophile Iodid Folgereaktionen bewirkt, wie sie auch schon in einer früheren Arbeit [11] angedeutet wurden.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (Ar) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AM 300 FT-NMR Spektrometer aufgenommen.

*(Methyltelluro)tri(n-butyl)phosphoniumtetrafluoroborat.* Zu 0.10 g  $\text{NOBF}_4$  (0.86 mmol) in ca. 2 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  werden bei  $-20^\circ\text{C}$  0.12 g (0.42 mmol)  $\text{Me}_2\text{Te}_2$  zugegeben. Nach ca. 15 minütiger Reaktionszeit und Beendigung der Gasentwicklung werden zur tiefroten Lösung 0.16 g (0.79 mmol)  $(\text{n-Bu})_3\text{P}$  zugetropft, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein schwer zu kristallisierendes Öl. Analyse gef.: C, 36.27; H, 7.12; P, 7.03%.  $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{BF}_4\text{PTe}$  (431.76) ber.: C, 36.16; H, 7.00; P, 7.17%.

*(p-Fluorphenyltelluro)tri(n-butyl)phosphoniumperchlorat.* Zu 0.13 g  $\text{NOClO}_4$  (1.00 mmol) in ca. 3 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  werden bei  $-40^\circ\text{C}$  0.22 g (0.49 mmol)  $(p\text{-FC}_6\text{H}_4)_2\text{Te}_2$  zugegeben. Die Lösung färbt sich zunächst intensiv rot, entfärbt sich jedoch gegen Ende der Gasentwicklung. Nach Austausch von  $\text{CH}_3\text{CN}$  gegen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-80^\circ\text{C}$  0.26 g (0.99 mmol)  $(\text{n-Bu})_3\text{P}$  zugetropft. Es resultiert eine gelbe Lösung. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein schwer zu kristallisierendes Öl. Analyse gef.: C, 42.22; H, 6.01; P, 5.85%.  $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{ClFO}_4\text{PTe}$  (524.47) ber.: C, 41.22; H, 5.96; P, 5.91%.

## Literatur

- 1 S. Patai und Z. Rappoport (Eds.), The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds, Vol. 1, Wiley Interscience, New York, 1986, S. 650.
- 2 K. Giselbrecht, B. Bildstein and F. Sladky, Chem. Ber., 122 (1989) 1255.
- 3 L. Dupont, O. Dideberg, J. Lamotte and J.L. Piette, Acta Crystallogr., Sect. B, 35 (1979) 849; P. Wiriyachitra, S. J. Falcone und M.P. Cava, J. Org. Chem., 44 (1979) 3957; R.E. Cobblestick, F.W.B. Einstein, W.R. McWhinnie und F.H. Musa, J. Chem. Res., (S) (1979) 145.
- 4 T. Kauffman und H. Ahlers, Chem. Ber., 116 (1983) 1001; J. Piette und P. Thibeaut, Tetrahedron, 34 (1978) 655; N. Petraghani und L. Torres, J. Organomet. Chem., 92 (1975) 185; S. Hauge und O. Vikane, Acta Chem. Scand., 27 (1973) 3596.
- 5 G.H. Schmid und D.G. Garratt, Tetrahedron Lett., (1975) 3991; C.G. Francisco, E.I. León, J.A. Salazar und E. Suárez, Tetrahedron Lett., 27 (1986) 2513.
- 6 G. Pandey, V. Jayathirtha Rao und U.T. Bhalerao, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1989) 416.
- 7 A. Schmidpeter und H. Brecht, Z. Naturforsch., 24 b (1969) 179.
- 8 F.J. Weigert und J.D. Roberts, Inorg. Chem., 12 (1973) 313.
- 9 N. Kuhn und H. Schumann, Phosphorus Sulfur, 26 (1986) 199.
- 10 N. Kuhn, H. Schumann und G. Wolmershäuser, Z. Naturforsch., 42 b (1987) 674; C.H.W. Jones und R.D. Sharma, Organometallics 6 (1987) 1419.
- 11 N. Petraghani und M. Moura Campos, Tetrahedron, 21 (1965) 13.