

Organische Tellurverbindungen, IV¹⁾**Eine verbesserte Synthese von Tellurophenen**

Wolfgang Lohner und Klaus Praefcke*

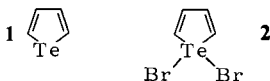
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 5. Juni 1978

Organic Tellurium Compounds, IV¹⁾**An Improved Synthesis of Tellurophene**

Tellurophene (1) is synthesized in good overall yields in an improved synthesis using bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiyne and sodium telluride generated *in situ* from tellurium and sodium formaldehyde sulfoxylate.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Photochemie organischer Tellurverbindungen benötigten wir Tellurophenen (1). Die beschriebenen Tellurophensynthesen²⁻⁴⁾ basieren auf der Reaktion eines 1,3-Butadiäns mit Natriumtellurid und sind entweder wegen fehlender experimenteller Details nur schwer reproduzierbar²⁾, durch enormen apparativen Aufwand³⁾ oder geringe Ausbeute⁴⁾ gekennzeichnet. Zusätzlich werden in diesen Arbeiten hohe Reinheitsanforderungen an die Ausgangsverbindungen gestellt.



Wir berichten hier über eine verbesserte Herstellungsmethode für Tellurophenen (1). Durch die Verwendung von Natriumtellurid *in situ*, das nach der *Tschugaeff-Chlopin*-Methode aus kommerziellem Tellurpulver und Natrium-formaldehydsulfoxylat in alkalischer wäßriger Lösung leicht erhältlich ist⁵⁾, vermeiden wir den Einsatz des präparativ schwieriger handzuhabenden reinen Natriumtellurids. Analog zur Tellurophensynthese⁴⁾ und zur Selenophensynthese⁶⁾ verwenden wir das stabile Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin⁷⁾. In einer weiteren Verbesserung gegenüber früheren Arbeiten²⁻⁴⁾ wird Tellurophenen (1) nach Umsetzung mit Brom als schwerlösliches 1,1-Dibromtellurophen (2)²⁾ isoliert, ein für Diorganytelluride bekanntes Isolierungs- und Reinigungsverfahren^{8a)}. Das Dibromid 2 kann so als stabile, geruchlose Festsubstanz aufbewahrt

¹⁾ III. Mittel: W. Lohner, J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, J. Organomet. Chem. **154**, 263 (1978).

²⁾ W. Mack, Angew. Chem. **78**, 940 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 896 (1966).

³⁾ F. Fringuelli und A. Taticchi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 199.

⁴⁾ T. J. Barton und R. W. Roth, J. Organomet. Chem. **39**, C 66 (1972).

⁵⁾ L. Tschugaeff und W. Chlopin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 1269 (1914).

⁶⁾ P. M. Jacobs, M. A. Davis und H. Norton, J. Heterocycl. Chem. **14**, 1115 (1977).

⁷⁾ D. Ballerd und H. Gilman, J. Organomet. Chem. **15**, 321 (1968).

⁸⁾ K. J. Irgolic, The Organic Chemistry of Tellurium, Gordon and Breach Science Publishers, New York-London-Paris 1974. — ^{8a)} S. 143. — ^{8b)} S. 107.

werden und liefert ohne weitere Reinigung durch einfache Reduktion mit Natriumsulfit^{8b)} dünn-schichtchromatographisch reines Tellurophen (1). Die in vier Versuchen erzielten Ausbeuten an 1 liegen zwischen 53 und 59% (bezogen auf eingesetztes Tellur). Die gefundenen IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und MS-spektroskopischen Daten und der Brechungsindex stimmen mit den bekannten Werten^{2-4, 9)} überein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Technischen Universität Berlin und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman IR 9. — ¹H-NMR-Spektren (TMS innerer Standard): Varian HA 100. — ¹³C-NMR-Spektren (TMS innerer Standard): Varian CFT 20. — Massenspektren: Varian MAT 711; Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300 µA, Ionenquelle 220°C, direkte Proben-zufuhr (die Verdampfungstemperatur ist jeweils in Klammern angegeben). — Schmelzpunkte: Gerät Büchi SMP 20; unkorrigiert.

Bis auf Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin, das aus Perchlorbutadien, Magnesium und Chlor-trimethylsilan hergestellt wird⁷⁾, kommen nur handelsübliche Laborchemikalien wie Tellur, gepulvert, und Natrium-formaldehydsulfoxylat, 85proz., jeweils von der Fa. Merck, zum Einsatz.

Verbesserte Arbeitsvorschrift für die Synthese von Tellurophen (1): 4.0 g (31 mmol) Tellur, 28 g (200 mmol) 85proz. Natrium-formaldehydsulfoxylat und 17 g (425 mmol) Natriumhydroxid werden unter schwachem Reinst-Stickstoffstrom mit 150 ml Wasser versetzt, und die Mischung wird zum Sieden erhitzt. Nach 15minütigem Rückflußkochen zeigt der Farbumschlag nach Bläuviolett die Bildung des Natriumtellurids an. Unter Abkühlen tropft man eine Suspension von 8.2 g (42 mmol) Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadiin in 100 ml Ethanol langsam zu. Danach wird nochmals 15 min unter Rückfluß gekocht und 3 h bei Raumtemp. nachgerührt, bis sich aus einer Probe an der Luft kein Tellur mehr abscheidet. Man nimmt durch Ausschütteln in Ether auf und versetzt die mit Natriumsulfat getrocknete Etherphase tropfenweise mit ca. 10 ml (200 mmol) Brom bis die braunrote Färbung erhalten bleibt, engt die Lösung auf einem 40°-Wasserbad i. Wasserstrahlvak. auf ungefähr 50 ml ein und saugt den roten Niederschlag ab: 8.9 g (84%, bez. auf eingesetztes Tellur) rohes 1,1-Dibromtellurophen (2). Schmp. 120°C (Zers.) [Lit.²⁾ 125°C (Zers.)]. — MS (70°C): Kein Molpeak, *m/e* = 261 (15%, M – Br, bez. auf ¹³⁰Te und ⁷⁹Br), 182 (100%, M – 2 Br, bez. auf ¹³⁰Te), 130 (60%, ¹³⁰Te). — 2 wird ohne weitere Reinigung im Schütteltrichter in 100 ml Ether suspendiert und mit einer Lösung von 21 g (170 mmol) Natriumsulfit und 16 g Kaliumcarbonat in 250 ml Wasser behandelt, bis sich die Festsubstanz vollständig aufgelöst hat. Man trennt von der organischen Phase, extrahiert noch zweimal mit Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel am Rotavapor i. Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. ab. Rückstand 3.3 g (59%, bez. auf eingesetztes Tellur) Tellurophen (1) als hellgelbes Öl von charakteristischem Geruch. Sdp. des dünn-schichtchromatographisch reinen Produktes: 102°C/350 Torr (unter teilweiser Zers.), (Lit.²⁾ 148°C/714 Torr; Lit.³⁾ 91–92°C/100 Torr, $n_D^{20} = 1.6838$, $n_D^{25} = 1.6814$ (Lit.²⁾ $n_D^{20} = 1.6856$, $n_D^{25} = 1.6823$; Lit.³⁾ $n_D^{20} = 1.6844$). — IR(CCl₄): 3090, 3020, 1435, 1320, 1250, 1235, 1085, 985, 695, 685 cm⁻¹, alle m oder s [Lit.²⁻⁴⁾ vergleichbare IR-Daten]. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.84 (mc; 2H, C-β), 9.00 (mc; 2H, C-α) [Lit.²⁾ δ = 7.83 bzw. 8.94]. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 126.2 (C-α), 137.6 (C-β) [Lit.⁹⁾ ([D₆]Aceton): δ = 127.3 (C-α), 138.0 (C-β)]. — MS (Raumtemp.): *m/e* = 182 (100%, M⁺, bez. auf ¹³⁰Te), 130 (60%, ¹³⁰Te), 52 (10%, M – ¹³⁰Te) [Lit.²⁾ 182 (33%, ¹²C₄H₄ ¹³⁰Te), Te und C₄-Fragmente].

⁹⁾ F. Fringuelli, S. Gronowitz, A.-B. Hörnfeldt, I. Johnson und A. Taticchi, Acta Chem. Scand., Ser. B 28, 175 (1974).