

## Kondensation von Tellurophenedicarbaldehyd mit CH-aciden Verbindungen und Diaminen Synthese neuer Tellurophen-Heterocyclen

Ernst Luppold, Werner Winter\* und Eugen Müller†

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

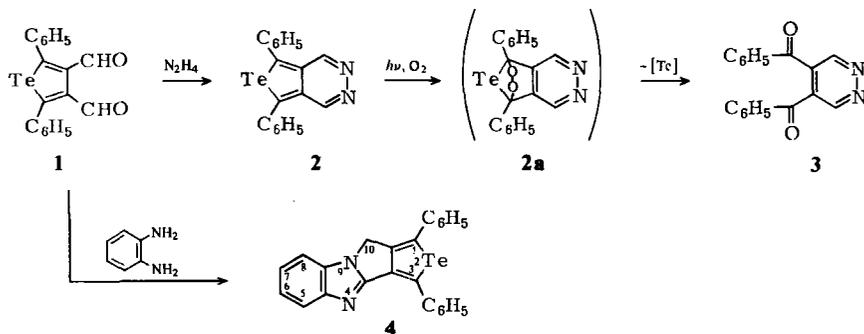
Eingegangen am 31. März 1976

2,5-Diphenyl-3,4-tellurophenedicarbaldehyd (**1**) wird mit Hydrazin zum Telluropheno-pyridazin **2** kondensiert. **2** zersetzt sich unter Einwirkung von Licht und Sauerstoff zu 4,5-Dibenzoylpyridazin (**3**). Die Umsetzung von **1** mit *o*-Phenylendiamin liefert das Derivat **4**. Durch Cyclisierung von **1** mit Acetondicarbonsäureester und 1,3-Diphenylacetone erhält man die 6*H*-Cyclohepta[*c*]tellurophen-6-one **5** und **6**. Die Photooxidation von **6** liefert das Troponderivat **7**. Kondensation mit Thiodiessigsäureester führt zu einem beständigen Telluropheno-thiepin **8**.

### Condensation of Tellurophenedicarbaldehyde with CH-Acidic Compounds and Diamines Synthesis of New Tellurophene Heterocycles

2,5-Diphenyl-3,4-tellurophenedicarbaldehyde (**1**) is condensed with hydrazine to give the telluropheno-pyridazine **2** which decomposes under the influence of light and oxygen to 4,5-dibenzoylpyridazine (**3**). The reaction with *o*-phenylenediamine leads to the derivative **4**. Cyclisation of **1** with acetonedicarboxylic acid ester and 1,3-diphenylacetone affords the 6*H*-cyclohepta[*c*]tellurophen-6-ones **5** and **6**. Photooxidation of **6** leads to the tropone **7**. **1** reacts with thiodiacetic acid ester to form a stable telluropheno-thiepin **8**.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Tellurophene<sup>1-3)</sup> berichteten wir vor kurzem über die Synthese des 2,5-Diphenyl-3,4-tellurophenedicarbaldehyds (**1**)<sup>1)</sup>. Dieser eröffnet durch



<sup>1)</sup> E. Müller, E. Luppold und W. Winter, Z. Naturforsch. **31b**, 367 (1976).

<sup>2)</sup> E. Müller, E. Luppold und W. Winter, Chem. Ber. **108**, 237 (1975).

<sup>3)</sup> E. Müller, E. Luppold und W. Winter, Synthesis **1975**, 265.

Kondensation mit Diaminen sowie mit CH-aciden Verbindungen einen einfachen Weg zu neuen kernkondensierten Tellurophen-Heterocyclen.

So führt die Kondensation mit Hydrazinhydrat in Methanol<sup>4-7)</sup> zum 5,7-Diphenyltelluropheno[3,4-*d*]pyridazin (**2**). **2** ist in reiner, trockener Form längere Zeit beständig. In Lösung tritt jedoch unter Einwirkung von Tageslicht und Luft langsam (2–3 Wochen) vollständige Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Tellur ein. Als Zersetzungsprodukt läßt sich das 4,5-Dibenzoylpyridazin (**3**) isolieren. Bei der Zersetzung handelt es sich offensichtlich um eine Photooxidation. Dies wird bestätigt durch Belichtung mit einer Quecksilberhochdrucklampe unter gleichzeitiger Begasung mit Luft.

Tab.: Physikalische Daten der Verbindungen 2–8

	UV (CHCl <sub>3</sub> ) λ <sub>max</sub> [nm] (lg ε)	IR (KBr) ν <sub>C=O</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ in ppm	M <sup>+</sup> (für <sup>130</sup> Te)
<b>2</b>	417 (4.01) 350 (3.98) 276 (4.30)	—	7.55 [m, 10 arom. H] 9.1 [s, 2 Pyridazin-H]	386
<b>3</b>	266 (4.26)	1660	7.5 [m, 10 arom. H] 9.4 [s, 2 Pyridazin-H]	288
<b>4</b>	360 (4.39) 305 (4.29)	—	8.1 [m, 4 arom. H] 7.5 [m, 10 arom. H] 5.0 [s, CH <sub>2</sub> , 2 H]	462
<b>5</b>	380 (3.93) 308 (4.41)	1730 1630	3.8 [s, CH <sub>3</sub> , 6 H] 7.45 [m, 10 arom. H] 8.05 [s, 2 Tropon-H]	528
<b>6</b>	385 (4.22) 305 (4.56)	1620	7.5–7.15 [m, 20 arom. H + 2 Tropon-H]	564
<b>7</b>	370 (4.02) 295 (4.35)	1620 1650	7.2–7.8 [m, 20 arom. H + 2 Tropon-H]	466
<b>8</b>	345 (4.08) 290 (4.06)	1700	1.3 [t, CH <sub>3</sub> , 6 H] 4.3 [q, CH <sub>2</sub> , 4 H] 7.4 [m, 10 arom. H] 7.8 [s, 2 Thiepin-H]	560

In Anlehnung an andere Arbeiten<sup>8-12)</sup> könnte die Bildung von **3** über ein Singulett-sauerstoff-Additionsprodukt **2a** verlaufen; eine solche Zwischenstufe konnte aber nicht isoliert werden. Der Zusatz eines Sensibilisators ist nicht nötig, da **2** im UV selbst stark absorbiert (vgl. Tab.) und als „Autosensibilisator“ wirken kann.

<sup>4)</sup> G. Queguiner, G. Joly und P. Pastour, C. R. Acad. Sci. **263**, 307 (1966).

<sup>5)</sup> J. Duflos, D. Letouzé, G. Queguiner und P. Pastour, Tetrahedron Lett. **1973**, 3453.

<sup>6)</sup> E. F. Godefroi, H. J. J. Loozen und J. Th. J. Luderer-Platje, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **91**, 1383 (1972).

<sup>7)</sup> F. Dallacker und J. Bloemen, Monatsh. Chem. **92**, 640 (1961).

<sup>8)</sup> Vgl. dazu R. W. Denny und A. Nickon in Org. Reactions, Vol. 20, J. Wiley and Sons, New York 1973.

<sup>9)</sup> W. Theilacker und W. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **605**, 43 (1957).

<sup>10)</sup> C. Dufraisse, G. Rio und A. Ranjon, C. R. Acad. Sci. **264**, 516 (1967).

<sup>11)</sup> F. Nahavandi, F. Razmara und M. P. Stevens, Tetrahedron Lett. **1973**, 301.

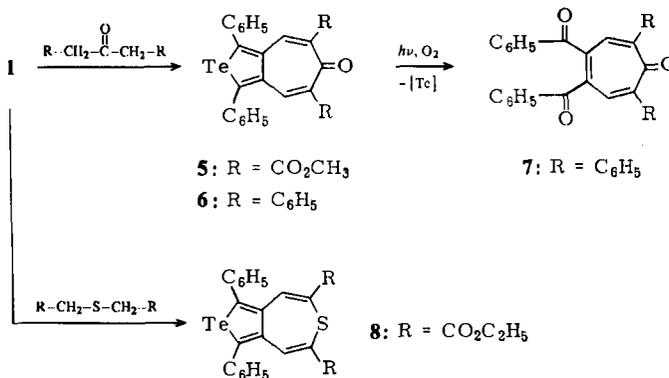
<sup>12)</sup> W. Adam, Angew. Chem. **86**, 683 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 619 (1974).

Durch Umsetzung von **1** mit *o*-Phenylendiamin<sup>13-15)</sup> erhält man das 1,3-Diphenyl-10*H*-telluropheno[3',4':3,4]pyrrolo[1,2-*a*]benzimidazol (**4**), eine Substanzklasse, die bereits mittels der „Diin-Reaktion“<sup>16)</sup> hergestellt wurde. Die Struktur von **4** läßt sich durch Massen-, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren beweisen (vgl. Tab.).

Zur Angliederung eines troponoiden Systems eignet sich die cyclisierende Kondensation mit 1,3-bifunktionellen CH-aciden Verbindungen<sup>5, 6, 14, 17-19)</sup>. Man erhält mit Acetondicarbonsäureester unter dem Einfluß von Triethylamin den 1,3-Diphenyl-6-oxo-6*H*-cyclohepta[*c*]tellurophen-5,7-dicarbonsäure-dimethylester (**5**). 1,3-Diphenylaceton reagiert unter schärferen Bedingungen mit Benzyltrimethylammoniumhydroxid (Triton B) als Kondensationsmittel zum 1,3,5,7-Tetraphenyl-6-oxo-6*H*-cyclohepta[*c*]tellurophen (**6**). **5** und **6** werden in stark verdünnter Lösung hergestellt (am besten eignet sich eine Cyclisierungsapparatur nach Vögtle).

Ebenso wie **2** läßt sich **6** am Tageslicht ohne Zusatz eines Sensibilisators photooxidieren. Als Zersetzungsprodukt erhält man das 4,5-Dibenzoyl-2,7-diphenyl-2,4,6-cycloheptatrien 1-on (**7**).

Die Bestrahlung von **6** in Chloroform mit einer Quecksilberhochdrucklampe bringt keine Vorteile, es entstehen neben weiteren Zersetzungsprodukten hauptsächlich Polymere, die nicht näher untersucht wurden. Im Gegensatz zu **6** ist **5** am Tageslicht weitgehend stabil und zersetzt sich kaum.



Die basenkatalysierte Kondensation von Sulfiden des Typs R-CH<sub>2</sub>-S-CH<sub>2</sub>-R mit *o*-Dialdehyden ist bereits von verschiedenen Autoren untersucht worden<sup>20-25)</sup>.

<sup>13)</sup> F. Sparatore und G. Ignardi, Gazz. Chim. Ital. **92**, 606 (1962).

<sup>14)</sup> W. Ried und H. Bodem, Chem. Ber. **89**, 708 (1956).

<sup>15)</sup> D. H. Hall, H. Huang Yong und B. Bhanthumnavin, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1973**, 2131.

<sup>16)</sup> E. Müller und G. Zountsas, Chem. Ber. **105**, 2529 (1972).

<sup>17)</sup> D. Letouze, J. Duflos, G. Queguiner und P. Pastour, J. Heterocycl. Chem. **10**, 1075 (1973).

<sup>18)</sup> M. El Borai, R. Guillard und P. Furnai, Bull. Soc. Chim. France **1974**, 718, 1383.

<sup>19)</sup> R. Kreher, G. Vogt und M. L. Schulz, Angew. Chem. **87**, 840 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 821 (1975).

<sup>20)</sup> E. F. Godefroi, A. Corvers und A. D. Groot, Tetrahedron Lett. **1972**, 2173.

<sup>21)</sup> G. P. Scott, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6332 (1953).

<sup>22)</sup> K. Dimroth und G. Lenke, Chem. Ber. **89**, 2608 (1956); Angew. Chem. **68**, 519 (1956).

<sup>23)</sup> A. Schönberg und M. B. E. Favez, J. Org. Chem. **23**, 104 (1958).

<sup>24)</sup> J. D. Loudon und A. D. B. Sloan, J. Chem. Soc. **1962**, 3262.

<sup>25)</sup> J. M. Hoffman jr. und R. H. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5263 (1970).

Solche Umsetzungen führen oft unter Schwefelabspaltung zu benzokondensierten Derivaten, wenngleich in einigen Fällen stabile Thiepine erhalten werden konnten.

Dieses Syntheseprinzip läßt sich auch auf den Tellurophenaldehyd übertragen. So erhält man durch Cyclisierung von **1** mit Thiodiessigsäureester und *K-tert*-Butylat in Benzol den 1,3-Diphenyltelluropheno[3,4-*d*]thiepin-5,7-dicarbonsäure-diethylester (**8**). **8** ist thermisch bemerkenswert stabil, nach längerem Erhitzen in Toluol zeigt es keine Anzeichen von Zersetzung.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Büchi-Schmelzpunktsapparat oder Metallblock. — Mol.-Massen: Massenspektrometrisch, AEI MS 9. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>, *i*-TMS): Varian A 60 und Bruker HFX-90. — IR-Spektren (KBr): Perkin-Elmer, Mod. 700. — UV-Spektren (CHCl<sub>3</sub>): Zeiss PQM II-Spektralphotometer. — Zur Säulenchromatographie diente SiO<sub>2</sub> 60 (Merck 0.063–0.2). Säulendimension: 30 × 3 cm. — Die Elementaranalysen wurden am hiesigen Institut ausgeführt.

5,7-Diphenyltelluropheno[3,4-*d*]pyridazin (**2**): 195 mg (0.50 mmol) **1** werden in 10 ml absol. Methanol suspendiert und 28 mg (0.50 mmol) Hydrazinhydrat in 10 ml Methanol zugetropft. Man rührt noch 1 h bei 20°C. Dunkelgelbe Kristalle. Ausb. 173 mg (90%), Schmp. 208°C (Ethanol unter N<sub>2</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Te (383.8) Ber. C 56.33 H 3.13 N 7.30  
Gef. C 56.15 H 2.86 N 7.09  
Mol.-Masse 386 (MS, Tellur-Isotopenmuster)

4,5-Dibenzoylpyridazin (**3**): 100 mg **2** werden in Chloroform mit einer Quecksilberhochdrucklampe TQ 150 unter Durchleiten von Luft 1 h bestrahlt. Säulenchromatographie an SiO<sub>2</sub> mit Benzol/Aceton (9 : 1) liefert 30 mg (40%) **3**, Schmp. 116°C (Ethanol).

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (288.2) Ber. C 75.01 H 4.16 N 9.72  
Gef. C 75.26 H 4.30 N 9.63 Mol.-Masse 288 (MS)

1,3-Diphenyl-10H-telluropheno[3',4' : 3,4]pyrrolo[1,2-*a*]benzimidazol (**4**): 195 mg (0.50 mmol) **1** werden in 20 ml absol. Methanol suspendiert. Dann werden bei 60°C 54 mg (0.50 mmol) *o*-Phenylendiamin in 10 ml Methanol zugetropft. Die Lösung wird 45 min bei 60°C gehalten. Man chromatographiert an SiO<sub>2</sub> (20 × 3 cm) mit Benzol/Essigester (7 : 1). Beim Einengen fallen hellgelbe Kristalle aus. Ausb. 85 mg (37%), Schmp. 263°C.

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>Te (459.8) Ber. C 62.68 H 3.48 N 6.09  
Gef. C 62.47 H 3.30 N 5.86  
Mol.-Masse 462 (MS, Tellur-Isotopenmuster)

1,3-Diphenyl-6-oxo-6H-cyclohepta[*c*]tellurophen-5,7-dicarbonsäure-dimethylester (**5**): 195 mg (0.50 mmol) **1** in 100 ml Benzol/Ethanol (1 : 1) und 87 mg (0.50 mmol) Acetondicarbonsäure-dimethylester in 100 ml Ethanol werden in einer Zwei-Komponenten-Cyclisierungsapparat nach *Vögtle* (Fa. Normag, Hofheim/Taunus, Art. Nr. 9007) zu 3 ml Triethylamin in 150 ml Ethanol langsam unter Rückfluß getropft. Chromatographie an SiO<sub>2</sub> mit Benzol/Aceton (9 : 1) liefert dunkelgelbe Kristalle. Ausb. 105 mg (40%), Schmp. 214°C (Ethanol).

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>Te (525.9) Ber. C 57.09 H 3.42  
Gef. C 56.98 H 3.49 Mol.-Masse 528 (MS, Tellur-Isotopenmuster)

*1,3,5,7-Tetraphenyl-6-oxo-6H-cyclohepta[c]tellurophen (6)*: 195 mg (0.50 mmol) **1** in 100 ml Benzol/Ethanol (1 : 1) und 105 mg (0.50 mmol) 1,3-Diphenylaceton in 100 ml Ethanol werden in einer Zwei-Komponenten-Cyclisierungsapparatur nach *Vögtle* zu 1 ml Triton B (40proz. in Methanol) in 150 ml Ethanol unter Rückfluß langsam zugetropft. Man engt die Lösung ein, versetzt mit wäßriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und extrahiert mit Benzol/Ether (1 : 1). Gelbe Kristalle. Ausb. 190 mg (68%), Schmp. 225°C (Ethanol).

$\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{OTe}$  (561.9) Ber. C 70.53 H 3.92

Gef. C 70.24 H 4.10 Mol.-Masse 564 (MS, Tellur-Isotopenmuster)

*4,5-Dibenzoyl-2,7-diphenyl-2,4,6-cycloheptatrien-1-on (7)*: 100 mg **6** werden in 100 ml Chloroform mehrere Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt, bis dünnschichtchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , Benzol) kein Ausgangsprodukt mehr nachgewiesen werden kann. Durch Säulenchromatographie an  $\text{SiO}_2$  mit Benzol erhält man **7** als gelbe Kristalle. Ausb. 36 mg (43%), Schmp. 172°C (Ethanol/n-Pentan).

$\text{C}_{33}\text{H}_{22}\text{O}_3$  (466.3) Ber. C 84.99 H 4.72

Gef. C 84.79 H 4.90 Mol.-Masse 466 (MS)

*1,3-Diphenyltelluropheno[3,4-d]thiepin-5,7-dicarbonsäure-diethylester (8)*: 195 mg (0.50 mmol) **1** und 103 mg (0.50 mmol) Thiodiessigsäure-diethylester werden in 100 ml absol. Benzol mit 112 mg *K-tert*-Butylat versetzt. Man kocht 15 min unter Rückfluß, anschließend rührt man noch 10 h bei 20°C. Extraktion aus wäßr.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung mit Benzol/Ether (1 : 1) und Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  mit Benzol/Aceton (9 : 1) liefert gelbe Kristalle. Ausb. 30 mg (11%), Schmp. 161°C (Ethanol).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{STe}$  (557.9) Ber. C 55.97 H 3.94 S 5.75

Gef. C 56.24 H 4.12 S 5.98

Mol.-Masse 560 (MS, Tellur-Isotopenmuster)

[137/76]