

Journal of Organometallic Chemistry, 205 (1981) 167–176
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ORGANISCHE TELLURVERBINDUNGEN

XIII *. SYNTHESE UND CYCLISIERUNGSVERSUCHE NEUER TELLURVERBINDUNGEN, EIN NEUER WEG ZUM TELLUROXANTHEN UND TELLUROXANTHON

W. LOHNER und K. PRAEFCKE *

*Institut für Organische Chemie, C3, der Technischen Universität Berlin, Strasse des
17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 11. August 1980)

Summary

New syntheses of telluroxanthene and telluroxanthone are presented. Furthermore, new tellurium-containing esters and 2-tellurium-substituted diphenylmethane derivatives have been prepared, which could not be photo- or thermochemically cyclized to dibenzotellurine.

Zusammenfassung

Es werden neue Synthesen von Telluroxanthen und Telluroxanthon vorgestellt. Desweiteren sind neue Tellur-haltige Ester und 2-Tellur-substituierte Diphenylmethan-Derivate dargestellt worden, die sich jedoch weder photo- noch thermochemisch zu Dibenzotellurinen cyclisieren liessen.

Einleitung

In den letzten 10 Jahren sind aromatische Fünfring-Tellur-Heterocyclen ausführlich untersucht worden. In Übersichtsartikeln [2,3] sind die physikalischen Eigenschaften und das chemische Reaktionsverhalten von Tellurophen [2] und Benzotellurophen [3] beschrieben und mit ihren homologen Selen- und Schwefelverbindungen vergleichend diskutiert worden.

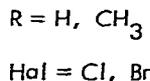
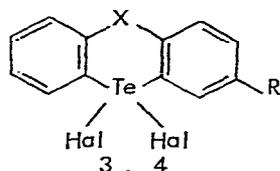
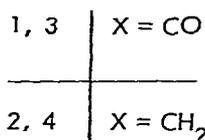
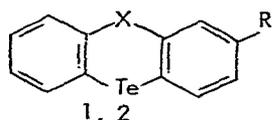
Dagegen ist über Sechsring-Tellur-Heterocyclen bisher vergleichsweise wenig bekannt. Wie verschiedene Arbeiten [4,5] über Herstellung solcher Tellur-haltiger Sechsringe zeigen, verhindert die auch in anderen Fällen [3,6–10] beobach-

* XII. Mittell. s. Lit. 1.

tete Zersetzungstendenz organischer Tellurverbindungen unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen eine einfache Übertragung bekannter Synthesemethoden aus der Selen- bzw. Schwefelheterocyclenchemie. Organische Tellurverbindungen haben im Vergleich zu ihren homologen Selen- und Schwefelverbindungen im allgemeinen eine geringere Stabilität [3–5,7–10], das heisst, die Neigung zum Bindungsbruch Kohlenstoff–Heteroatom nimmt in der Reihe Schwefel, Selen, Tellur zu. Zusätzlich können unerwartete Umlagerungen eintreten [11]. So ist es trotz grosser Bemühungen [11] lange Zeit nicht gelungen, Telluroxanthon herzustellen. Die erste Synthese desselben durch neue Cyclisierungsreaktion einer Bis-diazoverbindung unter Aufbau zweier Aryl–C–Tellurbindungen haben wir kürzlich mitgeteilt [12].

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über neue Ergebnisse bei Syntheserversuchen cyclischer Tellurverbindungen.

Um die Dibenzotellurine **1** und **2** bzw. die *Te, Te*-Dihalogenide **3** und **4** herzustellen, haben wir die Cyclisierung von 2,2'-disubstituierten Diphenylmethanderivaten zu **2** unter Aufbau zweier Aryl–C–Tellur-Bindungen untersucht. Aus **2** sollte dann **1** herstellbar sein. Desweiteren sollten Photocyclisierungen ausge-



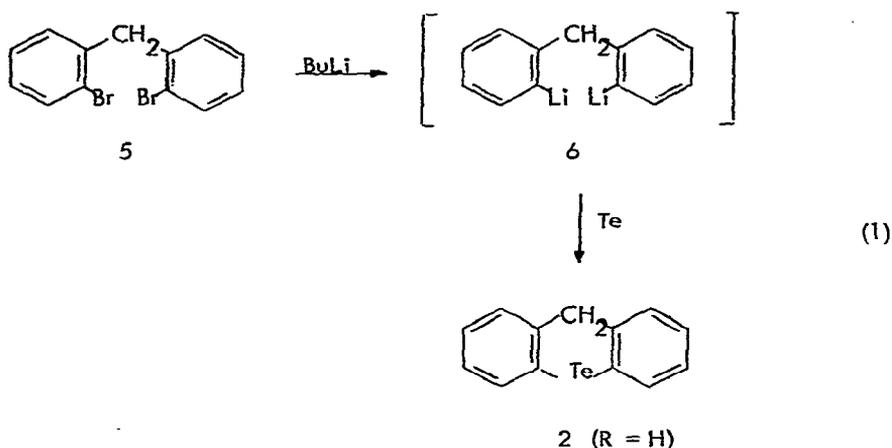
wählter Thio- und Telluroester das System **1** liefern. Schliesslich wurden 2-tellurosubstituierte Benzophenone hinsichtlich der Cyclisierung zu **1** resp. **3** unter Aufbau einer Aryl–C–Tellur-Bindung untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

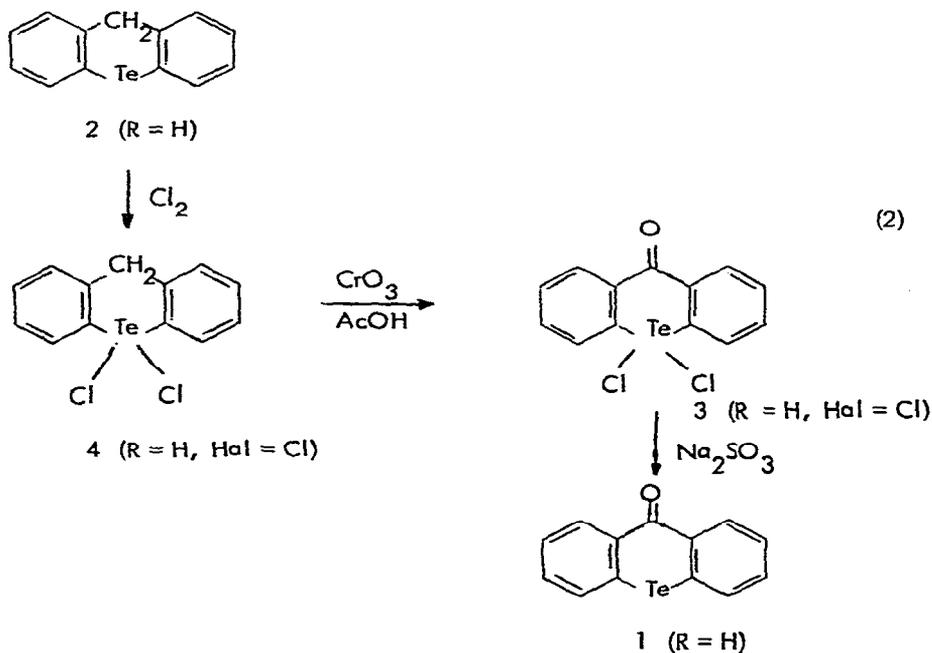
(1) Neue Synthese von Telluroxanthen und Telluroxanthon

Telluroxanthen (**2**, R = H) [13] ist bisher nur über einen fünfstufigen Reaktionsweg aus 2-Brom-diphenylmethan zugänglich. Wie wir nun gefunden haben, kann aus 2,2'-Dibrom-diphenylmethan (**5**) [14] nach Lithiierung mit Butyllithium und Umsetzung der Di-Lithium-Verbindung **6** mit Tellur Telluroxanthen (**2**, R = H) in einem Eintopfverfahren in nahezu 50% Ausbeute sehr einfach synthetisiert werden (Gl. 1).

Dieser neue Zugang zum Telluroxanthensystem **2** ist zugleich das erste Beispiel einer Ringschlussreaktion einer Di-Lithium-Verbindung mit elementarem Tellur. Neben der Umsetzung [12] einer aromatischen Bis-diazoverbindung mit Natriumtellurid ist somit ein weiterer Syntheseweg zu cyclischen Tellurverbindungen unter Aufbau von zwei Aryl–C–Tellur-Bindungen gegeben. In diesem Zusammenhang sei auf die Bildung eines acyclischen Diaryltellurides auf ähnlichem Wege hingewiesen [15].



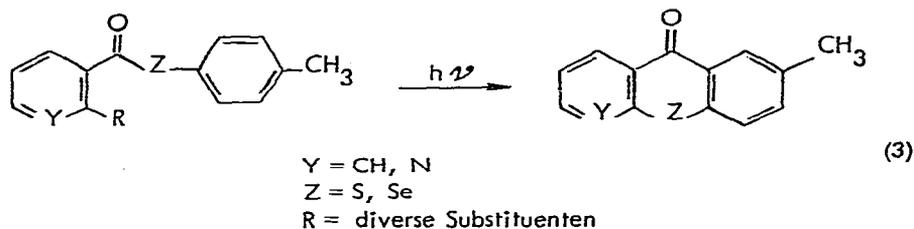
Telluroxanthon (1, R = H) ist in seiner ersten Synthese [12] aus 2,2'-Diaminobenzophenon durch Umsetzung des Bis-diazoniumsalzes mit Natriumtellurid in situ jedoch nur in geringer Ausbeute zu erhalten. Das vorstehend leicht zugänglich gewordene Telluroxanthone (2, R = H) bietet sich nun als Ausgangssubstanz für eine neue Telluroxanthonsynthese an. So lässt sich 2 (R = H) über dessen *Te,Te*-Dichlorid 4 (R = H, Hal = Cl) [13] mit Chromtrioxid in Eisessig zum bisher noch nicht beschriebenen Telluroxanthon-*Te,Te*-dichlorid (3, R = H) oxidieren, aus dem durch Dehalogenierung mit Natriumsulfit [16] Telluroxanthon (1, R = H) in einer Gesamtausbeute >30% bezogen auf 2 (R = H) erhalten wird (Gl. 2).



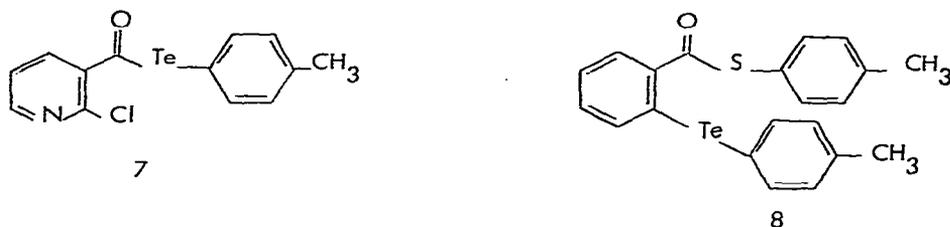
(2) Synthese und Cyclisierungsversuche neuer Tellurverbindungen

(2.1) Um analog zur Photocyclisierung ausgewählter Carbonsäurederivate

durch Thiolester-Thiopyron- [17] bzw. Selenolester-Seleninon-Umlagerung [18] nach Gl. 3 eine Tellurolester-Tellurinon-Umlagerung zu finden, haben wir in

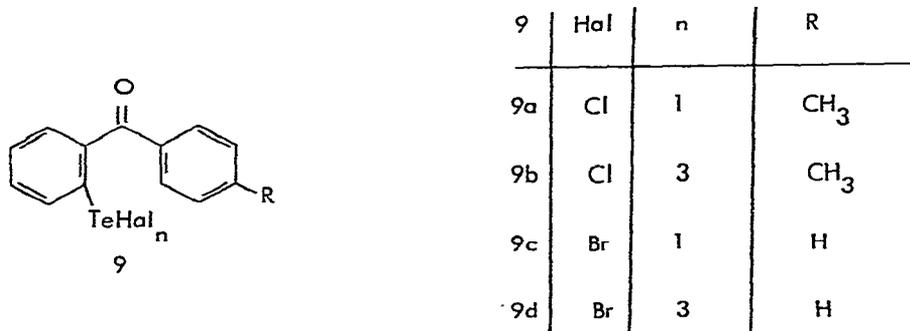


Anlehnung an eine bekannte Vorschrift [19] den Telluroester 7 hergestellt und belichtet, ohne allerdings daraus das Benzo-pyrido-4-tellurinon (Gl. 3, Y = N, Z = Te) zu erhalten. Über die Photocyclisierung des 7 analogen Selenoesters durch Selenolester-Seleninon-Umlagerung haben wir kürzlich berichtet [20].

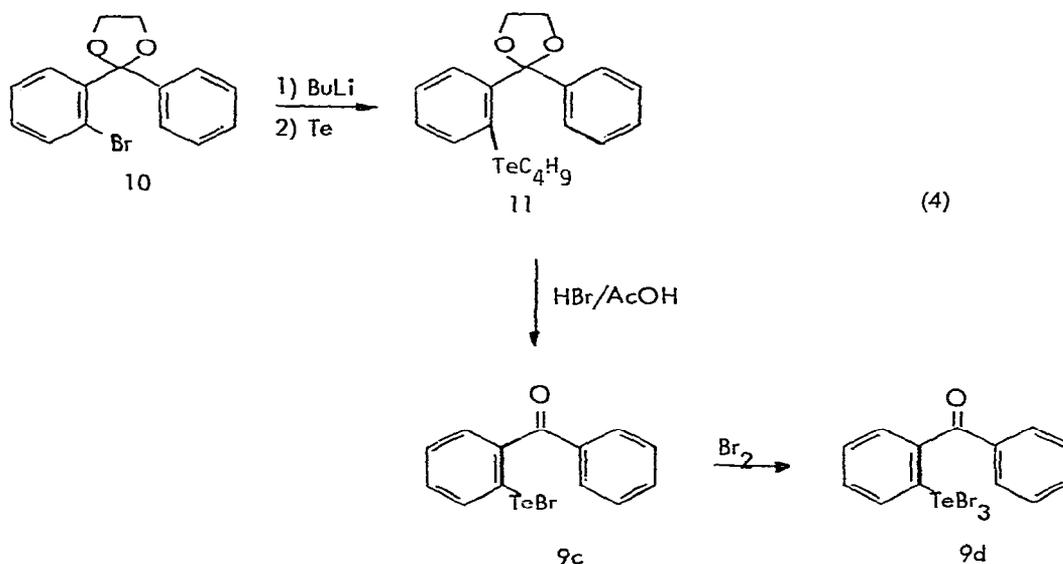


Der Thioester 8, erhältlich aus 2-(4-Methylphenyltelluro)-benzoesäure [11] durch Umsetzung [21] mit Carbonyldiimidazol und *p*-Thiokresol, liefert bei UV-Belichtung ebenfalls keine Cyclisierungsprodukte: weder kann das Thioxanthonderivat (nach Gl. 3, Y = CH, Z = S, durch Thiolester-Thiopyron-Umlagerung [17]) nach das Telluroxanthonderivat 1 (R = CH₃) (hier durch intramolekulare Photo-Friedel-Crafts-Reaktion [20,22]) nachgewiesen werden. Diese Bestrahlungsergebnisse der Ester 7 und 8, welche die ersten Vertreter der Telluro- resp. Thioester ihrer Säuren darstellen, zeigen, wie bereits in anderem Zusammenhang in der Einleitung betont, dass Reaktionen von Selen- und Schwefelverbindungen nicht ohne weiteres auf die homologen Tellurverbindungen übertragbar sind.

(2.2) 2-Trichlortelluro-diphenylmethan kann in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid zu Telluroxanthan-*Te,Te*-dichlorid (4, R = H, Hal = Cl) umgesetzt werden [13]. Nach diesem Reaktionsweg, der auch die Synthese von Phenoxtellurin- [23], Thiophenoxtellurin- [24] und Dibenzotellurophen-*Te, Te*-dichlorid [25] ermöglicht, haben wir die Herstellung des Telluroxanthonsystems (1 bzw. 3) in Ergänzung zum vorstehend beschriebenen Weg der Gl. 2 versucht.



Dazu wurden die 2-tellurosubstituierten Benzophenone **9a** bis **9d** hergestellt, von denen bisher nur **9a** [11] bekannt gewesen ist. **9b** wird aus **9a** [11] durch Umsetzung mit Chlorgas erhalten. Die Synthese von **9c** und **9d** geht aus von 2-Brombenzophenon [26], das durch Ketalisierung [27] mit Ethylenglykol das bisher nicht beschriebene 2-(2'-Bromphenyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan (**10**) liefert. Nach bekanntem Verfahren [4] wird **10** durch Lithiierung mit Butyllithium und Umsetzung mit Tellur in das neue Tellurid **11** überführt, aus dem mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig unter Spaltung der Alkyl-C-Tellur-Bindung und Hydrolyse der Ketalgruppe **9c** zugänglich ist. Bromierung dieses **9c** liefert schliesslich **9d** (Gl. 4).

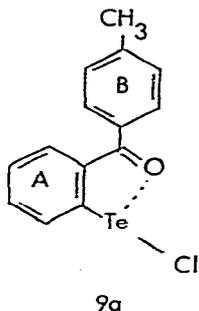


Folgende Cyclisierungsversuche sind unternommen worden: **9b** und **9d** werden mehrere Stunden in Nitrobenzol am Rückfluss erhitzt, ohne dass jedoch eine Umsetzung erfolgt. Vierstündige Pyrolyse in Substanz bei 270°C von **9b** und **9c** liefert ebenfalls keine isolierbaren Reaktionsprodukte. Auch unter Einwirkung von Aluminiumtrichlorid in Nitrobenzol bei 200°C kann keine Cyclisierung von **9b** erreicht werden; neben teerartigen Zersetzungsprodukten wird hierbei 40% des Ausgangsmaterials zurückgewonnen. Schliesslich erhält man **9a** nach sechsstündigem Bestrahlen mit UV-Licht in Benzol nahezu quantitativ zurück.

2-Halogenellurosubstituierte Benzophenone stellen nach diesen Befunden sehr stabile Verbindungen dar, die unter Bedingungen, bei denen Halogen-Tellur-Funktionen im allgemeinen mit aromatischen Ringen unter Halogenwasserstoffeliminierung kondensieren [28], sowie bei UV-Belichtung keine definierten Reaktionen einzugehen scheinen.

Als mögliche Ursache kann die auch bei 2-halogenellurosubstituierten Benzaldehyden und Acetophenonen diskutierte [29] intramolekulare Tellur-Carbonyl-Wechselwirkung gesehen werden, die sich in den ungewöhnlich kleinen Wellenzahlen der Carbonylschwingungen dieser Verbindungen in den IR-Spektren ausdrückt (siehe Exp. Teil) und infolge cisoider Anordnung beider Funk-

tionen, wie z.B. für 9a gezeigt, eine Cyclisierung verhindern könnte. Möglicherweise ist auch der Carbonyl-substituierte Ring B nicht genügend aktiviert [28], um eine Tellur-Substitution zu ermöglichen.



Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät Büchi SMP 20 oder Kupferblock; unkorrigiert. IR Spektren: Beckman IR 9. Massenspektren: Varian MAT 44 S oder CH 7; Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300 μ A, Ionenquelle ca. 220°C, direkte Probenzufuhr, die Verdampfungstemperaturen sind in Klammern angegeben, die m/e -Werte sind auf ^{32}S , ^{35}Cl , ^{79}Br und ^{130}Te bezogen. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian HA 100 oder XL 100; CDCl_3 , TMS als innerer Standard. Die Elementaranalysen verdanken wir Frau Dr. U. Faass und Frau I. Bodammer in unserem Institut. Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel, \varnothing 0.2 mm, verwendet.

(1) Neue Synthesen für 1, 2, 3 und 4

Telluroxanthen (2, $R = \text{H}$). 3.33 g (10.2 mmol) 2,2'-Dibrom-diphenylmethan (5) [14] werden in 300 ml abs. Ether gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluss und schwachem Stickstoffstrom tropfenweise mit 22 ml (36.1 mmol) Butyllithium (15%ig in Hexan) versetzt. Nach vollständiger Zugabe erhitzt man 1/2 h am Rückfluss und gibt nach Abkühlen portionsweise insgesamt 1.8 g (14.1 mmol) Tellur (fein zerrieben) hinzu. Man erhitzt 2 h am Rückfluss, giest auf Eiswasser, nimmt in Chloroform auf, filtriert von nicht umgesetztem Teller ab und dampft am Rotavapor im Wasserstrahlpumpenvak. bei Raumtemp. das Lösungsmittel ab. Der kristalline Rückstand wird nach Behandeln mit A-Kohle aus Ether/Methylenchlorid umkristallisiert. Ausb.: 1.42 g (47%) 2 ($R = \text{H}$), Schmp. 150–151°C (Lit. [13]: Schmp. 151°C (Petrolether)). MS (Raumtemp.): m/e 296 (M^+ , 34%), 166 ($M - \text{Te}$, 94%), 165 (100%). $^1\text{H-NMR}$: δ 3.88 (s, 2H, CH_2), 6.9–7.5 (m, 6H, Ar-H), 7.76 (dd, $J \approx 1.5$ und 7.5 Hz, 2H, Ar-H) [Lit. [13]: (Aceton- d_6) 3.93 (s, 2H, CH_2) und 6.90–7.93 ppm (m, 8H, Ar-H)].

Telluroxanthen-Te,Te-dichlorid (4, $R = \text{H}$, Hal = Cl). 880 mg (3 mmol) Telluroxanthen (2, $R = \text{H}$) werden in Chloroform gelöst. Man leitet Chlorgas durch die gesättigte Lösung bis kein Niederschlag mehr ausfällt und filtriert ab. Ausb.: 885 mg (81%) 4 ($R = \text{H}$, Hal = Cl), Schmp. 250°C (Zers.) (Lit. [13]: Schmp. 250–270°C (Zers.) (Chlorbenzol)). MS (150°C): m/e 366 (M^+ , 6%), 331 ($M - \text{Cl}$, 16%), 296 ($M - 2 \text{ Cl}$, 8%), 295 ($M - 2 \text{ Cl} - \text{H}$, 20%), 166 ($M - 2 \text{ Cl} - \text{Te}$, 60%), 165 ($M - 2 \text{ Cl} - \text{Te} - \text{H}$, 100%).

Telluroxanthon-Te, Te-dichlorid (3, R = H, Hal = Cl). 365 mg (1 mmol) 4 (R = H, Hal = Cl) werden in 15 ml Eisessig mit 700 mg Chromtrioxid 4 h am Rückfluss erhitzt. Man gibt auf 50 ml Eiswasser und filtriert den über Nacht gebildeten Niederschlag ab. Ausb.: 180 mg (47%) 3 (R = H, Hal = Cl), Schmp. 285° C (ab 195° C beginnende Zers.) nach Umkristallisieren aus verdünnter Essigsäure. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1650 cm^{-1} . MS (140° C): m/e 380 (M^+ , 8%), 345 ($M - \text{Cl}$, 20%), 310 ($M - 2 \text{Cl}$, 12%), 282 ($M - 2 \text{Cl} - \text{CO}$, 2%), 206 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Te}$, 8%), 180 ($M - 2 \text{Cl} - \text{Te}$, 100%), 152 ($M - 2 \text{Cl} - \text{Te} - \text{CO}$, 65%), 76 (49%). Analyse: Gef.: C, 40.82; H, 2.85. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{OTe}$ (378.7) ber.: C, 41.23; H, 2.13%.

Anm.: Bei Verwendung von Selendioxid [30] haben wir kein 3 sondern das Ausgangsmaterial 4 zurückerhalten (2.2 mM Ansatz).

Telluroxanthon (1, R = H). 180 mg (0.47 mmol) 3 (R = H, Hal = Cl) werden in 10 ml Ether suspendiert und mit einer Lösung von 240 mg (1.9 mmol) Natriumsulfit und 180 mg Kaliumcarbonat in 5 ml Wasser im Schütteltrichter behandelt bis sich die Festsubstanz vollständig aufgelöst hat. Man trennt von der organischen Phase ab, extrahiert noch zweimal mit Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, trocknet über MgSO_4 und dampft das Lösungsmittel am Rotavapor im Wasserstrahlpumpenvak. ab. Der Rückstand wird aus Benzin (30–70° C)/Methylenchlorid umkristallisiert. Ausb.: 120 mg (82%) 1 (R = H), Schmp. 116° C (gelbe Kristalle) (Lit. [12]: irrtümlich 202° C). IR (CHCl_3): $\nu(\text{CO})$ 1640 cm^{-1} . MS (Raumtemp.): m/e 310 (M^+ , 16%), 282 ($M - \text{CO}$, <1%), 206 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Te}$, 8%), 180 ($M - \text{Te}$, 100%), 152 ($M - \text{Te} - \text{CO}$, 60%), 76 (31%). $^1\text{H-NMR}$: δ 7.25–7.50 (m, 4H, Ar-H), 7.60–7.75 (m, 2H, Ar-H), 8.55–8.70 (m, 2H, Ar-H) (Lit. [12]: vergleichbare IR-, MS- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten). Analyse: Gef.: C, 50.63; H, 2.95. $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OTe}$ (307.8) ber.: C, 50.73; H, 2.62%.

(2) Darstellung der Verbindungen 7, 8, 9b, 9c, 9d, 10 und 11

2-Chlor-telluronicotinsäure-Te-4-methylphenylester (7). Ausb.: 1.84 g (27%) bei 0.019 M Ansatz aus 2-Chlornicotinsäurechlorid [20] analog [19] bekannter Vorschrift. Schmp. 77° C (gelbe Kristalle aus Ether). IR (CHCl_3): $\nu(\text{CO})$ 1690 cm^{-1} . MS (60° C): m/e 361 (M^+ , 2%), 221 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{Te}$, 6%) und 140 ($M - \text{C}_7\text{H}_7\text{Te}$, 100%) beide durch α -Spaltung, 91 (62%). $^1\text{H-NMR}$: δ 2.39 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 7.1–7.4 (m, 3H, Ar-H), 7.6–7.9 (m, 3H, Ar-H), 8.4–8.5 (m, 1H, Ar-H). Analyse: Gef.: C, 43.51; H, 2.96; N, 3.82. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClNOTe}$ (359.3) ber.: C, 43.46; H, 2.81; N, 3.90%.

2-(4-Methylphenyltelluro)-thiobenzoessäure-S-4-methylphenylester (8). Ausb.: 0.2 g (5%) bei 0.01 M Ansatz aus 2-(4-Methylphenyltelluro)-benzoesäure [11] analog bekannter Vorschrift [21]. Schmp. 163° C (gelbe Kristalle aus Ether). IR (CHCl_3): $\nu(\text{CO})$ 1645 cm^{-1} . MS (120° C): m/e 448 (M^+ , 6%), 325 ($M - \text{C}_7\text{H}_7\text{S}$, durch α -Spaltung, 17%), 166 (54%), 91 (33%). $^1\text{H-NMR}$: δ 2.41 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Ar}$), 7.1–7.5 (m, 9H, Ar-H), 7.83 (d, $J \approx 8 \text{ Hz}$, 2H, Ar-H), 8.2–8.35 (m, 1H, Ar-H). Analyse: Gef.: C, 56.68; H, 4.07. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{OSTe}$ (446.0) ber.: C, 56.55; H, 4.07%.

2-Trichlorotelluro-4'-methyl-benzophenon (9b). 4 g (11.2 mmol) 9a [11] werden in 20 ml Chloroform gelöst. Man leitet bis zum Farbumschlag nach hellgelb Chlorgas durch die Lösung und lässt bei –20° C über Nacht auskristalli-

sieren. Ausb.: 4.31 g (90%) **9b**, Schmp. 178°C (hellgelbe Kristalle aus Toluol/Benzin (30–70°C)). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1580 cm^{-1} . MS (Raumtemp.): m/e 430 (M^+ , <1%), 395 ($M - \text{Cl}$, 2%), 360 ($M - 2 \text{Cl}$, 2%), 325 ($M - 3 \text{Cl}$, 3%), 195 ($M - 3 \text{Cl} - \text{Te}$, 4%), 165 (32%), 119 (82%), 91 (100%). Analyse: Gef.: C, 39.14; H, 2.40. $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{OTe}$ (429.2) ber.: C, 39.18; H, 2.58%.

2-Bromtelluro-benzophenon (9c). 5 g (0.012 mol) rohes **11** (siehe nachstehend) werden in 20 ml Eisessig mit 10 ml Bromwasserstoffsäure (48%ig) 4 h am Rückfluss erhitzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Zur Aufarbeitung wird auf Eiswasser gegeben, mit Chloroform extrahiert, mit Natriumhydrogencarbonatlösung säurefrei gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und am Rotavapor im Wasserstrahlpumpenvak. das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb.: 2.4 g (51%) **9c**, Schmp. 104°C (rote Kristalle). IR (CHCl_3): $\nu(\text{CO})$ 1590 cm^{-1} . MS (80°C): m/e 390 (M^+ , 4%), 311 ($M - \text{Br}$, 56%), 181 ($M - \text{Br} - \text{Te}$, 22%), 152 (76%), 105 (52%), 77 (100%). $^1\text{H-NMR}$: δ 7.3–7.9 (m, 7H, Ar-H), 8.23 (dd, $J \approx 2$ und 8 Hz, 1H, Ar-H), 8.64 (dd, $J \approx 2$ und 8 Hz, 1H, Ar-H). Analyse: Gef.: C, 40.53; H, 2.56. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{BrOTe}$ (388.7) ber.: C, 40.17; H, 2.33%.

2-Tribromtelluro-benzophenon (9d). 1 g (2.6 mmol) **9c** werden in 90 ml Ether mit 1.7 ml (34 mmol) Brom versetzt. Man engt im Vakuum auf ca. 50 ml ein, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit Ether nach. Ausb. 1.2 g (85%) **9d**, Schmp. 200°C (gelbe Kristalle aus Toluol/Benzin (30–70°C)). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1585 cm^{-1} . MS (80°C): kein M^+ , 469 ($M - \text{Br}$, 7%), 390 ($M - 2 \text{Br}$, 10%), 311 ($M - 3 \text{Br}$, 57%), 181 (18%), 152 (94%), 105 (20%), 77 (100%). Analyse: Gef.: C, 28.37; H, 1.87. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Br}_3\text{OTe}$ (548.5) ber.: C, 28.47; H, 1.65%.

2-(2'-Bromphenyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan (10). Ausb. 56 g (73%) bei 0.25 M Ansatz aus 2-Brombenzophenon [26] analog Lit. [27]. Schmp. 137°C weisse Kristalle aus Benzin (30–70°C). IR (CHCl_3): keine $\nu(\text{CO})$ -Bande im Bereich 1600–1700 cm^{-1} . MS (50°C): m/e 304 (M^+ , 1%), 260 ($M - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, <1%), 227 ($M - \text{C}_6\text{H}_5$, 17%), 183 ($M - \text{C}_8\text{H}_9\text{O}$, 11%), 149 ($M - \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, 100%), 105 ($M - \text{C}_8\text{H}_8\text{BrO}$, 36%), 77 (C_6H_5 , 19%). $^1\text{H-NMR}$: δ 3.9–4.3 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-O), 7.0–7.6 (m, 8H, Ar-H), 7.83 (dd, $J \approx 2$ und 7.5 Hz, 1H, Ar-H). Analyse: Gef.: C, 58.90; H, 4.45. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ (305.2) ber.: C, 59.04; H, 4.29%.

2-(2'-Butyltelluro-phenyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan (11). Rohausb.: 6.6 g bei 0.0165 M Ansatz aus **10** analog bekanntem Verfahren [4]. Sdp. 155°C (Badtemp.)/0.3 Torr. IR (CHCl_3): keine $\nu(\text{CO})$ -Bande im Bereich 1600–1700 cm^{-1} . MS (90°C): m/e 412 (M^+ , 17%), 355 ($M - \text{C}_4\text{H}_9$, 14%), 311 ($M - \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$, 12%), 149 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2$, 100%), 105 (76%), 77 (45%). $^1\text{H-NMR}$: δ 0.87 (t, 3H, CH₃), 1.2–2.4 (m, 4H, CH₂-CH₂), 2.70 (t, 2H, CH₂-Te), 3.9–4.2 (m, 4H, O-CH₂-CH₂-O), 7.0–7.6 (m, 9H, Ar-H). Analyse: Gef.: C, 55.87; H, 5.42. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Te}$ (410.0) ber.: C, 55.66; H, 5.41%.

(3) Photo- und thermochemische Cyclisierungsversuche mit **7**, **8** und **9a bis 9d**

Die Bestrahlung von **7** (0.01 M in 1000 ml, 24 h mit einer Lampe des Typs Hanovia 450 W), **8** (0.001 M in 350 ml, 4 h mit einem Quecksilberhochdruckbrenner, Typ HPK 125 W) und **9a** (0.006 M in 900 ml, 6.5 h mit einer Lampe des Typs Hanovia 450 W) erfolgen in Benzol (reinst, über Natrium destilliert) durch einen wassergekühlten Lampentauchschacht aus Quarz unter Reinst-

stickstoff und magnetischem Rühren bei ca. 20°C und anschliessendem Abdampfen des Benzols am Rotavapor im Wasserstrahlpumpenvak. bei 30°C. Die Bestrahlung von 7 liefert neben 0.27 g (21%) Tellur 1.3 g (60%) Di-(4-methylphenyl)-ditellurid [nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mit Benzin (30–70°C) und steigenden Anteilen Ether] (Schmp.- und DC-Vergleich mit authentischem Material [31]). Im Photolysenproduktgemisch von 8 kann kein Cyclisierungsprodukt nachgewiesen werden (¹H-NMR: keine Signale 8.0 bis 9.0 ppm für *peri*-H-Atome). Nach der Belichtung von 9a verbleiben 1.8 g Rückstand, aus dem durch Umkristallisieren mit Methanol 1.34 g (74%) 9a zurückerhalten werden (Schmp.- und IR-Vergleich mit authentischem 9a).

Je 1 g 9b und 9c in 20 ml Nitrobenzol 5 h unter Stickstoff am Rückfluss bzw. im offenen Kolben auf dem Metallbad in Substanz 4 h auf 270°C erhitzt. In allen Fällen können nur 9b und 9c und keine Reaktionsprodukte isoliert bzw. nachgewiesen werden (DC-, IR- und Schmp.-Vergleich mit authentischen Materialien). 1 g 9b wird in 20 ml Nitrobenzol mit 1 g Aluminiumtrichlorid 3 h am Rückfluss erhitzt. Nach Versetzen mit Benzin (30–70°C) filtriert man ab, nimmt den Rückstand in heissem Toluol auf, filtriert von unlöslichen Anteilen ab und lässt nach Zugabe von Benzin (30–70°C) bei –20°C auskristallisieren. Ausb.: 0.4 g (40%) 9b (IR- und Schmp.-Vergleich mit authentischem 9b).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Technischen Universität (FPS 5/3) und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 W. Lohner und K. Praefcke, *J. Organometal. Chem.*, 194 (1980) 173.
- 2 F. Fringuelli, G. Marino und A. Taticchi, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 21 (1977) 119; und dort zitierte Literatur.
- 3 M. Renson, *Chem. Script.*, 8A (1975) 29.
- 4 J.-L. Piette und M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 80 (1971) 669.
- 5 N. Dereu, J.-L. Piette, J. Van Coppenolle und M. Renson, *J. Heterocycl. Chem.*, 12 (1975) 423.
- 6 E. Müller, E. Luppold und W. Winter, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 367.
- 7 F. Fringuelli und A. Taticchi, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1 (1972) 199.
- 8 M. Schmidt und H. Schumann, *Z. Naturforsch. B*, 19 (1964) 74.
- 9 J. Van Coppenolle, N. Dereu, J.-L. Piette und M. Renson, *Chem. Script.*, 8A (1975) 116.
- 10 E. Luppold und W. Winter, *Chem. Z.*, 101 (1977) 303.
- 11 J.-L. Piette, P. Thibaut und M. Renson, *Tetrahedron*, 34 (1978) 655.
- 12 W. Lohner und K. Praefcke, *Chem. Z.*, 103 (1979) 265.
- 13 I.D. Sadekov, A.A. Ladatko und V.I. Minkin, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, (1978) 1567; *Chem. Heterocycl. Comp.*, 14 (1978) 1280.
- 14 L. Thorp und E.A. Wildman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 37 (1915) 372.
- 15 F. Fringuelli, S. Gronowitz, A.-B. Hörmfeld, I. Johnson und A. Taticchi, *Acta Chem. Scand. B*, 30 (1976) 605.
- 16 W. Lohner und K. Praefcke, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 3745.
- 17 K. Beelitz, K. Praefcke und S. Gronowitz, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck; und dort zitierte Literatur.
- 18 K. Beelitz, K. Praefcke und S. Gronowitz, *J. Organometal. Chem.*, 194 (1980) 167 und dort zitierte Literatur.
- 19 J.-L. Piette und M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 79 (1970) 383.
- 20 K. Praefcke und U. Schulze, *J. Organometal. Chem.*, 184 (1980) 189.
- 21 H.-J. Gais, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 251; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 244.
- 22 J. Martens, K. Praefcke und U. Schulze, *Synthesis*, (1976) 532.
- 23 H.D.K. Drew, *J. Chem. Soc.*, (1926) 223.
- 24 N. Petragnani, *Tetrahedron*, 11 (1960) 15.

- 25 J.D. McCullough, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2285.
- 26 W.R. Cathcart jun. und V. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 25 (1892) 1498.
- 27 Cl. Feugeas, *Bull. Soc. Chim. France*, (1963) 2568.
- 28 W.H.H. Günther, J. Nepywoda und J.Y.C. Chu, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 79; und dort zitierte Literatur.
- 29 J.-L. Piette, R. Lysy und M. Renson, *Bull. Soc. Chim. France*, (1972) 3559.
- 30 *Organikum*, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1972, S. 386.
- 31 W.S. Haller und K.J. Irgolic, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 97.