

BIS-BIPHENYLEN-TELLUR

Dieter Hellwinkel und Gerhard Fahrbach

Institut für organische Chemie der Universität Heidelberg

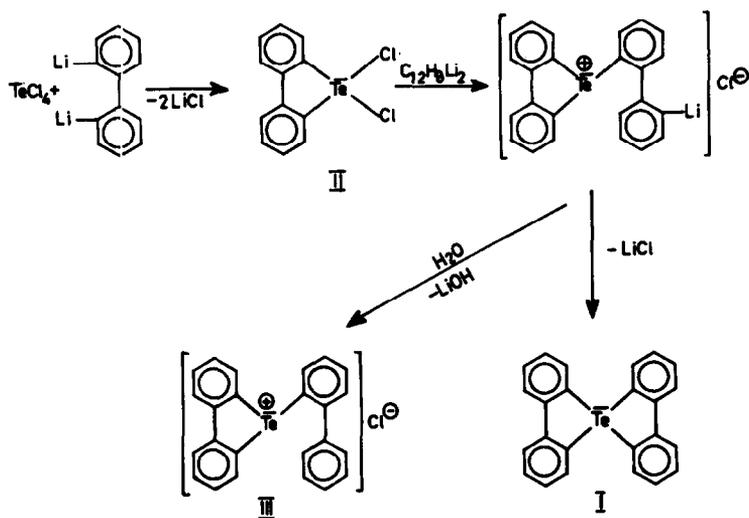
(Received 10 April 1965)

Das 1952 von G. Wittig und H. Fritz (1) beschriebene, wenig beständige Tetraphenyl-tellur ist bislang der einzige Vertreter eines mit vier Arylresten kovalent verknüpften Elementes der sechsten Hauptgruppe geblieben.

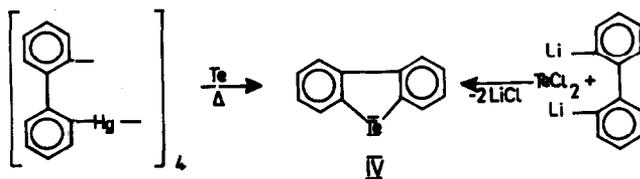
Bei der Suche nach stabileren Tetra-arylderivaten des Tellurs machte man sich Erfahrungen aus der Phosphor- und Arsenreihe zunutze, denen zu Folge der Übergang von den einfachen Penta-phenyl-Verbindungen zu spirocyclischen Systemen mit zwei Biphenylen-Resten (2, 3) zu wesentlich beständigeren Produkten führte.

Das unter diesen Gesichtspunkten synthetisierte Bis-biphenylen-tellur (I) (gelbe Nadeln, Fp 214<sup>o</sup>) erwies sich, den Erwartungen entsprechend, als unter Normalbedingungen völlig stabil.

I entstand bei den Reaktionen von Di-lithium-biphenyl mit Tellur-tetrachlorid bzw. Biphenylen-tellurid-dichlorid (II) in 30- bzw. 40%iger Ausbeute. Da beide Umsetzungen als Nebenprodukt Biphenylen-biphenyl-(2)-telluronium-chlorid (Fp 269 - 270<sup>o</sup>) lieferten, kann folgender Reaktionsverlauf formuliert werden:



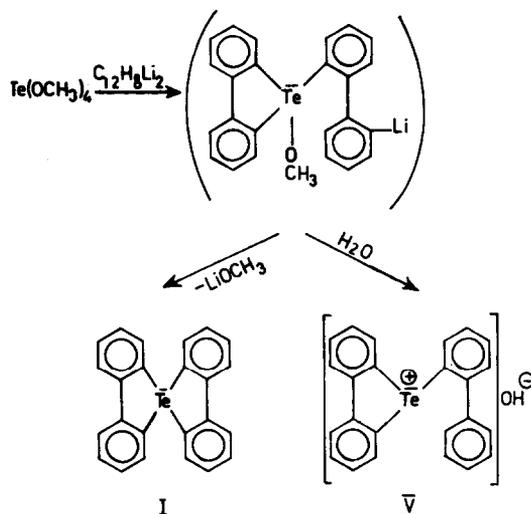
Das für die Darstellung des Dichlorids II benötigte Biphenylen-tellurid IV, das laut Literaturangaben (4) nur schwierig und in mässigen Ausbeuten zugänglich war, wurde einmal durch Thermolyse eines Gemisches von Biphenylen-quecksilber (5) und elementarem Tellur in 82%iger Ausbeute, zum anderen bei der Umsetzung von Tellur-dichlorid mit Di-lithium-biphenyl in 52%iger Ausbeute erhalten.



Chlorierung bzw. Jodierung in Ather führte zu den Dihalogeniden II (Chlorid Fp  $333 - 335^\circ$ , Jodid Fp  $335 - 340^\circ$ ), deren Identitäten durch Reduktionen mit Natrium-sulfid zum ursprünglichen Biphenylen-tellurid IV gesichert wurden.

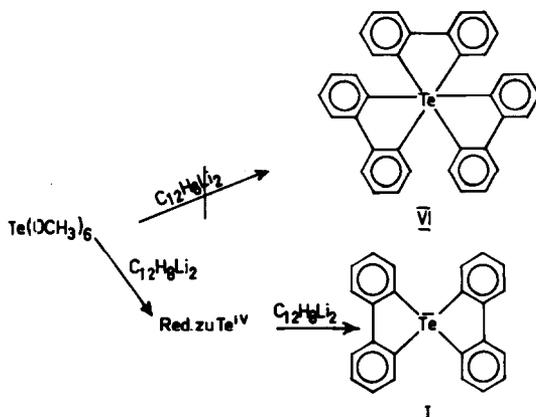
Die erstaunliche Leichtigkeit, mit der Alkyl- und Arylester der Phosphorsäure mit Di-lithium-biphenyl und dessen Substitutionsprodukten zu Spiro-phosphonium-Verbindungen (6) reagierten, legte es nahe, geeignete Ester der Tellursäuren einer gleichartigen Behandlung zu unterziehen.

Die Reaktion des nach H. Meerwein (7) dargestellten, extrem feuchtigkeitsempfindlichen Tetramethoxy-tellurs mit Di-lithium-biphenyl führte zu 48 % Bis-biphenylen-tellur (I) und 23 % Bis-biphenylen-biphenylyl-(2)-telluronium-hydroxyd V (Fp  $176^{\circ}$ ), das durch Überführung in das zugehörige Jodid (Fp  $253 - 255^{\circ}$ ) identifiziert wurde. Die Entstehung des Telluronium-hydroxydes V als Nebenprodukt lässt sich mit dem Verlauf der Reaktion über folgende Intermediärstufen vereinbaren:



Es war nun von Interesse, das Verhalten des im Gegensatz zum Tetramethoxy-tellur sehr beständigen Hexamethoxy-tellurs (8) gegenüber Di-lithium-biphenyl zu untersuchen. Bei der unter

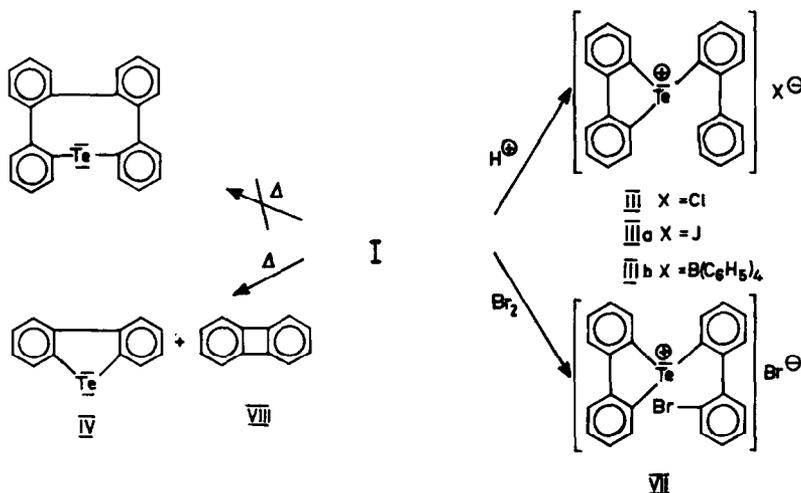
sehr schonenden Bedingungen durchgeführten Reaktion konnte kein Tris-biphenylen-tellur VI, dagegen in 55%iger Ausbeute Bis-biphenylen-tellur I isoliert werden. Ob die Umsetzung eventuell über intermediäres VI verlaufen war, das sich anschließend zersetzt hatte, oder ob die Reduktion zur vierwertigen Stufe bereits am Ausgangsprodukt oder an noch Methoxygruppen enthaltenden Zwischenverbindungen stattgefunden hatte, kann noch nicht ertschieden werden.



Die Abbaureaktionen des Bis-biphenylen-tellurs waren im allgemeinen denen des Tetraphenyl-tellurs vergleichbar.

Mit elektrophilen Reagenzien, wie HCl und Brom reagierte I in guten Ausbeuten zu den Biphenylen-biphenylyl-(2)-telluro-niumsalzen III und VII (Fp 264°). Bei der Thermolyse von I sublimierte in einer Ausbeute von 96 % Biphenylen-tellurid IV ab. Durch Säulenchromatographie liessen sich 54 % Biphenylen VIII abtrennen. Das Dünnschichtchromatogramm deutete auf das zusätzliche Vorhandensein höherer Polyphenylene hin, die jedoch noch nicht isoliert werden konnten. Es zeigte sich hier ein

grundlegender Unterschied gegenüber dem Verhalten der spirocyclischen Verbindungen des pentavalenten Phosphors und Arsens, die durch Thermolyse zu neungliedrigen Heterocyclen isomerisiert wurden (2, 3, 6).



Alle neuen Verbindungen gaben die von der Theorie geforderten Analysenwerte.

Wir danken Herrn Professor Dr. G. Wittig für die Überlassung des Themas sowie für die grosszügige Förderung der Arbeit.

#### Literatur

- (1) G. Wittig und H. Fritz, Liebigs Ann. Chem. **577**, 39 (1952).
- (2) G. Wittig und A. Maercker, Chem. Ber. **97**, 747 (1964).
- (3) G. Wittig und D. Hellwinkel, Chem. Ber. **97**, 769 (1964).
- (4) C. Courtôt und M. G. Bastani, Compt. rend **203** II, 197 (1936).  
N. M. Cullinane, A. G. Rees und C. A. J. Plummer, J. Chem. Soc.  
(London) **1939**, 151.
- (5) G. Wittig und W. Herwig, Chem. Ber. **87**, 1511 (1954).
- (6) D. Hellwinkel, Chem. Ber. **98**, 576 (1965).
- (7) H. Meerwein und Th. Bersin, Liebigs Ann. Chem. **476**, 113 (1929).
- (8) G. Pellini, Gaz. chem. ital. **46** II, 247 (1916).