

kühlten V4A-Stahlautoklaven mit 250 ccm flüss. Ammoniak über Nacht bei Zimmer-temp. stehen gelassen. Danach erwärmte man noch 30 Min. auf 60°. Nach Abkühlen und Abblasen des  $\text{NH}_3$  wurde in 200 ccm Benzol aufgenommen, die benzolische Lösung mit wenig Wasser, danach 3mal mit je 90 ccm 10-proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Die vereinigten salzsauren Extrakte machte man unter Eiskühlung mit konz. Ammoniakwasser stark alkalisch und nahm das abgeschiedene Öl in Benzol auf. Nach Trocknen der Benzol-Lösung mit Natriumsulfat und Abdampfen des Benzols erhielt man 3.8 g = 22% d. Th. rohes  $\alpha$ -Phenylmercapto- $\beta$ -amino-propionitril, welches sogleich durch 4stdg. Erhitzen mit 80 ccm konz. Salzsäure auf dem Dampfbade zu XIII hydrolysiert wurde. Man dampfte die Salzsäure i. Vak. ab, nahm in Wasser auf und gab die filtrierte Lösung auf eine mit Lewatit S 100 beschickte Kationen-Austauschersäule, aus der XIII (nach Auswaschen der Cl-Ionen) mit *n* Ammoniak eluiert wurde. Ausb. 1.9 g. Man kristallisierte aus wenig heißem Wasser unter Zugabe des gleichen Vol. Äthanol um. Feine verfilzte Prismen vom Zers.-P. 200–202° (unkorr.).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$  (197.3) Ber. N 7.10 Gef. N 7.37

Die Entschwefelung mit Rancy-Nickel ergab nur  $\beta$ -Alanin, wie papierchromatographisch festgestellt wurde.

$\alpha$ -[*p*-Methoxy-phenylmercapto]-acrylnitril (XIV): 53 g VII wurden mit 30 g KBr in 200 g DMF entspr. VIII umgesetzt und aufgearbeitet. Die Fraktionierung ergab neben unverändertem VII 21.6 g einer zwischen 140 und 155°/0.3–0.4 Torr übergehenden Fraktion, die über eine gut isolierte 10 cm lange Widmer-Spirale destilliert wurde. Man erhielt so 9.85 g (ca. 20% d. Th.) rohes XIV, die bei 110–120°/0.1 Torr siedeten. Aus dem immer zähflüssiger werdenden gelben Öl schieden sich im Laufe von 14 Tagen bei Zimmertemp. kleine Mengen von Kristallen ab, die abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert wurden. Ausb. 0.3 g. Zur Analyse kristallisierte man noch zweimal aus Methanol um. Schmp. 125–126°.

Dimeres XIV =  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2$  (382.5) Ber. C 62.80 H 4.74 S 16.76

Gef. C 62.68 H 4.76 S 16.44

Beim Versuch der Destillation der nicht-kristallinen Anteile der eben erwähnten dickflüssigen Mischung trat weitgehend Verharzung ein. Es gingen noch 2.5 g vom Sdp.<sub>0.05</sub> 107–117° über, die zur Analyse fraktioniert wurden. Man erhielt 1.0 g reines XIV vom Sdp.<sub>0.02</sub> 130–131°.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ONS}$  (191.2) Ber. N 7.33 Gef. N 7.11

XIV spaltet beim Aufbewahren beträchtlich HCN ab.

### 187. Heinrich Rheinboldt † und Nicoló Petragnani: Darstellung symmetrischer Diaryl-telluride aus Tellurhalogeniden und Arylmagnesiumhalogeniden

[Aus dem Departamento de Química der Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras der Universität São Paulo, Brasilien]

(Eingegangen am 10. Februar 1956)

Entgegen der bisherigen unzulänglichen Methode der Darstellung von symmetrischen Diaryl-telluriden aus sogenannten „Tellur-dihalogeniden“ und Arylmagnesiumhalogeniden wird als neue Methode die Umsetzung von Tellur-tetrahalogeniden mit mehr als 4 Moll. der Arylmagnesiumhalogenide vorgeschlagen, die die Diaryl-telluride in hohen Ausbeuten zugänglich macht.

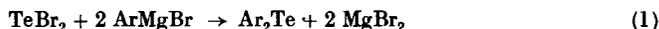
Die Mehrzahl der bekannten symmetrischen Diaryl-telluride wurde nach der Methode von K. Lederer<sup>1)</sup> durch Umsetzung von Arylmagnesium-

<sup>1)</sup> K. Lederer, Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 1345 [1915].

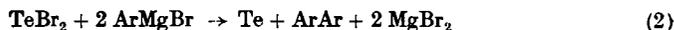
halogeniden mit sogenannten „Tellur-dihalogeniden“ in ätherischer Lösung hergestellt<sup>2)</sup>.

Die Reaktion wurde meist mit sogenanntem „Tellur-dibromid“ ausgeführt, von dem 1 Mol. feingepulvert in eine ätherische Lösung von gewöhnlich 4 Moll., mitunter auch nur 2.5 Moll. des Arylmagnesiumhalogenids eingetragen wurde. Nach mehrstdg. Kochen des Gemisches und nachfolgendem Zersetzen mit Eiswasser wurde das gebildete Tellurid durch fraktionierte Destillation des Abdampfückstandes der ätherischen Schicht möglichst angereichert und meist als Dibromid, ausnahmsweise als Dijodid, ausgefällt; nur in manchen Fällen ließ sich das Tellurid als solches aus dem Reaktionsgemisch isolieren.

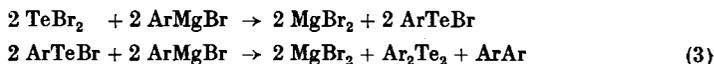
Die Ausbeuten dieses Verfahrens sind durchweg mäßig, da die Reaktion keineswegs einheitlich im Sinne der von Lederer angenommenen Umsetzungs-gleichung



verläuft, sondern erhebliche Mengen elementaren Tellurs und des Diaryls sowie wechselnde, geringe Mengen des Diaryl-ditellurids auftreten. Unter Annahme der prinzipiellen Umsetzung nach Gl. (1) erklärt Lederer<sup>1)</sup> die Bildung des Tellurs und der Hauptmenge des Diaryls als durch Reduktion des „Tellur-dibromids“ durch die Grignard-Verbindung verursacht:



Die Entstehung des Diaryl-ditellurids erklärt er durch Annahme der intermediären Bildung eines hypothetischen Aryltellurenyl-bromids, das durch die Grignard-Verbindung zum Ditellurid reduziert werden soll:



Entsprechend dem Verhalten der isologen Selenenyl-bromide<sup>3)</sup> sollte man jedoch, falls sich die bisher unbekanntenen Tellurenyl-halogenide überhaupt zu bilden vermögen, eher die Bildung von Diaryl-telluriden erwarten.

Die Grundlage der Methode Lederers ist jedoch vollkommen unsicher, da sie auf einem Ausgangsmaterial unbekannter und zweifelhafter Natur fußt. Es ist unwahrscheinlich, daß die bisherigen Darsteller von Telluriden mittels dieser Methode überhaupt jemals mit wirklichem Tellur(II)-bromid gearbeitet haben, denn diese im Dampfzustand beständige und bei sehr tiefer Temperatur im festen Zustand isolierbare schokoladenbraune Verbindung disproportioniert bei Raumtemperatur zu einer schwarzen Dispersion von Tellur in Tellur(IV)-

<sup>2)</sup> K. Lederer, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1347, 2051, 2052 [1915]; **49**, 335, 341, 345, 1072, 1078, 2002, 2003, 2533, 2664 [1916]; **50**, 238 [1917]; **52**, 1989 [1919]; **53**, 712 [1920]; G. T. Morgan u. F. H. Burstall, J. chem. Soc. [London] **1930**, 2600; E. Krause u. G. Renwanz, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1713 [1929]; **65**, 782 [1932].

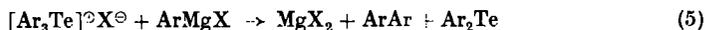
<sup>3)</sup> O. Behaghel u. H. Seibert, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 716 [1933]; O. Behaghel u. W. Müller, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 108 [1934]; O. Behaghel u. K. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 702, 704, 705 [1939]; A. M. Caecia-Bava u. L. Chierici, Boll. chim. farmac. **89**, 397 [1950], C. A. **45**, 4236 [1951]; L. Chierici u. R. Passerini, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. **15**, 69 [1953], C. A. **49**, 2349 [1955].

bromid<sup>4)</sup>. Selbst wenn man die Existenz eines Gleichgewichts zwischen den Disproportionierungsprodukten und Tellur(II)-bromid in ätherischem Medium zugibt, das sich bei sehr tiefer Temperatur langsam bilden soll<sup>4)</sup>, so ist dieses bei der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches zweifellos sehr oder ganz zu Ungunsten des letzteren verschoben. Man ist daher wohl zu der Annahme berechtigt, daß das Reagens tatsächlich aus einem festen System von Tellur und Tellur(IV)-bromid bestanden hat. Es kommt ferner hinzu, daß mit sogenanntem „Tellur-dichlorid“<sup>5)</sup> oder „Tellur-dijodid“<sup>6)</sup> etwa dieselben, mit letzterem sogar bessere Ausbeuten an Diaryl-telluriden erhalten wurden wie mit dem „Tellur-dibromid“. Das kürzlich durch Einwirkung von Difluordichlor-methan auf geschmolzenes Tellur erstmals in reinster Form hergestellte Tellur(II)-chlorid disproportioniert jedoch unter Äther, bereits bei Raumtemperatur, rasch und quantitativ in Tellur und Tellur(IV)-chlorid<sup>7)</sup>, und „Tellur-dijodid“ ist keine chemische Verbindung definierter Zusammensetzung, sondern eine Dispersion oder feste Lösung von Tellur in Tellur(IV)-jodid<sup>8)</sup>.

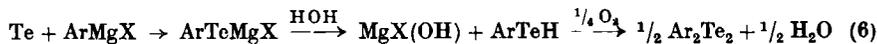
Die Annahme, daß das bei der Methode von Lederer verwendete Ausgangsmaterial, dessen Herstellung niemals angegeben wurde, in der Tat aus Gemischen von Tellur und Tellur-tetrahalogeniden bestanden hat, erklärt zwanglos die bei dessen Umsetzung mit Arylmagnesiumhalogeniden beobachteten Erscheinungen. Der in ätherischer Lösung als Tellur-tetrahalogenid vorhandene Anteil des Reagens reagiert mit der Grignard-Verbindung unter Bildung von Triaryl-telluronium-halogeniden<sup>9)</sup>:



Diese werden beim Erhitzen mit überschüssigem Grignard-Reagens unter Bildung von Diarylen, dem stets in erheblicher Menge beobachteten Nebenprodukt, zu Diaryl-telluriden reduziert<sup>9)</sup>:



Andererseits kann sich das äußerst fein verteilte Tellur in das Arylmagnesiumhalogenid einlagern unter Bildung eines Aryltellur-magnesiumhalogenids<sup>10)</sup>, das bei der Hydrolyse über das Tellurophenol durch dessen Autoxydation einen Teil des als Nebenprodukt beobachteten Ditellurids liefert:



<sup>4)</sup> A. Damiens, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **173**, 300 [1921]; Ann. Chimie [9] **19**, 78 [1923].

<sup>5)</sup> K. Lederer, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1347 [1915].

<sup>6)</sup> K. Lederer, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1348, 2051 [1915].

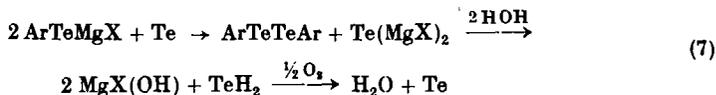
<sup>7)</sup> E. E. Aynsley, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3016.

<sup>8)</sup> A. Damiens, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **171**, 1140 [1920]; Ann. Chimie [9] **19**, 45 [1923].

<sup>9)</sup> K. Lederer, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **151**, 611 [1910]; Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 2289, 2291, 2292 [1911]; **49**, 1386, 1387, 1388, 1389, 2530, 2531 [1916]; E. Krause u. G. Renwanz, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1714 [1929].

<sup>10)</sup> M. Giua u. F. Cherchi, Gazz. chim. ital. **50** I, 362 [1920].

Größtenteils wird sich das Aryltellur-magnesiumhalogenid jedoch, entsprechend dem Verhalten der isologen Selen- und Schwefel-Verbindungen<sup>11)</sup>, mit weiterem Tellur direkt zum Diaryl-ditellurid umsetzen:



und dieses wird seinerseits durch das überschüssige Grignard-Reagens unter Bildung des Diaryl-tellurids gespalten, eine nach unseren Versuchen realisierbare Reaktion:



Die Reaktionen (7) und (8) vermögen zu erklären, daß die auf das eingesetzte „Tellur-dihalogenid“ berechneten Ausbeuten der Diaryl-telluride mitunter 50 % der theoretischen Ausbeute überschreiten.

Auf Grund der kritischen Betrachtung der Grundlagen der Methode von Lederer hat der eine von uns<sup>12)</sup> kürzlich angeraten, sich bei der Herstellung von Diaryl-telluriden nicht an die Originalvorschriften zu halten, sondern 1 Mol. Tellur-tetrahalogenid mit mehr als 4 Moll. des Grignard-Reagens umzusetzen, entsprechend:



Wir haben nunmehr diesen Vorschlag experimentell geprüft und berichten an Hand zweier Beispiele über die Ergebnisse. Die Reduktion der Tellur-tetrahalogenide zu elementarem Tellur durch die Grignard-Verbindung läßt sich ganz erheblich zurückdrängen, wenn man deren ätherische Lösung mit etwa dem doppelten Volumen Benzol verdünnt, sie (umgekehrt wie in der Originalvorschrift) langsam zu einer eiskalten Suspension des Tellur-tetrahalogenids in Äther zugibt und dann erst das Gemisch unter Rückfluß erhitzt. Zur Bestimmung der Ausbeuten wurden die Telluride durch Behandeln mit Sulfurylchlorid<sup>13)</sup> in die Tellurid-dichloride verwandelt.

So haben wir durch 2stdg. Kochen des Gemisches von 1 Mol. Tellur(IV)-chlorid und 5 Moll. Phenylmagnesiumbromid eine Ausbeute von 88 % an Diphenyl-tellur-dichlorid erhalten; bei der Umsetzung mit 6 Moll. des Grignard-Reagens war die Ausbeute (92 %) nur wenig höher. Nach K. Lederer<sup>5)</sup> beträgt die Ausbeute an Diphenyl-tellur-dibromid 60.7 %. Aus Tellur(IV)-bromid bzw. Tellur(IV)-jodid erhielten wir unter denselben Bedingungen mit 5 Moll. der Grignard-Verbindung eine Ausbeute von 90.8 % bzw. 96 % an Diphenyl-tellur-dichlorid. Während Lederer<sup>1)</sup> nach seinem Verfahren bei der Umsetzung von „Tellur-dibromid“ dieselbe Ausbeute an Diphenyl-tellur-dibromid erzielte wie bei der mit „Tellur-dichlorid“, erhielt er bei der Umset-

<sup>11)</sup> H. Wuyts, Bull. Soc. chim. France [3] 85, 166 [1906]; [4] 5, 405 [1909].

<sup>12)</sup> H. Rheinboldt, in Houben-Weyl: Methoden d. organ. Chemie, 4. Aufl. (Herausgeber E. Müller), Bd. IX, S. 1053, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

<sup>13)</sup> H. Rheinboldt u. G. Vicentini, Chem. Ber. 89, 624 [1956].

zung von „Tellur-dijodid“ mit Phenylmagnesiumbromid 62.2%, mit Phenylmagnesiumjodid 69.7% an Diphenyl-tellur-dibromid<sup>6)</sup>. Tellur(IV)-chlorid (1 Mol.) gab mit  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid (6 Moll.) unter denselben Reaktionsbedingungen mit 80-proz. Ausbeute  $\alpha, \alpha$ -Dinaphthyl-tellur-dichlorid, während K. Lederer<sup>14)</sup> aus „Tellur-dibromid“ und  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid das entsprechende Tellur-dibromid in einer Ausbeute von 62% erhalten hatte. Da das zu Beginn der Umsetzung sich ausscheidende metallische Tellur im weiteren Verlauf der Reaktion größtenteils oder ganz wieder verschwindet, bei der Hydrolyse jedoch in geringer Menge wieder auftritt, schließen sich der Hauptreaktion (9) voraussichtlich die Nebenreaktionen (6), (7) und (8) in untergeordnetem Maße an. Die Diaryl-tellur-dichloride lassen sich durch Eintragen in geschmolzenes und auf etwa 95° erhitztes Natriumsulfid-9-hydrat quantitativ zu den Telluriden reduzieren<sup>15)</sup>.

Die vorgeschlagene, im Vergleich mit der früheren viel einfachere Methode ist daher z. Z. die vorteilhafteste zur Darstellung symmetrischer Diaryl-telluride.

Wir danken der Rockefeller Foundation, New York, für die Beschaffung des Tellurs.

### Beschreibung der Versuche

Zur Bereitung der Grignard-Lösung verwendet man vorteilhaft einen mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührwerk versehenen dreihalsigen Rundkolben (400 ccm), an dessen Boden ein Ablaufrohr mit Hahn angeschmolzen ist, durch das man, eventuell durch ein Glaswolle-Filter, das mit Benzol verdünnte Grignard-Reagens in die ätherische Suspension des Tellur-tetrahalogenids eintropfen lassen kann, die sich in einem mit ersterem über das Hahnrohr verbundenen, mit Rührwerk und Rückflußkühler versehenen Dreihals-Kolben (1000 ccm) befindet.

#### 1. Diphenyl-tellurid

a) Aus Tellur(IV)-chlorid und Phenylmagnesiumbromid: Zu einer mit Eiswasser gekühlten und heftig umgerührten Suspension von 13.5 g (0.05 Mol) fein gepulvertem und i. Vak. scharf getrocknetem Tellur(IV)-chlorid<sup>16)</sup> in 150 ccm absol. Äther ließ man (innerhalb von etwa 40 Min.) eine aus 6.1 g Magnesium und 39.25 g Brombenzol in 100 ccm Äther bereitete und mit 200 ccm reinem, trockenem Benzol verdünnte Lösung von Phenylmagnesiumbromid (0.25 Mol) zutropfen. Gleich zu Beginn der Zugabe machte sich in heftiger Reaktion eine Dunkelfärbung unter Ausscheidung elementaren Tellurs bemerkbar, und nach beendeter Zugabe der Grignard-Lösung war das heterogene Gemisch dunkelgrün gefärbt. Darauf erhitze man 2 Stdn. unter lebhaftem Rückfluß, wobei schon kurz nach Beginn des Erhitzens sich das Gemisch unter allmählichem Verschwinden des ausgeschiedenen Tellurs aufzuklären begann und schließlich eine gelbe Farbe annahm, während sich die gebildeten Magnesiumhalogenide kristallin ausschieden. Nach beendetem Kochen wurde das Gemisch mit Eiswasser abgekühlt und, unter energischem Rühren, das überschüssige Grignard-Reagens mittels verd. Ammoniumchloridlösung zersetzt; hierbei schied sich etwas schwarzes Tellur (0.75 g) ab, während die Magnesiumhalogenide in Lösung gingen und die organische Schicht sich orangegelb färbte. Unter Vernachlässigung der wäbr. Lösung wurde die abgetrennte organische Schicht

<sup>14)</sup> K. Lederer, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 2664 [1916].

<sup>15)</sup> L. Reichel u. E. Kirschbaum, Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 1105 [1943].

<sup>16)</sup> J. F. Suttle u. C. R. F. Smith, Inorg. Syntheses **3**, 141 [1950].

3mal mit wenig Wasser ausgeschüttelt, filtriert und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abdampfen der Lösungsmittel auf dem Wasserbad und gegen Schluß unter vermindertem Druck hinterbliebene orangegelbe Öl wurde in Kohlenstoff-tetrachlorid gelöst, unter Kühlung mit Eiswasser allmählich mit einer Lösung überschüss. Sulfurylchlorids in demselben Lösungsmittel versetzt und die Fällung des Diphenyl-tellur-dichlorids durch Zusatz von Petroläther vervollständigt. Ausbeute nach Auswaschen mit Petroläther und Trocknen 15.60 g (88.3% d.Th.). Aus Benzol-Petroläther umkristallisiert, bildete das Diphenyl-tellur-dichlorid weiße Nadeln, die entsprechend der Angabe der Lit.<sup>17)</sup> bei 162–163° schmolzen.

Wurde dieselbe Umsetzung anstatt mit 5 Moll. mit 6 Moll. Phenylmagnesiumbromid und 1 Mol. Tellur(IV)-chlorid (13.5 g) in derselben Weise ausgeführt, so war zwar die Menge des ausgeschiedenen Tellurs (0.4 g) geringer, aber die Ausbeute an Diphenyl-tellurid nur wenig größer. Es wurden 16.20 g Diphenyl-tellur-dichlorid erhalten (91.7% d.Th.).

b) Aus Tellur(IV)-bromid und Phenylmagnesiumbromid: Bei der langsamen Zugabe einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid (0.25 Mol) in 100 ccm Äther und 200 ccm Benzol zu einer Suspension von 22.4 g (0.05 Mol) durch Destillation i. Vak. gereinigtem Tellur(IV)-bromid in 150 ccm Äther, unter lebhaftem Rühren und Kühlen mit Eiswasser, war die Anfangsreaktion weniger heftig als bei a); erst nach Zugabe von etwa 20–30 ccm der Grignard-Lösung begann sich die Lösung unter Ausscheidung elementaren Tellurs dunkel zu färben, aber bereits nach Zugabe von etwa  $\frac{2}{3}$  des Grignard-Reagens (unter ständigem Kühlen mit Eiswasser) begann sie sich wieder aufzuklären und nach dessen vollständiger Zugabe (40 Min.) war das ausgeschiedene Tellur bereits wieder restlos verschwunden und die klare Lösung hellgelb gefärbt. Nach 2stdg. Kochen unter Rückfluß, wobei sich eine wesentlich geringere Ausscheidung des Magnesiumbromids bildete als bei a), wurde das Gemisch bei 0° mit verd. Ammoniumchloridlösung zersetzt, wobei ein flockiger grauweißer Niederschlag (s. u.) ausfiel. Nach Abfiltrieren von diesem wurde die organische Schicht von der dunkel grünviolett gefärbten wäßr. Schicht (kolloides Tellur?) getrennt und wie bei a) aufgearbeitet. Die Ausbeute an reinem Diphenyl-tellur-dichlorid betrug 16.0 g (90.6% d.Th.). Der bei der Hydrolyse ausgefallene Niederschlag (s. o.) hinterließ beim Ausziehen mit kochendem Wasser schwarzes Tellur, und aus dem Filtrat wurden nach Zusatz von Kaliumbromid weiße Nadeln (0.70 g) von Triphenyl-telluroniumbromid<sup>18)</sup> (Schmp. 260°) erhalten.

c) Aus Tellur(IV)-jodid und Phenylmagnesiumbromid: Bei langsamer Zugabe einer Lösung von Phenylmagnesiumbromid (0.25 Mol) in 100 ccm Äther und 200 ccm Benzol zu einer Suspension von 31.8 g (0.05 Mol) feingepulvertem reinem Tellur(IV)-jodid in 150 ccm Äther, unter Kühlung mit Eiswasser, löste sich letzteres ohne lebhaftere Reaktion allmählich vollkommen auf, und nach beendeter Zugabe der Grignard-Lösung (40 Min.) hatte sich eine gelbe Lösung gebildet, die kein elementares Tellur enthielt. Nach 2stdg. Kochen der Lösung wurde mit verd. Ammoniumchloridlösung zersetzt, wobei sich ein grauer Niederschlag (0.5 g) ausschied, der aus Tellur und tellurhaltigen organischen Verbindungen bestand. Nach Aufarbeiten der organischen Schicht wie bei a) wurden 17.0 g (96.1% d.Th.) reines Diphenyl-tellur-dichlorid erhalten.

## 2. $\alpha,\alpha$ -Dinaphthyl-tellurid aus Tellur(IV)-chlorid und $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid

Eine aus 3.65 g Magnesium und 31.06 g 1-Brom-naphthalin in 50 ccm Äther bereite Lösung von  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid (0.15 Mol) wurde mit 100 ccm Benzol verdünnt und langsam zu einer mit Eiswasser gekühlten und kräftig gerührten Suspension von 6.74 g (0.025 Mol) Tellur(IV)-chlorid in 75 ccm Äther zugegeben. Un-

<sup>17)</sup> R. E. Lyons u. G. C. Bush, J. Amer. chem. Soc. **30**, 831 [1908]; K. Lederer, Liebigs Ann. Chem. **391**, 331 [1912].

<sup>18)</sup> K. Lederer, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 2290 [1911].

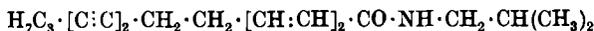
ter heftiger Anfangsreaktion schied sich elementares Tellur aus. Bei 2stdg. Kochen klärte sich das dunkle heterogene Gemisch etwas auf, blieb jedoch viel dunkler gefärbt als das von 1a), und das elementare Tellur verschwand nicht vollkommen, während das gebildete Magnesiumhalogenid auskristallisierte. Nach Zersetzen des Gemisches bei 0° mit verd. Ammoniumchloridlösung wurde von dem ausgeschiedenen schwarzen Tellur (1.0 g) abfiltriert, das nach Abdampfen der über Natriumsulfat getrockneten organischen Schicht hinterbliebene orangefarbene Öl in wenig Benzol gelöst, unter Kühlung mit Eiswasser mit einer Lösung von Sulfurylchlorid in Benzol behandelt und die Fällung durch Zusatz von Petroläther vervollständigt. Dieses kristalline orangefarbene, hauptsächlich durch  $\alpha, \alpha$ -Dinaphthyl verunreinigte Produkt (10.3 g) hinterließ nach erschöpfendem Ausziehen mit siedendem Schwefelkohlenstoff 9.10 g weißes  $\alpha, \alpha$ -Dinaphthyl-tellur-dichlorid (Ausb. 80.3% d.Th.), das nach dem Umkristallisieren aus viel heißem Benzol, Toluol oder Xylol weiße Blättchen bildete, die entspr. der Angabe der Lit.<sup>19)</sup> bei 265–266° unter Zers. schmolzen.

### 188. Ferdinand Bohlmann und Eberhard Inhoffen: Polyacetylenverbindungen, XVI. Mittel.<sup>1)</sup>: Synthese des Anacyclins

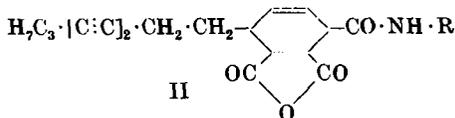
[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]  
(Eingegangen am 10. Februar 1956)

Das von L. Crombie<sup>2)</sup> aus *Anacyclus pyrethrum* isolierte und in seiner Struktur aufgeklärte Diacetylderivat Anacyclin wird synthetisch dargestellt. Ausgehend von einem Deca-diin-bromid wird diese Verbindung mit Hilfe der Wittig-Reaktion<sup>3)</sup> aufgebaut.

Aus den Wurzeln von *Anacyclus pyrethrum* läßt sich das insekticid wirkende Pellitorin, ein Decadiensäure-*N*-isobutylamid, isolieren<sup>4)</sup>. Neben diesem Dien konnte kürzlich L. Crombie<sup>2)</sup> ein weiteres Amid isolieren, dem auf Grund der Abbauergebnisse die Konstitution I zugeordnet wurde<sup>2)</sup>:



I



II

Im UV-Spektrum des Maleinsäure-anhydrid-Addukts (II) konnte man die Diacetylenstruktur erkennen, die allerdings durch das Spektrum eines Diin-ens überlagert wird, das aber nur in kleiner Menge vorhanden ist. Offenbar wird das Anacyclin von einem schwer abtrennbaren Amid mit einem derartigen Chromophor begleitet.

Für die Synthese des Anacyclins schien eine Kondensation einer  $\text{C}_{10}$ -Diinverbindung mit einem  $\text{C}_4$ -Ester am aussichtsreichsten. Es war naheliegend,

<sup>19)</sup> R. E. Lyons u. G. C. Bush, J. Amer. chem. Soc. **30**, 834 [1908].

<sup>1)</sup> XV. Mittel.: F. Bohlmann u. E. Inhoffen, Chem. Ber. **89**, 21 [1956].

<sup>2)</sup> J. chem. Soc. [London] **1955**, 999.

<sup>3)</sup> G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 1318 [1954].

<sup>4)</sup> Lit. s. L. Crombie, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4338.