

Preliminary communication

EIN EINFACHES VERFAHREN ZUR SYNTHESE VON $[\text{EMe}_3]\text{I}$ UND EMe_2 (E = Se, Te)

N. KUHN*, P. FAUPEL und E. ZAUDER

Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Lotharstr. 1, D-4100 Duisburg 1 (B.R.D.)

(Eingegangen den 20. Dezember 1985)

Summary

Treatment of MeELi (E = Se, Te) with excess methyl iodide gives EMe_3^+ cations which are dealkylated by phosphanes PR_3 (R = $n\text{-C}_4\text{H}_9$, C_6H_5) to give the dimethyl chalcogenides ER_2 in good yields.

Die Koordinationschemie der Seleno- und Telluroether ER_2 (E = Se, Te) hat im vergangenen Jahrzehnt eine starke Ausweitung erfahren [1]. Vergleichsweise selten sind hierbei die organischen Stammverbindungen EMe_2 zur Anwendung gekommen [2], obwohl gerade sie durch ihre verbrückende Koordinierung [3] sowie durch DNMR-Untersuchungen [4] Erkenntnisse über das Koordinationsverhalten dieser Substanzklasse erbracht haben. Die Ursache hierfür mag in der Synthese dieser in der Handhabung unangenehmen Liganden liegen [5], die für TeMe_2 zur Präparation der Vorstufe TeI_2Me_2 Bombenrohrtechnik erfordert und im Falle von SeMe_2 bei mässigen Ausbeuten durch die Art der Aufarbeitung zu starken Geruchsbelästigungen führt.

Die kürzlich von Engman und Hellberg [6] beschriebene Darstellung von Alkylaryltelluriden ausgehend von RTeLi (R = Aryl) und CH_3I veranlasst uns zur Mitteilung eines einfachen Verfahrens zur Synthese von EMe_2 und $[\text{EMe}_3]\text{I}$ (E = Se, Te).

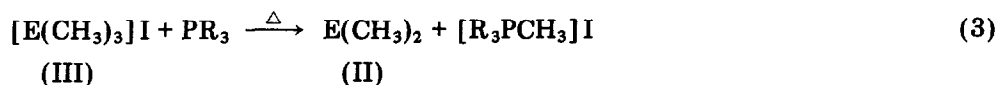
Auch das durch Einschub von Chalkogen in die Alkyl-Lithium-Bindung leicht zugängliche MeELi (I, E = Se, Te) reagiert rasch mit Methyljodid, hier unter Bildung von EMe_2 (II). Die gegenüber RTeMe (R = Aryl) gesteigerte Nucleophilie führt hier zur raschen Alkylierung der Chalkogenide durch Methyljodid. Die hierbei anfallenden Onium-Verbindungen sind in der Reaktionslösung schwer löslich und lassen sich somit leicht von den anderen Reaktionsprodukten sowie von Methyljodid abtrennen. Da die Reaktion von I mit Methyljodid mit ähnlicher Geschwindigkeit wie die Alkylierung von II erfolgt,

lässt sich die vollständige Ueberführung von I in II gem. Gl. 1 durch Verwendung stöchiometrischer Mengen von Methyljodid nicht bewerkstelligen. Durch im Ueberschuss gegenwärtiges Methyljodid wird jedoch das gesamte eingesetzte Chalkogen in die Onium-Verbindung III überführt (Gl. 1 und 2).



(a: E = Se; b: E = Te)

Die hohe Bildungstendenz der Kationen III ist zur Synthese der Dimethylchalkogenide nur scheinbar von Nachteil, da bei Temperaturen oberhalb 100°C durch tertiäre Phosphane eine Dealkylierung gem. Gl. 3 erfolgt.



(R = n-C₄H₉, C₆H₅; a: E = Se; b: E = Te)

Die Vorteile dieses Verfahrens gegenüber herkömmlichen Methoden liegen, verbunden mit hohen Ausbeuten, in der bequemen Synthese der luftstabilen und geruchsfreien Vorstufe EMe₃⁺ (III) sowie deren lösungsmittel-freier Umwandlung in die Dimethylchalkogenide II; aufwendige Apparaturen bzw. kostspielige Ausgangsmaterialien werden nicht benötigt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas ausgeführt

1. [Se(CH₃)₃]⁺I⁻ (IIIa). Methode A: 4.74 g (60 mmol) Selen wurden in 100 ml Tetrahydrofuran suspendiert und mit 38 ml einer 1.6 M etherischen Lösung von Methylithium ("salzfrei") bis zur bleibenden Gelbfärbung der Reaktionslösung versetzt. Anschliessend wurden 7.5 ml (120 mmol) Methyljodid tropfenweise zugesetzt. Nach ca. 24 h wurde der ausgefallene Niederschlag abgetrennt, mehrfach mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 13.4 g (89% d.Th.).

Methode B: 0.70 g (100 mmol) Li-Späne wurden in 15 ml Ether mit ca. 40 Tropfen von insgesamt 7.1 g (50 mmol) Methyljodid versetzt. Nach Anspringen der Reaktion wurde das restliche Methyljodid in 20 ml Ether innerhalb von 30 min zugegeben. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluss wurde die Lösung mit 70 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach Eintragen von 2 g (25 mmol) Selen (leichte Braunfärbung) wurden 4.1 ml (65 mmol) Methyljodid zugetropft. Der nach 24 h ausgefallene Niederschlag wurde abgetrennt, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5.30 g (84% d.Th. bez. auf Se). ¹H-NMR (D₂O): δ(CH₃) 2.72 ppm. Gef.: C, 14.25; H, 3.4 C₃H₉Se ber.: C, 14.36; H, 3.62%.

2. [Te(CH₃)₃]⁺I⁻ (IIIb). Methode A: 7.66 g (60 mmol) Te, Reaktionszeit 30 min, sonst wie unter 1A. Ausbeute: 17.1 g (95% d.Th.). Methode B: Darstellung von Lithiummethyl und Reaktionsführung wie unter 1B, 2.5 g (20 mmol)

Te, 3.7 ml (60 mmol) Methyljodid, 30 min Reaktionszeit. Ausbeute: 5.15 g (92% d.Th. bez. auf Te). $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): δ 2.33 ppm. Gef.: C, 11.9; H, 3.0, $\text{C}_3\text{H}_9\text{ITe}$ ber.: C, 12.03, H, 3.03%.

3. $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ (IIa). 12.5 g (50 mmol) IIIa wurden mit 14.4 g (55 mmol) Triphenylphosphan vermischt und in einer Destillationsapparatur ca. 5 min auf ca. 120°C erhitzt. Anschliessend wurde das gebildete Dimethylselenid bei gleicher Temperatur abdestilliert, Kp ca. 56°C . Ausbeute: 4.40 g (81% d.Th.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.95 ppm. Gef.: C, 22.4; H, 5.4 $\text{C}_2\text{H}_6\text{Se}$ ber.: C, 22.03; H, 5.56%.

4. $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ (IIb). 15.0 g (50 mmol) IIIb, Reaktionstemperatur ca. 160°C , sonst wie unter 3, Kp ca. 94°C . Ausbeute: 7.10 g (90% d.Th.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3)$ 1.89 ppm. Gef.: C, 15.18; H, 3.6. $\text{C}_2\text{H}_6\text{Te}$ ber.: C, 15.23; H, 3.84%.

Die bei der Destillation von II eventuell in geringer Menge mitgeschleppte Oniumverbindung III kann nach Abkühlen durch Dekantierung abgetrennt oder mit Wasser ausgewaschen werden. Durch Verwendung von Tributylphosphan anstelle von Triphenylphosphan lässt sich die Ausbeute auf bis zu 95% erhöhen.

Dank. Die vorstehend beschriebenen Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Verband der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. P. Sartori für sein freundliches Interesse an unserer Arbeit.

Literatur

- 1 H.J. Gysling, *Coord. Chem. Rev.*, **42** (1982) 133; S.G. Murray und F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, **81** (1981) 365.
- 2 S.J. Anderson und R.J. Goodfellow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 1959; (1977) 1683; C.A. Stein und H. Taube, *Inorg. Chem.*, **18** (1979) 1168; D.J. Gulliver und W. Levason, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1895; N. Kuhn und M. Winter, *J. Organomet. Chem.*, **249** (1983) C28; N. Kuhn und H. Schumann, *ibid.*, **276** (1984) 55.
- 3 A. Belforte, F. Calderazzo, D. Vitali und P.F. Zanazzi, *Gaz. Chim. Ital.*, **115** (1985) 125.
- 4 E.W. Abel, M.M. Bhatti, K.G. Orrell und V. Sik, *J. Organomet. Chem.*, **208** (1981) 195; N. Kuhn und H. Schumann, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- 5 M. Bird und F. Challenger, *J. Chem. Soc.*, (1939) 165; *ibid.* (1942) 571; R.H. Vernon, *J. Chem. Soc.*, **117** (1920) 892.
- 6 L. Engman und J.S.E. Hellberg, *J. Organomet. Chem.*, **296** (1985) 357.