

## ORGANISCHE TELLURVERBINDUNGEN

### XIV \*. EINFACHE SYNTHESEN VON 2-BROMOTELLURO-ACETOPHENON UND TELLUROINDIGO

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 22. September 1980)

#### Summary

2-Bromotelluroacetophenone and telluroindigo are obtained in good yields by new synthetic routes.

#### Zusammenfassung

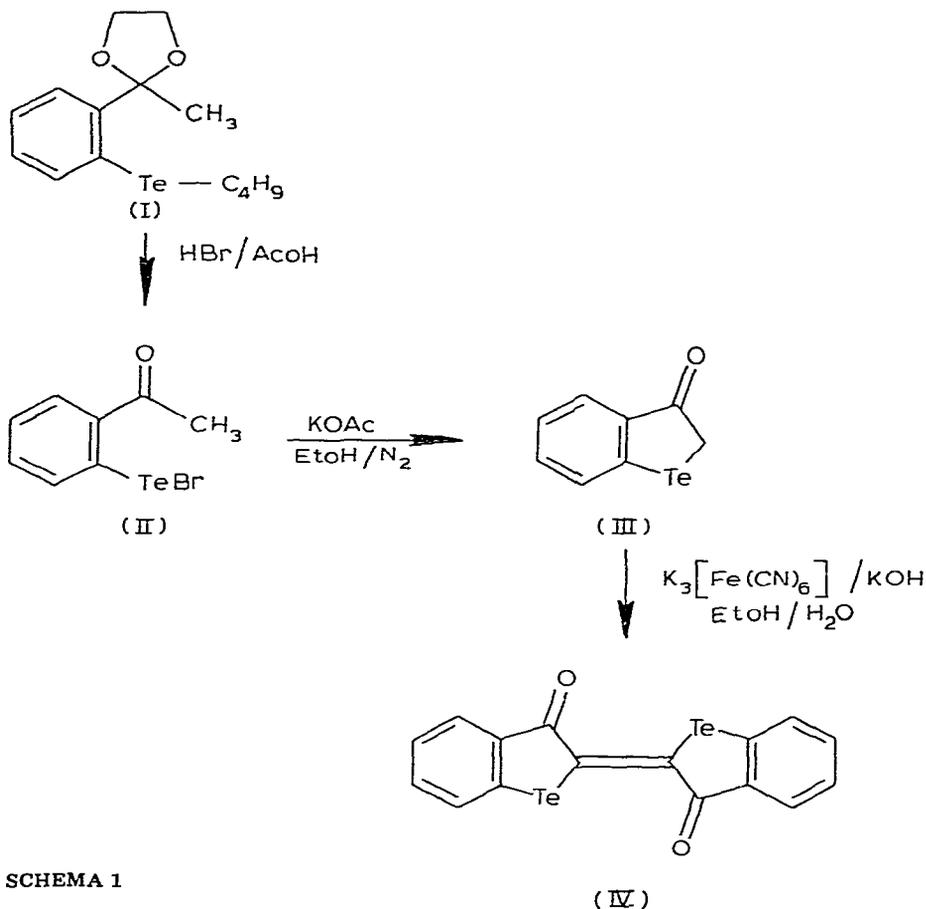
Die Titelverbindungen werden bei neuen Synthesen in guten Ausbeuten erhalten.

Die Bisher einzige bekannte Telluroindigodarstellung [2] geht aus von Telluro-3-cumaranon, das neben der Darstellung durch Cyclisierung [3] eines *ortho*-Tellur-substituierten  $\omega$ -Diazo-acetophenons auch aus 2-Bromtelluroacetophenon erhältlich ist [2,4].

2-Bromtelluro-acetophenon (II) ist bisher nur aus 2-Acetylphenyltelluroessigsäureethylester durch Umsetzung mit Bromwasserstoffsäure in ~50% Ausbeute zugänglich [5]. Für die Alkyl-C-Tellur-Spaltung dieses Esters zu II wird die zum Tellur-Atom  $\alpha$ -ständige Acceptorgruppe (COOEt) in dieser Ausgangsverbindung als Voraussetzung angenommen [5].

Wie wir schon bei der Herstellung von 2-Bromtelluro-benzophenon [1] zeigen konnten, ist eine solche Voraussetzung nicht notwendig. So haben wir aus dem bekannten [6] 2-(2-Butyltellurophenyl)-2-methyl-1,3-dioxolan (I) mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig unter Spaltung der Alkyl-C-Tellur-Bindung und gleichzeitiger Hydrolyse der Ketalgruppe 2-Bromtelluro-acetophenon (II) in nahezu 80% Ausbeute erhalten (Schema 1).

\* XIII. Mittel. s. Lit. 1.



SCHEMA 1

Umsetzung dieses 2-Bromtelluro-acetophenons (II) mit Kaliumacetat [7] in Ethanol unter Stickstoff liefert Telluro-3-cumaranon (III) (Schema 1). Durch die Verwendung von Kaliumacetat anstelle von Kaliumhydroxid [2] vermeidet man unerwünschte Nebenreaktionen, die vor allem bei einem Überschuss an Kaliumhydroxid auftreten und wechselnde Ausbeuten und Verfärbungen des Produktes bewirken [2].

Telluro-3-cumaranon (III) wird mit Kaliumhexacyanoferrat(III) [8] in wässriger ethanolischer Kaliumhydroxidlösung in wenigen Minuten zu Telluro-indigo (IV) umgesetzt (Schema 1), während die Umsetzung ohne Oxidationsmittelzusatz [2] eine mehrtägige Reaktionszeit erfordert.

Die Schmelzpunkte und spektroskopischen Daten von II, III und IV stimmen mit den Literaturwerten, soweit diese bekannt, überein (s. Exp. Teil).

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät Büchi SMP 20 oder Kupferblock; unkorrigiert. IR-Spektren: Beckman IR 9. Massenspektren: Varian MAT 44 S oder MAT 311 A; Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300  $\mu$ A bzw. 1 mA für Massenfeybestimmungen (Auflösungsvermögen 10<sup>4</sup> bei 10% Tal-Definition), Temperatur

der Ionenquelle ca. 220°C, direkte Probenzufuhr, die Verdampfungstemperaturen sind jeweils in Klammern angegeben und die *m/e*-Werte auf <sup>79</sup>Br und <sup>130</sup>Te bezogen. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian HA 100 oder XL 100; CDCl<sub>3</sub>, TMS als innerer Standard.

#### Arbeitsvorschriften zur Herstellung von II, III und IV

**2-Bromtelluro-acetophenon (II).** 24.4 g (0.07 mol) 2-(2-Butyltellurophenyl)-2-methyl-1,3-dioxolan [6] werden mit 80 ml Bromwasserstoffsäure (48%ig) in 150 ml Eisessig 7 h am Rückfluss erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man gibt auf Eiswasser, extrahiert mit Chloroform, wäscht mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und dampft das Lösungsmittel am Rotavapor im Wasserstrahlpumpenvak. ab. Ausb.: 17.5 g (77%) II, Schmp. 113°C (rote Nadeln aus Methanol) (Lit. [5]: Schmp. 115°C). IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu(\text{CO})$  1580 cm<sup>-1</sup>. MS (50°C): *m/e* 328 (*M*<sup>+</sup>, 20%), 249 (*M* - Br, 100%), 234 (*M* - Br - CH<sub>3</sub>, 9%), 206 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Te, 29%), 104 (C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O, 54%), 76 (86%) (Lit. [5]: Molpeak und *M* - Br). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  2.79 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>-CO), 7.4-7.8 (m, 2 H, Ar-H), 8.20 (dd, *J*  $\approx$  8 und 2 Hz, 1 H, Ar-H), 8.51 (dd, *J*  $\approx$  8 und 2 Hz, 1 H, Ar-H).

**Telluro-3-cumaranon (III).** 9.1 g (0.028 mol) 2-Bromotelluro-acetophenon (II) werden mit 9 g Kaliumacetat (wasserfrei) in 175 ml abs. Ethanol 2 h bei 70-75°C gerührt. Man gibt dann auf 200 ml Wasser, nimmt in Ether auf und dampft das Lösungsmittel nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> im Wasserstrahlpumpenvak. ab. Ausb.: 3.6 g (53%) III, Schmp. 108°C und Misch<sup>+</sup>-Schmp. farblose Nadeln aus Cyclohexan) (Lit. [2]: Schmp. 107°C). Die IR-, MS- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den bekannten Werten [2] überein.

**Telluroindigo (IV).** 2.46 g (0.01 mol) Telluro-3-cumaranon (III) werden in 150 ml Ethanol gelöst und mit einer Lösung von 8.7 g (0.03 mol) Kaliumhexacyanogerrat(III) und 2 g Kaliumhydroxid in 90 ml Wasser versetzt. Man erhitzt 30 Minuten am Rückfluss, versetzt mit 150 ml Wasser, saugt ab und kristallisiert den Rückstand aus Dimethylformamid um. Ausb.: 1.78 g (73%) IV, Schmp. >350°C (dunkelblaue Kristalle) (Lit. [2]: Schmp. >350°C). IR (KBr):  $\nu(\text{CO})$  bzw.  $\nu(\text{Aromat})$  1600 cm<sup>-1</sup> und 1570 cm<sup>-1</sup>. MS (235°C): *m/e* 492 (*M*<sup>+</sup>, 21%), 334 (*M* - CO-Te, 31%), 306 (*M* - 2 CO - Te, 20%), 232 (*M* - 2 Te, 56%), 204 (*M* - CO - 2 Te, 77%), 176 (*M* - 2 CO - 2 Te, 100%) (Lit. [2]: *M* 492 bezogen auf <sup>130</sup>Te). Molmasse (C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub><sup>130</sup>Te) ber. = gef. 491.8649 (massenspektr.).

#### Dank

Der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin danken wir finanzielle Förderung.

#### Literatur

- 1 W. Lohner und K. Praefcke, *J. Organometal. Chem.*, 205 (1981) 167.
- 2 J.-M. Talbot, J.-L. Piette und M. Renson, *Bull. Soc. Chim. France*, (1976) 294.
- 3 W. Lohner und K. Praefcke, *J. Organometal. Chem.*, 194 (1980) 173.
- 4 R. Weber, J.-L. Piette und M. Renson, *J. Heterocycl. Chem.*, 15 (1978) 865.
- 5 J.-L. Piette, R. Lysy und M. Renson, *Bull. Soc. Chim. France*, (1972) 3559.
- 6 J.-L. Piette und M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 80 (1971) 669.
- 7 F. Bohlmann und E. Vorwerk, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1074.
- 8 L. Fitjer und W. Lüttke, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 919.

\* Wir danken Herrn Dr. J. Martens, Degussa Wolfgang, D-6450 Hanau 1, für eine Vergleichsprobe vom September 1978.