

Journal of Organometallic Chemistry, 154 (1978) 263–271
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ORGANISCHE TELLURVERBINDUNGEN

III *. PHOTOREAKTIONEN VON TELLUROLESTERN IN LÖSUNG

W. LOHNER, J. MARTENS, K. PRAEFCKE * und H. SIMON

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135,
D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 14. Februar 1978)

Summary

Six new telluroesters Ia–If of aromatic carboxylic acids and the photoreactions of this class of compounds are described for the first time. These telluroesters undergo photoinduced α -cleavage and, in three cases, telluro-photo-Fries-reactions with the formation of free radicals II, III and IV; these free radicals yield the aldehydes V, the tellurides VII or the ditellurides VI and VIII either via hydrogen abstraction, dimerization and elimination of tellurium or via dimerization. Two methylthio as well as aryltelluro substituted benzophenone derivatives (VIIId and VIIIId) exhibit new types of aromatic photosubstitution reactions, yielding thioxanthone IX, via a cyclization reaction, which also occurs under electron-impact conditions.

Zusammenfassung

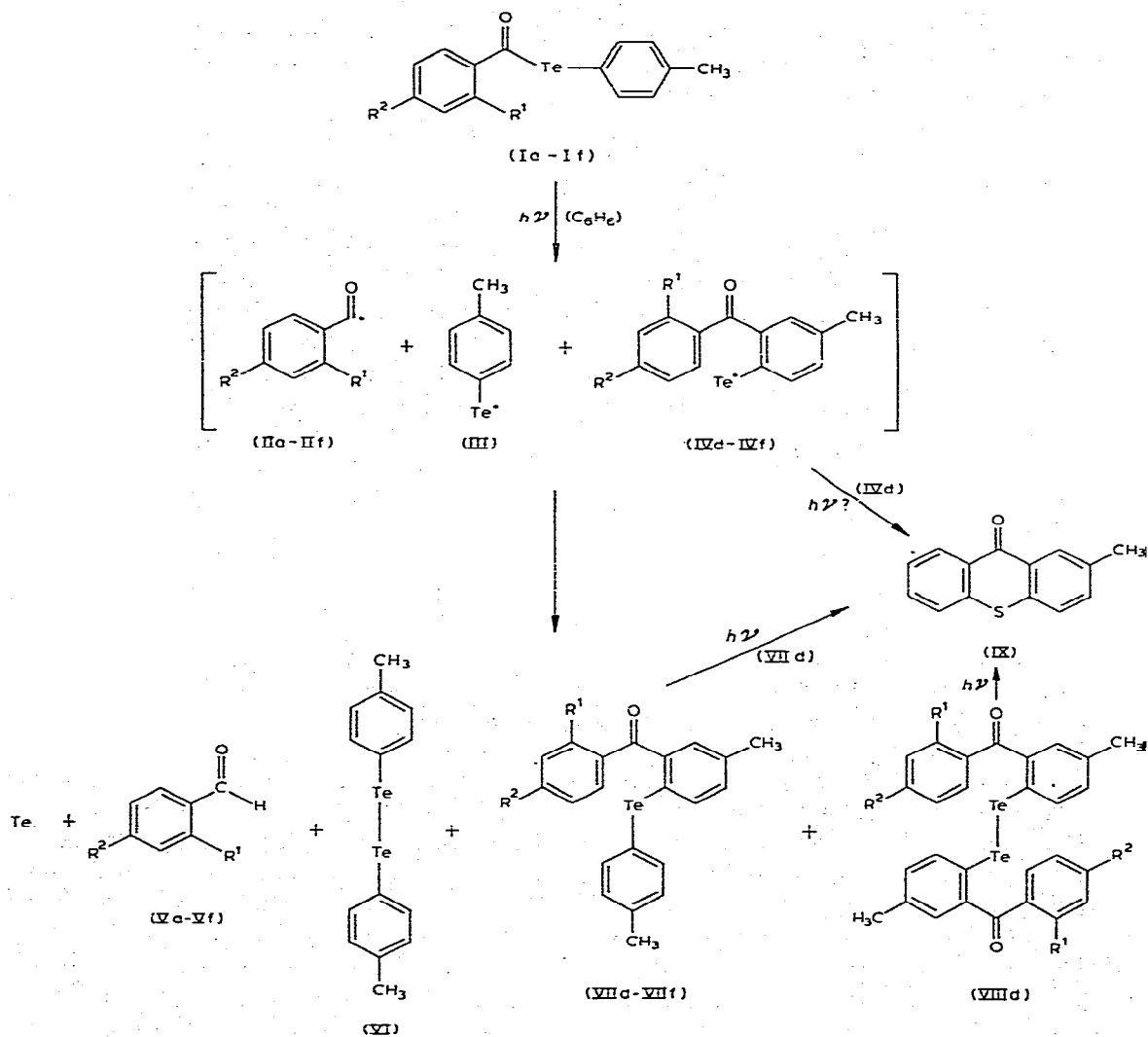
Sechs neue Tellurolester Ia–If aromatischer Carbonsäuren und Photoreaktionen dieser Verbindungsklasse werden erstmalig beschrieben. Diese Tellurolester erleiden photoinduzierte α -Spaltungen und in drei Fällen Telluro-Photo-Fries-Reaktionen unter Bildung der freien Radikale II, III und IV, die entweder durch Wasserstoff-Abstraktion, Dimerisierung und Eliminierung von Tellur oder Dimerisierung die Aldehyde V, die Telluride VII oder die Ditelluride VI und VIII liefern. Zwei sowohl methylthio- als auch aryltelluros substituierte Benzophenon-Derivate (VIIId und VIIIId) zeigen neue Typen aromatischer Photosubstitutionsreaktionen, wobei das Thioxanthon IX entsteht, eine Cyclisierungsreaktion, die auch unter Elektronenstoss eintritt.

* II. Mitteilung siehe Lit. 1. Gleichzeitig XXV. Mitteilung über Organische Photochemie; XXIV. Mitteilung: siehe Lit. 2.

Einleitung

Lichtreaktionen von Selenolestern [2–6], deren photochemisches Verhalten zwischen dem von isoelektronischen Sauerstoff- [7] (Photo-Fries-Reaktion liefert vornehmlich Hydroxyphenone und Phenole) und Thioleestern [5,8–11] (Aldehyd-Bildung, keine Photo-Fries-Reaktion) liegt, zeigen sowohl Photo-Fries-Reaktion als auch Aldehyd-Bildung. Über Photochemie organischer Tellurverbindungen im allgemeinen ist nur wenig bekannt [12–16]. Für bisher lediglich untersuchte Diorganytelluride [12], -ditelluride [13] und Tellurophene [14–16] ist die Eliminierung von elementarem Tellur und der Reaktionsablauf über radikalische Zwischenstufen charakteristisch.

SCHEMA 1



a, $R^1 = R^2 = H$; b, $R^1 = H, R^2 = OCH_3$; c, $R^1 = Cl, R^2 = H$; d, $R^1 = SCH_3, R^2 = H$;
 e, $R^1 = SO_2CH_3, R^2 = H$; f, $R^1 = OCH_3, R^2 = H$

Kürzlich wurde von uns in einer vorläufigen Mitteilung [1] erstmals über Photoreaktionen eines Tellurolesters, des 2-Methylthiotellurobenzoesäure-Te-4-methylphenylesters (Id) berichtet, welcher unter Tellurabscheidung den Aldehyd Vd, das Ditellurid VI, die Telluro-Photo-Fries-Produkte VIIId und VIIIId sowie das Thioxanthon IX lieferte (Schema 1).

In der vorliegenden Arbeit werden die photochemischen und massenspektrometrischen Untersuchungsergebnisse von insgesamt sechs Tellurolestern vorgelegt.

Ergebnisse und Diskussion

Die neuen Tellurolester Ia–If sind im Prinzip nach bekannter Vorschrift [17], If zur Verbesserung der Ausbeute in abgeändertem Verfahren (s. Exp. Teil) dargestellt worden. Die Strukturen dieser Tellurolester sind durch korrekte Elementaranalysen und spektroskopische Daten belegt. Die IR-Spektren zeigen die für aromatische Tellurolester typischen [18] Carbonylabsorptionen. In den Massenspektren treten neben schwachen Molpeaks (<1 bis 4% Intensität) die Fragmente der α -Spaltung auf, wobei die Benzoylionen in einigen Fällen den Basispeak bilden.

Die UV-Bestrahlungsprodukte der Tellurolester Ia–If sind im Schema 1 formuliert und in ihren Ausbeuten in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Photolysen aller sechs unterschiedlich substituierten Tellurolester Ia–If verlaufen unter Abscheidung elementaren Tellurs und liefern infolge α -Spaltung (Homolyse der Carbonyl–Tellur-Bindung) die freien Aroylradikale IIa–IIIf und Tellurylradikale III. Während die Aroylradikale nicht unter Bildung von Benzilen [9] dimerisieren, sondern durch Wasserstoffabstraktion * die entsprechenden Benzaldehyde Va–Vf liefern, dimerisiert III zum Ditellurid VI.

Aus den *ortho-O*- bzw. *ortho-S*-substituierten Tellurolestern Id–If entstehen bei UV-Bestrahlung zusätzlich zu V und VI die Benzophenone VIIId–VIIIf, deren Genese nur über die durch Telluro-Photo-Fries-Reaktion, welche bisher nicht bekannt war, möglichen Tellurylradikale IVd–IVf rationalisierbar ist. Kombinationen der freien Tellurylradikale III mit IVd–IVf, gefolgt von Tellureliminierungen aus so intermediär anzunehmenden unsymmetrischen Ditelluriden führen dann zur Bildung von VIIId–VIIIf.

Eine Sonderstellung unter den photochemisch untersuchten Tellurolestern Ia–If nimmt der 2-methylthiosubstituierte Tellurolester Id ein, der als einziger insgesamt sechs Photoprodukte geliefert hat, nämlich neben Tellur, Vd, VI und VIIId, das symmetrische Ditellurid VIIIId durch Dimerisierung des aus einer Telluro-Photo-Fries-Reaktion stammenden Tellurylradikals IVd und schliesslich das Thioxanthon IX.

Da unabhängig ausgeführte qualitative Photoversuche sowohl mit VIIId als auch mit VIIIId in Lösung oder festem Zustand Thioxanthon IX geliefert haben, dürften VIIId oder/und VIIIId bei UV-Bestrahlungen von Id Vorstufen von IX sein. Es ist auch denkbar, dass IX in Konkurrenz hierzu direkt aus IVd gebildet wird. Interessant ist dieser Befund vor allem deshalb, weil es sich hierbei um neuartige, unter Cyclisierung verlaufende, aromatische Photosubstitutionsreak-

* Die Herkunft des Wasserstoffs haben wir nicht untersucht.

TABELLE 1

AUSBEUTEN (%) DER PHOTOPRODUKTE DER TELLUROLESTER Ia–If NACH UV-BESTRAHLUNG MIT EINER QUECKSILBERLAMPE HANOVIA 450 W IN BENZOL (vgl. Exp. Teil).

	Te	Va–Vf	VI	VIIId–VIIIf	VIIIId	IX
Ia	30	22	46			
Ib	+ ^a	15	62			
Ic	19	9	49			
Id	25	13	33	2	11	22
Ie	11	6	26	10		
If	24	21	26	6		

^a Wurde nicht quantitativ bestimmt.

tionen handelt, in denen Tellur resp. Te-Aryl durch S-Aryl einer Methylphenylthioethergruppierung in IVd, VIIId oder VIIIId verdrängt wird. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass bei UV-Bestrahlungen von Ie oder If keine analogen aromatischen Photosubstitutionen unter Bildung von 2-Methylthioxanthon-S,S-dioxid resp. 2-Methylxanthon eintreten. Andererseits wird aus Id–If, die wohl Telluro-Photo-Fries-Reaktion unter Bildung der Tellurylradikale IVd, IVe resp. IVf zeigen, kein Telluroxanthon erhalten, was besonders bei IVe aus Ie überrascht, da sich die Methylsulfonylgruppe z.B. bei der photoinduzierten Thiolester-Thioxanthon-Umlagerung [8,19,20] gegen S-Aryl als leicht substituierbar erwiesen hat.

Die Benzaldehyde Va–Vf und das Ditellurid VI sind literaturbekannt und durch Spektren- und DC-Vergleiche mit authentischen Materialien sowie durch Derivatisierungen (Va–Vf) belegt.

Die Konstitutionsermittlungen der unbekannt und stabilen Monotelluride VIIId–VIIIf beruhen auf Elementaranalysen, massenspektrometrischen Molmassenfeinbestimmungen, osmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen und spektroskopischen Daten. Ihre IR-Spektren zeigen gegenüber den Carbonylabsorptionen von 1670–1680 cm⁻¹ der Tellurolester Id–If Banden im Bereich von 1630–1640 cm⁻¹. In den Massenspektren treten neben dem Molpeak (32–100% Intensität) Fragmente der α -Spaltung und des Bruches der Aryl–Tellurbindungen auf.

Die Konstitution des im Vergleich zum Monotellurid VIIId ausserordentlich instabilen Ditellurides VIIIId wird gestützt durch eine korrekte Massenfeinbestimmung des in 1-proz. Intensität auftretenden Molpeaks und seine für Ditelluride typische [21] elektronenstossinduzierte Fragmentierung unter Bildung von Ionen der Massen M^+ – Te und $M^+/2$ (IVd als Ion). Den Basispeak bildet wie bei VIIId ein Ion der Masse 241, jedoch unterschiedlicher Herkunft; während dessen Genese bei VIIId direkt aus dessen Molekülion erfolgt, ist bei VIIIId ein Ion der Masse 612 Vorläufer. Diese und zwei weitere Übergänge (Bildung von m/e 226 aus m/e 241) des Schemas 2 sind durch Metastabilennachweise zwingend belegt.

In Ergänzung zu den die Konstitutionen von VIIId und VIIIId stützenden Photocyclisierungen dieser beiden neuen Tellurverbindungen, die das Thioxanthon IX geliefert haben, beweisen besonders deutlich die MS-Signale bei m/e 226 (IX als Ion) in nahezu gleicher Intensität aus VIIId und VIIIId deren Struk-

(1.2) *4-Methoxy-tellurobenzoesäure-Te-4-methylphenylester (Ib)*. Ausb.: 5.6 g (63%) bei 0.025 M Ansatz. Schmp. 75°C [grünelbe Kristalle aus Ether/Benzin (30–70°C)]. IR (CCl₄): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1675 cm⁻¹. MS (90°C): *m/e* 356 (M⁺, 1%), 221 (C₇H₇Te, 77%), 135 (C₈H₇O₂, 100%). NMR: Ar-CH₃ s 2.38 (3H), OCH₃ s 3.83 (3H), Ar-H m 7.04–7.74 ppm (8H). Analyse: Gef.: C, 50.82; H, 3.89. C₁₅H₁₄O₂Te (353.9) ber.: C, 50.91; H, 3.99%.

(1.3) *2-Chlor-tellurobenzoesäure-Te-4-methylphenylester (Ic)*. Ausb.: 6.8 g (76%) bei 0.025 M Ansatz. Schmp. 96–97°C (gelbgrüne Kristalle aus Ether/Benzol). IR (CCl₄): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1690 cm⁻¹. MS (60°C): *m/e* 360 (M⁺, 4%), 221 (C₇H₇Te, 10%), 139 (C₇H₄ClO, 100%). NMR: Ar-CH₃ s 2.39 (3H), Ar-H m 7.17–7.68 ppm (8H). Analyse: Gef.: C, 47.18; H, 3.40. C₁₄H₁₁ClOTe (358.3) ber.: C, 46.93; H, 3.10%.

(1.4) *2-Methylthio-tellurobenzoesäure-Te-4-methylphenylester (Id)*. Ausb.: 30.6 g (83%) bei 0.1 M Ansatz. Schmp. 50°C [gelbe Kristalle aus Ether/Benzin (30–70°C)]. IR (CCl₄): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1670 cm⁻¹. MS (20°C): *m/e* 372 (M⁺, 3%), 221 (C₇H₇Te, 28%), 151 (C₈H₇OS, 100%). NMR: Ar-CH₃ und SCH₃ 2 s 2.39 und 2.44, Ar-H m 7.0–8.1 ppm (8H). Analyse: Gef.: C, 48.88; H, 4.12. C₁₅H₁₄OSTe (369.9) ber.: C, 48.70; H, 3.81%.

(1.5) *2-Methylsulfo-tellurobenzoesäure-Te-4-methylphenylester (Ie)*. Ausb.: 7.5 g (75%) bei 0.025 M Ansatz. Schmp. 91°C [Zitronengelbe Kristalle aus Ether/Benzin (30–70°C)/Aceton]. IR (CCl₄): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1680 cm⁻¹. MS (75°C): *m/e* 404 (M⁺, <1%), 221 (C₇H₇Te, 80%), 183 (C₈H₇O₃S, 96%), 91 (C₇H₇, 100%). NMR: Ar-CH₃ s 2.37 (3H), SO₂CH₃ s 3.23 (3H), Ar-H m 7.15–8.07 ppm (8H). Analyse: Gef.: C, 44.97; H, 3.65. C₁₅H₁₄O₃STe (401.9) ber.: C, 44.82; H, 3.51%.

(1.6) *2-Methoxy-tellurobenzoesäure-Te-4-methylphenylester (If)*. Versuchte man If analog Lit. [17] darzustellen, erhält man als Hauptprodukt Bis(4-methylphenyl)-ditellurid (VI). Daher wurde, wie folgt, verfahren: Zu einer siedenden Lösung aus 4 g (9.1 mmol) VI, 12 ml Ethanol und 4 ml Benzol tropfte man eine Lösung von 0.828 g (22 mmol) Natriumborhydrid in 18 ml 0.1 N Natronlauge. Anschliessend überschichtete man diese Lösung mit 40 ml Ether und tropfte ohne Rühren 3.7 g (21.8 mmol) 2-Methoxybenzoylchlorid in 7 ml Ether hinzu, rührte zwei Minuten kräftig durch, dekantierte von der wässrigen Phase, trocknete mit Magnesiumsulfat und dampfte die Lösungsmittel im Vakuum an Rotavapor ab. Aus Ether erhielt man gelbe Kristalle vom Schmp. 72°C in einer Ausbeute von 4.1 g (64%). IR (CCl₄): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1670 cm⁻¹. MS (20°C): *m/e* 356 (M⁺, 3%), 221 (C₇H₇Te, 3%), 135 (C₈H₇O₂, 93%), 105 (100%). NMR: Ar-CH₃ s 2.39 (3H), OCH₃ s 4.04 (3H), Ar-H m 7.00–7.70 ppm (8H). Analyse: Gef.: C, 50.68; H, 4.30. C₁₅H₁₄O₂Te (353.9) ber.: C, 50.91; H, 3.99%.

(2) UV-Bestrahlungen von Ia–If

Die UV-Bestrahlungen wurden in wasserfreiem Benzol (über Natrium destilliert), wenn nicht anders angegeben, mit einer Quecksilberlampe HANOVIA 450 W durch einen wassergekühlten Lampentauchschacht aus Quarz unter Reinst-Stickstoff (stationär, nach vorherigem 15-minütigem Spülen mit Reinst-Stickstoff) und magnetischem Rühren bei ca. 20°C durchgeführt. Nach der Bestrahlung wurde das suspendierte Tellur abfiltriert, das Benzol bei 30°C am Rotavapor im Vakuum abgedampft und der Rückstand wie nachstehend be-

schrieben aufgearbeitet. Nach dieser Arbeitsweise wurden die folgenden Verbindungen erhalten.

(2.1) Aus 3.24 g (0.01 mol) Ia erhielt man nach 15 h Bestrahlung in 1 l Benzol 380 mg (30%) Tellur. Nach Säulenchromatographie und präparativer Dünnschichtchromatographie mit Toluol (1) 1.01 g (46%) Di-(4-methylphenyl)-ditellurid (VI), Identifizierung durch DC- und Spektrenvergleich mit authentischem Material [23], (2) 600 mg (19%) Ia nach DC- und Spektrenvergleich und (3) 230 mg (22%) Benzaldehyd (Va), Schmp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons 229°C (Lit. [24], Schmp. 239°C).

(2.2) Aus 1.77 g (0.005 mol) Ib erhielt man nach 340 h Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe Philips HPK 125 W in 500 ml Benzol unter Abscheidung elementaren Tellurs bei anschließender Säulenchromatographie mit Benzin (30–70°C) und steigenden Anteilen Benzol (1) 683 mg (62%) VI, (2) 80 mg (5%) Ib nach DC- und Spektrenvergleich und (3) 101 mg (15%) 4-Methoxybenzaldehyd (Vb), Schmp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons 251°C (Lit. [24] Schmp. 253–254°C).

(2.3) Aus 1.79 g (0.005 mol) Ic erhielt man nach 16 h Bestrahlung in 0.5 l Benzol 120 mg (19%) Tellur. Durch Säulenchromatographie mit Benzin (30–70°C) und steigenden Anteilen Ether werden 830 mg eines Gemisches erhalten, das nach Auftrennung mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Toluol (1) 540 mg (49%) VI, (2) 105 mg (6%) Ic nach DC- und Spektrenvergleich und (3) 60 mg (9%) 2-Chlorbenzaldehyd (Vc), Schmp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons 208°C (Lit. [24] Schmp. 209°C) ergab.

(2.4) Aus 1.85 g (0.005 mol) Id erhielt man nach 40 h Bestrahlung in 1 l Benzol 160 mg (25%) Tellur. Nach Säulenchromatographie mit Benzin (30–70°C) bei ansteigender Konzentration an Benzol erhielt man (1) 360 mg (33%) VI und (2) zwei Fraktionen von 120 mg und 750 mg. Aus der ersten Fraktion isolierte man dünn-schichtchromatographisch mit Toluol 25 mg (2%) 5-Methyl-2-(4-methylphenyltelluro)-2'-methylthio-benzophenon (VIId) in gelben Kristallen, Schmp. 110°C. IR (CCl₄): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1630 cm⁻¹. MS (135°C): *m/e* 462 (*M*⁺, 32%), 371 (C₁₅H₁₃OSTe, 4%), 241 (C₁₅H₁₃OS, 100%), 226 (C₁₄H₁₀OS, 66%), 221 (C₇H₇Te, 8%); Metastabilennachweise nach der DADI-Methode für die Übergänge 462 → 241, 241 → 226. NMR: Ar-CH₃ δ 2.24 und 2.42 (6H), SCH₃ δ 2.42 (3H), Ar-H δ 7.01–7.87 ppm (11H). Analyse: Gef.: C, 57.51; H, 4.69. C₂₂H₂₀OSTe (460.1) ber.: C, 57.44; H, 4.38%. Molmasse (*M*⁺): gef.: 462.0295; ber.: 462.0297. Molmasse (osmometrisch): 472.

Aus der zweiten Fraktion wurden mit Ether/Benzin (30–70°C) dünn-schichtchromatographisch (1) 250 mg (22%) 2-Methylthioxanthon (IX), Identifizierung durch DC- und Spektrenvergleich mit authentischer Probe [8], (2) 100 mg (13%) 2-Methylthiobenzaldehyd (Vd), Schmp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons 239°C (Lit. [25] Schmp. 243°C), und (3) 200 mg (11%) Bis-[4-methyl-2-(2'-methylthiobenzoyl)phenyl]-ditellurid (VIId) als gelbbraune Kristalle vom Schmp. 172–173°C erhalten. MS (230°C): *m/e* 742 (*M*⁺, 1%), 612 (C₃₀H₂₆O₂S₂Te, 13%), 371 (C₁₅H₁₃OSTe, 61%), 241 (C₁₅H₁₃OS, 100%), 226 (C₁₄H₁₀OS, 61%); Metastabilennachweise nach der DADI-Methode für die Übergänge: 612 → 241, 241 → 226. Molmasse (*M*⁺, C₃₀H₂₆O₂S₂Te₂). gef.: 741.9505; ber.: 741.9511.

(2.5) Aus 4.02 g (0.01 mol) Ie erhielt man nach 8 h Bestrahlung in 1 l Benzol 140 mg (11%) Tellur. Nach Säulenchromatographie mit Benzin (30–70°C) bei

steigender Konzentration an Methylenchlorid isolierte man (1) 560 mg (26%) VI, sowie (2) zwei Fraktionen von 1.98 g und 0.25 g. Aus der ersten Fraktion wurden dünn-schichtchromatographisch mit Methylenchlorid nach Umkristallisation mit Aceton bzw. Ether/Aceton 250 mg (10%) 5-Methyl-2-(4-methylphenyltelluro)-2'-methylsulfonobenzophenon (VIIe) als gelbe Kristalle vom Schmp. 212°C erhalten. IR (HCCl₃): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1635 cm⁻¹. MS (180°C): m/e 494 (M^+ , 81%), 415 (C₂₁H₁₇OTe, 100%), 403 (C₁₅H₁₃O₃STe, 10%), 324 (C₁₄H₁₀OTe, 34%), 273 (C₁₅H₁₃O₃S, <1%), 221 (C₇H₇Te, 14%), 194 (C₁₄H₁₀O, 23%). NMR: Ar-CH₃ 2 s 2.21 und 2.43 (6H), SO₂CH₃ s 3.31 (3H), Ar-H m 7.01–8.18 ppm (11H). Analyse: Gef.: C, 53.45; H, 4.64. C₂₂H₂₀O₃STe (492.1) ber.: C, 53.70; H, 4.10%. Molmasse (M^+): gef.: 494.0184; ber.: 494.0195. Molmasse (osmometrisch): 448. Aus der gleichen Fraktion wurden anschliessend 550 mg (14%) Ie nach DC- und Spektrenvergleich zurückgewonnen. Aus der zweiten Fraktion wurden nach dünn-schichtchromatographischer Aufarbeitung mit Ether/Benzin (30–70°C) 110 mg (6%) 2-Methylsulfonobenzaldehyd (Ve), Schmp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons 276°C (Lit. [25] Schmp. 284°C) isoliert.

(2.6) Aus 3.54 g (0.01 mol) If erhielt man nach 12 h Bestrahlung in 1 l Benzol zunächst 310 mg (24%) Tellur. Nach Säulenchromatographie mit Benzin (30–70°C)/Methylenchlorid (1/1) erhielt man (1) 1120 mg (26%), VI, (2) eine Fraktion von 1.23 g aus der dünn-schichtchromatographisch mit Toluol (1) 680 mg (19%) If nach DC- und Spektrenvergleich, sowie (2) 130 mg (6%) 5-Methyl-2-(4-methylphenyltelluro)-2'-methoxy-benzophenon (VIIf) in gelben Kristallen aus Ether vom Schmp. 108°C isoliert wurden. IR (CCl₄): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1640 cm⁻¹, MS (115°C): m/e 446 (M^+ , 100%), 355 (C₁₅H₁₃O₂Te, 83%), 225 (C₁₅H₁₃O₂, 7%), 221 (C₇H₇Te, 13%), 135 (C₈H₇O₂, 19%). NMR: Ar-CH₃ 2 s 2.23 und 2.42 (6H), OCH₃ s 3.77 (3H), Ar-H m 6.99–7.87 ppm (11H). Analyse: gef.: C, 59.47; H, 4.79. C₂₂H₂₀O₂Te (444.0) ber.: C, 59.51; H, 4.54%. Molmasse (M^+): gef. 446.0526; ber.: 446.0526. Molmasse (osmometrisch): 454.

Am Schluss wurden 280 mg (21%) 2-Methoxybenzaldehyd (Vf), Schmp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons 248°C (Lit. [24] Schmp. 248–249°C) erhalten.

(3) Photoversuche mit VIIId und VIIId

(3.1) VIIId resp. VIIId wurde auf den Startpunkt von DC-Folienplatten mit Methylenchlorid aufgetragen und nach Verdunsten des Lösungsmittels mit einer Quarzlampe, HANAU Fluotest Piccolo 254 bei 254 nm 3 h belichtet. Die dünn-schichtchromatographische Untersuchung dieses Fleckes mit Hilfe authentischen Thioxanthons IX zeigte durch gleiche R_f -Werte und die charakteristische blaue Fluoreszenz bei 254 nm UV-Licht die Bildung von IX aus VIIId resp. VIIId an.

(3.2) Löst man VIIId resp. VIIId in Chloroform oder Methylenchlorid, so ist bereits nach einstündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur in diffusem Tageslicht bei eingeschalteter Leuchtstoffröhren-Deckenbeleuchtung in beiden Proben das Thioxanthon IX dünn-schichtchromatographisch nachweisbar (vgl. Versuch 3.1).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Vorhaben Pr 116/5), der Technischen Universität Berlin (Projekt FPS 5/3) und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin danken wir für finanzielle Unterstützungen.

Literatur

- 1 G. Höhne, W. Lohner, K. Praefcke, U. Schulze und H. Simon, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 613.
- 2 J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, *Chem. Z.*, 102 (1978) im Druck.
- 3 K. Praefcke und D. Schmidt, *J. Heterocycl. Chem.*, 15 (1978) eingereicht.
- 4 B. Pakzad, K. Praefcke und H. Simon, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 319.
- 5 R. Lüdersdorf, J. Martens, B. Pakzad und K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.*, (1977) 1992.
- 6 J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1717.
- 7 D. Belluš, *Adv. Photochem.*, 8 (1971) 109 und dort zitierte Literatur.
- 8 J. Martens und K. Praefcke, *Tetrahedron*, 30 (1974) 2565.
- 9 J. Martens und K. Praefcke, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2319.
- 10 G. Buchholz, J. Martens und K. Praefcke, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 550.
- 11 G. Buchholz, J. Martens und K. Praefcke, *Synthesis*, (1974) 666.
- 12 (a) M.L. Denniston und D.R. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37 (1975) 1871; (b) W.H.H. Günther, J.Y.C. Chu und D.G. Marsh, *Chem. Script. A8*, (1975) 115; (c) D.G. Marsh, J.Y.C. Chu, J.W. Lewicki und J.L. Weaver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 8432.
- 13 (a) H.K. Spencer und M.P. Cava, *J. Org. Chem.*, 41 (1977) 2937; (b) D.H. Brown, R.J. Cross und D. Millington, *J. Organometal. Chem.*, 125 (1977) 219.
- 14 T.J. Barton und A.J. Nelson, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 5037.
- 15 T.J. Barton, C.R. Tully und R.W. Roth, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) 183.
- 16 E. Luppold, W. Winter und E. Müller, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3886.
- 17 J.L. Piette und M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 79 (1970) 383.
- 18 J.L. Piette und M. Renson, *Spectrochim. Acta A*, 29 (1973) 285.
- 19 G. Buchholz, J. Martens und K. Praefcke, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3213.
- 20 K. Praefcke, unveröffentlichte Resultate.
- 21 K.J. Irgolic und W.S. Haller, *Int. J. Sulfur Chem. A*, 2 (1972) 267.
- 22 N. Petragani, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 247.
- 23 W.S. Haller und K.J. Irgolic, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 97.
- 24 G.D. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1954) 2720.
- 25 B. Eistert, W. Schade und H. Steltzer, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1470.