

# Verbindungen mit Tellur in niedrigen Oxidationsstufen, III Reaktion von Diarylditelluriden mit Aryltellurtrihalogeniden<sup>1</sup>

Compounds of Tellurium in Low Oxidation States, III  
Reaction of Diaryl Ditellurides with Aryltellurium Trihalides

WOLF L. DORN, ARNDT KNÖCHEL, PETRA SCHULZ und GÜNTER KLAR  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg

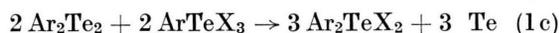
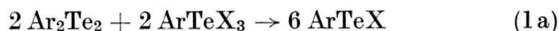
(Z. Naturforsch. **31b**, 1043–1047 [1976]; eingegangen am 15. März/15. April 1976)

Conproportionation, Diaryl Ditellurides, Aryltellurium Trihalides, Disproportionation

The conproportionation of diaryl ditellurides and aryltellurium trihalides resulting in aryltellurenyl halides has been investigated using conventional and isotope tracer methods. The aryltellurenyl halides are in general unstable and disproportionate to diaryltellurium dihalides and elementary tellurium.

Wie wir zeigen konnten<sup>1,2</sup>, lassen sich Aryltellurenylhalogenide der Zusammensetzung  $\text{ArTeX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{J}$ ), die nicht durch zusätzliche Komplexliganden stabilisiert sind, aus Diarylditelluriden und der äquimolaren Menge an Halogen in unpolaren Lösungsmitteln darstellen. Es blieb noch zu untersuchen, ob diese Verbindungen in Analogie zur Bildungsweise von Arylselenylhalogeniden  $\text{ArSeX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )<sup>3</sup> auch aus Diarylditelluriden und Aryl-

tellurtrihalogeniden im Molverhältnis 1:1 erhalten werden können. Aus Tab. I ist ersichtlich, daß jedoch bei diesen Umsetzungen im allgemeinen nicht die Aryltellurenylhalogenide sondern als ihre Disproportionierungsprodukte Diaryltelluridihalogenide und elementares Tellur auftraten (s. Gl. (1)).



*Abkürzungen:* R für einen Organyl-Rest, Ar für einen Aryl-Rest, An für den 4-Anisyl-Rest (4-Methoxyphenyl-Rest), Biph für den Biphenyl-Rest, Ph für den Phenyl-Rest, Ver für den 4-Veratryl-Rest (3,4-Dimethoxyphenyl-Rest).

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. KLAR, Institut für Anorg. und Angew. Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13.

Ein indirekter Beweis für die Bildung von Aryltellurenylhalogeniden als Zwischenstufen auch in den Fällen, in denen sie nicht zu fassen waren, ergibt sich aus Tab. II. Als nämlich Aryltellurenylhalogenide den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei den Umsetzungen nach Gl. (1) unterworfen

Tab. I. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse bei den Umsetzungen von Diarylditelluriden mit Aryltellurtrihalogeniden im Molverhältnis 1:1.

Ausgangsstoffe ( $\text{Ar}_2\text{Te}_2 + \text{ArTeX}_3$ )		Reaktionsbedingungen		Ausb. an Endprodukten [%]		
Ar	X	Lösungsmittel	Dauer [h]	ArTeX	$\text{Ar}_2\text{TeX}_2$	Te
2-Biph	Br	Petroläther (60–70)	24	73	—	—
Ph	J	1,2-Dichloräthan	24	38	29	48
Ph	Br	1,2-Dichloräthan	24	—	96	100
Ph	Cl	1,2-Dichloräthan	24	—	100	99
An	J	1,2-Dichloräthan	48	—	61	71
An	Cl	1,2-Dichloräthan	12	—	84	100
Ver	Cl	1,2-Dichloräthan	12	—	82	100

Tab. II. Ergebnisse bei den Umsetzungen von Diarylditelluriden mit Aryltellurtrijodiden im Molverhältnis 1:1 bzw. bei den Disproportionierungen der entsprechenden Aryltellurenyljodide unter den gleichen Reaktionsbedingungen.

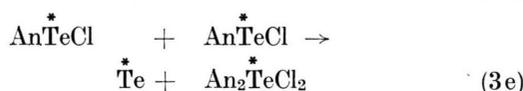
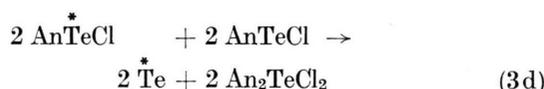
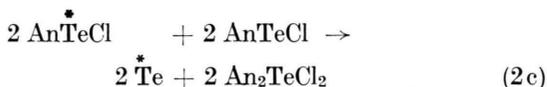
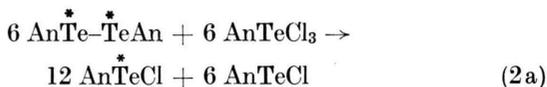
Ausgangsstoffe	Reaktionsbedingungen		Ausb. an Endprodukten [%]		
	Lösungsmittel	Dauer [h]	ArTeX	Ar <sub>2</sub> TeX <sub>2</sub>	Te
Ph <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> + PhTeJ <sub>3</sub>	Äthanol	24	24	32	34
PhTeJ	Äthanol	24	31	20	21
An <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> + AnTeJ <sub>3</sub>	1.2-Dichloräthan	48	—	61	71
AnTeJ	1.2-Dichloräthan	48	—	33	68

wurden, lieferten sie dieselben Reaktionsprodukte in vergleichbaren Ausbeuten. Ein direkter Beweis wurde für den Fall Ar=An und X=Cl mit Hilfe von Isotopenmarkierungsversuchen erbracht. Als Leitisotop wurde <sup>123m</sup>Te (t<sub>1/2</sub> = 117 d) eingesetzt, das aus <sup>122</sup>Te durch Neutronenbestrahlung erhalten wird und durch sein γ-Spektrum (Photopeak bei 159 keV) identifiziert werden kann. Die markierten Verbindungen wurden ausgehend von metallischem Tellur, bei dem das Isotop <sup>122</sup>Te zu 90% angereichert war, über die Stufen



synthetisiert.

Bei den Umsetzungen von Dianisylditellurid mit Anisylditellurtrichlorid gemäß Gl. (2) und (3) war abwechselnd jeweils einer der beiden Reaktionspartner markiert. In beiden Fällen wurde eine Gleichverteilung der Markierung in den Endprodukten gefunden. Dabei entsprachen die relativen spezifischen Aktivitäten Werten, die sich nur ergeben, wenn aus *beiden* Ausgangsverbindungen das *gleiche* Zwischenprodukt, eben das Anisylditellurenylchlorid, gebildet wird.



Damit scheint gesichert, daß Diarylditelluride und Aryltellurtrihalogenide in einem ersten Schritt entsprechend Gl. (1a) zu Aryltellurenylhalogeniden ArTeX und nicht etwa zu Verbindungen wie ArTeX–TeXAr oder ArTeX<sub>2</sub>–TeXAr reagieren. Letztere wurden von PETRAGNANI und DE MOURA CAMPOS, die bei Alkoxyphenyltellurverbindungen die Reaktion (1c) erstmals beobachteten, als weitere mögliche Zwischenstufen diskutiert<sup>4</sup>; sie können nun ausgeschlossen werden.

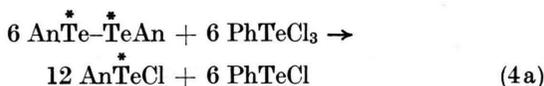
Aus den Unterschieden in den Ausbeuten bzw. in der Reaktionsdauer für die in Tab. I und II zusammengestellten Umsetzungen lassen sich die folgenden Reihen für die thermische Stabilität der Aryltellurenylhalogenide ableiten:



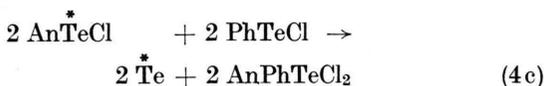
Dabei sind die Chloride so unbeständig, daß sie nicht mehr in Substanz isoliert werden können.

Die unterschiedliche Stabilität der Aryltellurenylhalogenide läßt sich auf unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten der Arylreste bei den Dis-

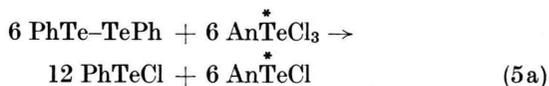
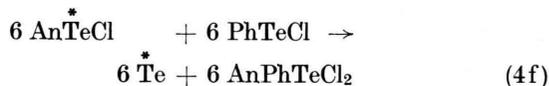
proportionierungen nach Gl. (1b) zurückführen; sie sollte sich auf die relativen Ausbeuten der möglichen Endprodukte auswirken, wenn zwei Aryltellurenylhalogenide gleichzeitig disproportioniert werden. Wie Vorversuche zeigten, ließen sich jedoch z.B. im Falle der Anisyl- und Phenylverbindungen die Gemische der verschiedenen Diaryltellurdihalogenide nicht ohne weiteres auftrennen. Durch Isotopenmarkierung und Messung der spezifischen Aktivität des bei der Disproportionierung ebenfalls entstehenden Tellurs war es aber möglich, Aussagen über die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Arylreste zu erhalten: Als gemäß Gl. (4) und (5) markierte Anisylverbindungen mit unmarkierten Phenylverbindungen zur Reaktion gebracht wurden, ergab sich aus den Aktivitätswerten für das Tellur eindeutig, daß der Anisylrest gegenüber dem Phenylrest bevorzugt wandert (vgl. Tab. III).



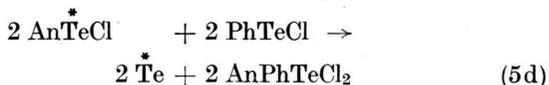
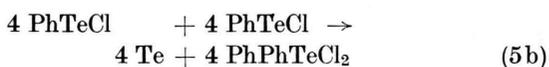
An und Ph wandern gleichberechtigt:



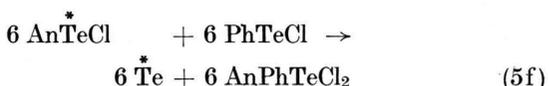
An wandert vor Ph:



An und Ph wandern gleichberechtigt:



An wandert vor Ph:



Tab. III. Gemessene Impulsraten bei Ausgangsstoffen und Endprodukten der Umsetzungen mit den markierten Anisyltellurverbindungen. (Relativer Gesamtfehler für den 3σ-Bereich ca. ± 7,5%.)

Um- setzung nach	Ver- bindung	Einwaage		Meß- zeit [s]	Zahl der Impulse	Tot- zeit- korr. [%]	Korrigierte Impulsrate	Relative spezifische Aktivität		
		[mg]	[mgAtom Te]					Gef.	Ber. nach	
Gl. (2)	An <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	50,33	0,2144	100	46605	2,5	2228 ± 167	1,00	1,00	Gl. (2a)
	Te	49,95	0,3915	100	52419	2,9	1378 ± 103	0,62 ± 0,06	0,67	Gl. (2b–e)
	An <sub>2</sub> TeCl <sub>2</sub>	50,27	0,1218	100	17185	0,9	1424 ± 107	0,64 ± 0,06	0,67	
Gl. (3)	AnTeCl <sub>3</sub>	50,10	0,1469	100	147241	8,0	10827 ± 812	1,00	1,00	Gl. (3a)
	Te	50,37	0,3947	100	122258	6,8	3308 ± 248	0,31 ± 0,03	0,33	Gl. (3b–e)
	An <sub>2</sub> TeCl <sub>2</sub>	50,17	0,1215	100	39784	2,0	3346 ± 251	0,31 ± 0,03	0,33	
Gl. (4)	An <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	48,67	0,2073	90	13276	0,2	713 ± 53	1,00	1,00	Gl. (4a)
	Te	49,67	0,3892	90	19603	0,3	561 ± 42	0,79 ± 0,08	0,67	Gl. (4b–e)
Gl. (5)	AnTeCl <sub>3</sub>	51,00	0,1495	90	46834	2,8	3578 ± 268	1,00	1,00	Gl. (5a)
	Te	50,33	0,3944	90	65060	4,0	1906 ± 143	0,53 ± 0,06	0,33	Gl. (5b–e)
									0,67	Gl. (5f, g)

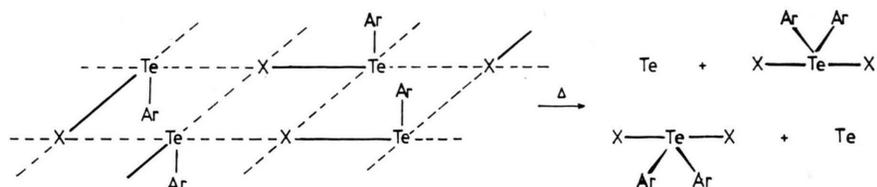
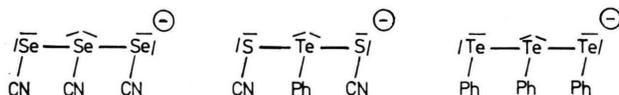


Abb. 1. Vorschlag für die Struktur und Umlagerung von Aryltellurenylhalogeniden.

Das hier beschriebene Reaktionsverhalten kann zwanglos erklärt werden, wenn man für die im allgemeinen schwerlöslichen<sup>2</sup> Aryltellurenylhalogenide eine polymere Struktur annimmt, bei der die einzelnen Moleküle durch Halogenbrücken unter Ausbildung von  $p_\sigma$ -Resonanzen<sup>5</sup> zusammengehalten werden. Abb. 1 gibt den Strukturvorschlag in idealisierter Form wieder.

Er leitet sich von der Struktur des elementaren Jods<sup>6</sup> dadurch ab, daß jedes zweite Jodatome durch eine ArTe-Gruppe ersetzt ist. Dies erscheint plausibel, da die Ionen  $R-E^\ominus$  ( $E = S, Se, Te$ ) als Pseudohalogenide<sup>7</sup> anzusehen sind. Der Pseudohalogenidcharakter der Ionen  $R-E^\ominus$  kommt z. B. auch in der Analogie der folgenden Verbindungen<sup>8-10</sup>



mit den linearen Polyhalogenid-Ionen  $Br_3^\ominus$ ,  $JCl_2^\ominus$  und  $J_3^\ominus$  zum Ausdruck.

Bei der Disproportionierung der Aryltellurenylhalogenide zu Diarylditellurid und Tellur wäre dann außer einer Umorientierung der Halogen/Tellur-Bindungen nur noch die Wanderung jedes zweiten Arylrestes erforderlich. Diese aniotrope Wanderung sollte durch elektronenschiebende Substituenten am Arylrest begünstigt werden<sup>11</sup> und weiterhin um so mehr erleichtert sein, je kleiner der Radius des Halogenatoms und damit der Abstand zwischen benachbarten Telluratomen ist.

Für diese Überlegungen spricht ferner, daß bei den 2-Biphenyltellurverbindungen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen keine Disproportionierung beobachtet wird; da in diesem Fall das Tellurenylhalogenid wegen des sperrigen Arylrests in Lösung monomer vorliegt<sup>1</sup>, ist die Wanderung des Arylrests und damit die Disproportionierung erschwert.

### Experimentelles

Von den für die Umsetzungen benötigten Ausgangsverbindungen waren die *Diarylditelluride*

$An_2Te_2$ <sup>12</sup>,  $(2-Biph)_2Te_2$ <sup>1</sup>,  $Ph_2Te_2$ <sup>13,14</sup>,  $Ver_2Te_2$ <sup>15</sup> und die *Aryltellurtrihalogenide*  $AnTeCl_3$ <sup>12</sup>,  $AnTeJ_3$ <sup>16</sup>,  $PhTeCl_3$ <sup>17,18</sup>,  $PhTeBr_3$ <sup>17,19</sup>,  $PhTeJ_3$ <sup>17,19</sup>,  $VerTeCl_3$ <sup>15</sup> in der Literatur schon beschrieben. Das bisher noch unbekannte *2-BiphTeBr\_3* konnte aus  $(2-Biph)_2Te_2$  und Brom in  $CCl_4$  als Lösungsmittel (100 ml/1 mMol Ditellurid + 20 ml/3 mMol Brom) dargestellt werden. Nach Zugabe der gleichen Menge an Hexan zur Reaktionsmischung bildeten sich gelborange Kristalle vom Schmp. 183–184 °C (Zers.) in einer Ausbeute von 72%.

$C_{12}H_9Br_3Te$  (520,5)

Ber.	C 27,69	H 1,74	Br 46,05	Te 24,51,
Gef.	C 27,51	H 1,88	Br 46,8	Te 24,4.

Die als Endprodukte erhaltenen *Aryltellurenylhalogenide*  $2-BiphTeBr$ <sup>1</sup>,  $PhTeJ$ <sup>2</sup> und *Diaryltellurdihalogenide*  $An_2TeCl_2$ <sup>12</sup>,  $An_2TeJ_2$ <sup>4,20</sup>,  $Ph_2TeCl_2$ <sup>21</sup>,  $Ph_2TeBr_2$ <sup>22</sup>,  $Ph_2TeJ_2$ <sup>23</sup>,  $Ver_2TeCl_2$ <sup>24</sup>, waren in der Literatur schon erwähnt und wurden durch Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert.

Bei den *Disproportionierungen* gemäß Gl. (2) wurden jeweils 2 mMol Diarylditellurid und Aryltellurtrihalogenid in ca. 120 ml des in Tab. I aufgeführten Lösungsmittels die angegebene Zeit unter Rückfluß gekocht. Das entstehende Tellur schied sich im allgemeinen als Metallspiegel ab. Aus der filtrierten Lösung wurde das Diaryltellurdihalogenid durch Zugabe von Petroläther ausgefällt.

Die *Gemische aus Phenyltellurenyljodid und Diphenyltellurdijodid* wurden durch fraktionierte Kristallisation aus Äthanol getrennt. Die Menge des isolierbaren Phenyltellurenyljodids hängt von den für die Umsetzungen nach Gl. (2) gewählten Ausgangskonzentrationen ab. Nach Erhöhung der Konzentration auf das Doppelte (2 mMol  $Ph_2Te_2$  und  $PhTeJ_3$  in 60 ml 1,2-Dichloräthan) wurden bei sonst gleichen Bedingungen erhalten: 2,5%  $PhTeJ$ , 86,2%  $Ph_2TeJ_2$  und 87,5%  $Te$ .

### Leit isotopenuntersuchungen

Die *Darstellung der markierten Verbindungen* erfolgte nach bekannten Vorschriften: Elementares Tellur wurde bei 330 °C chloriert<sup>25</sup>, das  $TeCl_4$  dann im gleichen Reaktionsgefäß mit Anisol in Chloroform zu  $AnTeCl_3$  umgesetzt<sup>12</sup>. Ein Teil davon wurde nach dem Umkristallisieren aus Chloroform mit  $Na_2S \cdot 9H_2O$  zu  $An_2Te_2$  reduziert<sup>26</sup>. Wegen der Leichtflüchtigkeit von  $TeCl_4$  wurden die beiden ersten Umsetzungen in einer Apparatur durchge-

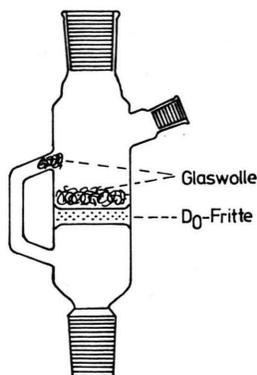


Abb. 2. Zwischenstück.

führt, bei der zwischen Reaktionskolben mit Gas-einleitungsrohr und Rückfußkühler das in Abb. 2 wiedergegebene Zwischenstück eingesetzt war. Durch die Glaswolle wurde bei der Chlorierung das  $\text{TeCl}_4$  vollständig im unteren Teil des Reaktionsgefäßes zurückgehalten. Nach Beendigung der Chlorierung wurde der Glaswollestopfen mit einer Pinzette auf die Fritte gebracht, so daß die geringen Mengen an  $\text{TeCl}_4$ , die sich darin niedergeschlagen hatten, bei der anschließenden Umsetzung von dem siedenden Lösungsmittel in den Reaktionskolben zurückgespült wurden.

Das  $^{123\text{m}}\text{Te}$  wurde durch Bestrahlen kleiner Portionen (ca. 20 mg) von metallischem Tellur (90%  $^{122}\text{Te}$ , bezogen von V. K. Techsnab, Moskau) in einer Quarzampulle im Kernreaktor der GKSS Geesthacht bis zu einer spezifischen Aktivität von ca. 10  $\mu\text{Ci}/\text{mg}$  Te gewonnen. Nach Abklingen der  $^{31}\text{Si}$ -Aktivität nach 24 Stdn. wurde die Ampulle geöffnet, das  $^{123\text{m}}\text{Te}$  in das Reaktionsgefäß gebracht und mit inaktivem Material verdünnt. Auch bei der

Darstellung von  $\text{An}_2\text{Te}_2$  wurde vor der Reduktion noch inaktives Material zugegeben. Die so erreichten spezifischen Aktivitäten der markierten Verbindungen und die bei den Umsetzungen eingesetzten Mengen sind unten zusammengestellt.

	Umsetzung nach	Menge	Spezifische Aktivität
$\text{An}_2\text{Te}_2$ *	Gl. (2)	3,7 mMol	ca. 0,03 $\mu\text{Ci}/\text{mg}$ Te
	Gl. (4)	2,5 mMol	ca. 0,01 $\mu\text{Ci}/\text{mg}$ Te
$\text{AnTeCl}_3$ *	Gl. (3)	3,7 mMol	ca. 0,10 $\mu\text{Ci}/\text{mg}$ Te
	Gl. (5)	5,0 mMol	ca. 0,03 $\mu\text{Ci}/\text{mg}$ Te

Die Bestimmung der Impulsraten erfolgte relativ mit Hilfe eines Ge/Li-Halbleiterdetektors mit abgeschlossenem Vielkanalanalysator durch Ermittlung der Kanalinhalt im Photopeak bei 159 keV über eine Meßzeit von ca. 100 s. Dazu wurden jeweils mehrere Proben von ca. 50 mg der markierten Ausgangsstoffe bzw. der isolierten Endprodukte in Meßgläschen eingewogen und in einer reproduzierbaren Geometrie im Abstand 5 mm vom Detektor vermessen. In Tab. III sind die Mittelwerte von 4–6 voneinander unabhängigen Einzelmessungen zusammengestellt. Der relative Gesamtfehler für den  $3\sigma$ -Bereich läßt sich zu 7,5% abschätzen; dazu wurden die gemessenen Impulszahlen nach der Statistik des radioaktiven Zerfalls, die Streuungen bei der Bestimmung der Totzeitkorrekturen in einer unabhängigen Meßreihe am 122 keV-Peak von  $^{57}\text{Co}$  sowie die Geometrie der Meßanordnung berücksichtigt.

Fräulein B. FANDREY und Herrn P. SCHULZ danken wir für experimentelle Mitarbeit, dem Institutsrat des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

- 1 II. Mitteilung: P. SCHULZ u. G. KLAR, Z. Naturforsch. **30b**, 43 [1975].
- 2 P. SCHULZ u. G. KLAR, Z. Naturforsch. **30b**, 40 [1975].
- 3 O. BEHAGHEL u. W. MÜLLER, Ber. Deut. Chem. Ges. **68**, 1540 [1935]; O. BEHAGHEL u. K. HOFMANN, ibid. **72**, 582 [1939].
- 4 N. PETRAGNANI u. M. DE MOURA CAMPOS, Chem. Ber. **94**, 1759 [1961].
- 5 H. KREBS, Angew. Chem. **70**, 615 [1958].
- 6 F. VAN BOLHUIS, P. B. KOSTER u. T. MIGCHELSEN, Acta Crystallogr. **23**, 90 [1967].
- 7 L. BIRCKENBACH u. K. KELLERMANN, Ber. Deut. Chem. Ges. **58**, 786 u. 2377 [1925].
- 8 S. HAUGE u. J. SLETTEN, Acta Chem. Scand. **25**, 3094 [1971]; S. HAUGE ibid. **25**, 3103 [1971] u. **A 29**, 163 [1975].
- 9 S. HAUGE u. O. VIKANE, Acta Chem. Scand. **A 29**, 755 [1975].
- 10 J. LIESK u. G. KLAR, noch unveröffentlicht.
- 11 W. E. BACHMANN u. J. W. FERGUSON, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2081 [1934].
- 12 G. T. MORGAN u. R. E. KELLETT, J. Chem. Soc. **1926**, 1080.
- 13 J. L. PIETTE u. M. RENSON, Bull. Chem. Soc. Belges **79**, 353 [1970].

- 14 W. S. HALLER u. K. J. IRGOLIC, J. Organomet. Chem. **38**, 97 [1972].
- 15 I. D. SADEKOV, L. M. SAYAPINA, A. Y. BUSHKOV u. V. I. MINKIN, J. Gen. Chem. U.S.S.R. **41**, 2747 [1971].
- 16 N. PETRAGNANI, Tetrahedron **11**, 15 [1960].
- 17 W. R. McWHINNIE u. P. THAVORNYUTIKARN, J. Chem. Soc. Dalton **1972**, 551.
- 18 K. J. WYNNE, A. J. CLARK u. M. BERG, J. Chem. Soc. Dalton **1972**, 2370.
- 19 N. PETRAGNANI u. G. VICENTINI, Cienc. Letras Bol. Quim. **5**, 75 [1959]; C. A. **58**, 11256a [1963].
- 20 K. LEDERER, Ber. Deut. Chem. Ges. **49**, 1076 [1916].
- 21 H. P. FRITZ u. H. KELLER, Chem. Ber. **94**, 1524 [1961].
- 22 F. KRAFFT u. R. E. LYONS, Ber. Deut. Chem. Ges. **27**, 1768 [1894].
- 23 K. LEDERER, Liebigs Ann. Chem. **391**, 326 [1912].
- 24 J. BERGMAN, Tetrahedron **28**, 3323 [1972].
- 25 G. BRAUER, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 1, S. 400, Enke, Stuttgart 1960.
- 26 H. RHEINOLDT, in Methoden der Organischen Chemie (HOUBEN-WEYL-MÜLLER), 4. Aufl., Bd. IX, S. 1107, Thieme, Stuttgart 1955.