

ORGANISCHE TELLURVERBINDUNGEN

XVI *. DI-2-TELLURIENYLKETON

W. LOHNER und K. PRAEFCKE *

Institut für Organische Chemie, C 3, der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)

(Eingegangen den 29. September 1980)

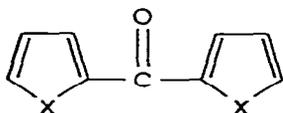
Summary

The first preparation of the title compound is described. Their spectroscopic data including the directly determined ^{125}Te NMR resonance are presented and discussed.

Zusammenfassung

Die erste Darstellung der Titelverbindung wird beschrieben. Ihre spektroskopischen Daten einschliesslich der direkt bestimmten ^{125}Te -NMR-Resonanz werden mitgeteilt und diskutiert.

Während in der Reihe der homologen Di-heteroarylketone von Typ I Di-2-furylketon (Ia, X = O) [2], Di-2-thienylketon (Ib, X = S) [3] und Di-2-selenienylketon (Ic, X = Se) [4] schon seit längerer Zeit bekannt sind, ist die entsprechende Tellurverbindung Id (X = Te) in der Literatur bisher nicht beschrieben.



(Ia: X = O ;

Ib: X = S ;

Ic: X = Se ;

Id: X = Te)

Wir konnten nun erstmals Di-2-tellurienylketon (Id, X = Te) darstellen. Ausgehend von dem inzwischen leicht zugänglichen [5] Tellurophen wird durch

* XV. Mitteil. s. Lit. 1. Gleichzeitig XXI. Mitteil. über Spektroskopische Untersuchungen (XX. Mitteil. s. Lit. 1).

dessen Lithiierung mit Butyllithium und anschliessende Umsetzung mit gasförmigem Kohlendioxid neben Tellurophen-2-carbonsäure [6] das Keton Id in 6% Ausbeute (ohne Optimierung der Reaktionsbedingungen bezüglich der Bildung von Id) erhalten.

Die Struktur dieses neuen Tellurophenderivates Id ist neben korrekter C,H-Elementaranalyse und Molmassenfeinbestimmung gesichert durch die IR-, MS-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten. Zusätzlich belegt die direkt bestimmte ^{125}Te -NMR-Resonanz und die daraus ermittelten Tellur-Wasserstoff-Kopplungen die Struktur von Id.

Die Schmelzpunkte und die Carbonylfrequenzen [$\nu(\text{CO})$] der IR-Spektren sind für die homologen Ketone von Typ I in Tabelle 1 zusammengestellt.

Während die Carbonylfrequenzen der Verbindungen Ia, Ib und Ic in dieser Reihenfolge um jeweils $\sim 15\text{ cm}^{-1}$ abnehmen, was auf eine zunehmende Konjugation des heteroaromatischen Fünfringsystems mit der Carbonylgruppe zurückgeführt wird [7], ist von Ic zu Id keine weitere Abnahme zu verzeichnen, d.h. für die Selen- und Tellurverbindungen Ic und Id ist die maximale Konjugation des aromatischen Ringsystems mit der Carbonylgruppe erreicht.

Im Massenspektrum von Id werden neben dem Molpeak die Fragmente der α -Spaltung und der CO- sowie Tellur-Eliminierung beobachtet.

Die Protonen im ^1H -NMR-Spektrum von Id werden wie die Ringprotonen des Tellurienyl-methylketons [8] zugeordnet (s. Exp. Teil). Die nahezu identischen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von Id mit dieser Vergleichsverbindung belegen das Vorliegen eines 2-Carbonyl-substituierten Tellurphensystems. Des weiteren stehen die ^{13}C -NMR-Werte von Id im Einklang mit bekannten ^{13}C -NMR-Untersuchungsergebnissen [8] anderer Tellurophen-Carbonylverbindungen.

Die ^{125}Te -NMR-Resonanz der Verbindung Id ist direkt bestimmt und auf Bis-(4-methylphenyl)-ditellurid [9] ($\delta(^{125}\text{Te}) = 0\text{ ppm}$) bezogen. Die chemische Verschiebung der beiden äquivalenten Telluratome beträgt 454 ppm (s. Exp. Teil) und liegt somit bei relativ niedrigem Feld.

Bezüglich dieser Resonanzlage zeigen auch Telluroester [10] und ein Arylalkyltellurdibromid [1] vergleichbare Tieffeldverschiebungen, wie kürzlich von uns mitgeteilt worden ist [1,10].

Aus dem in Fig. 1 für Id gezeigten nicht entkoppelten ^{125}Te -NMR-Spektrum können die Tellur-Wasserstoff-Kopplungskonstanten wie folgt bestimmt werden: $J(\text{Te}-\text{H}(3)) = J(\text{Te}-\text{H}(4)) = 12\text{ Hz}$, $J(\text{Te}-\text{H}(5)) = 92\text{ Hz}$.

Diese Kopplungskonstanten stimmen gut mit den bekannten Werten [8,11]

TABELLE 1

SCHMELZPUNKTE UND CARBONYLFREQUENZEN DER HOMOLOGEN DI-HETEROARYL-KETONE Ia BIS Id

	X	Schmp. ($^{\circ}\text{C}$)	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})
Ia	O	33–34 [2]	1632 [7]
Ib	S	98 [3]	1615 [4,7]
Ic	Se	112 [4]	1600 [4]
Id	Te	76 ^a	1600 ^a

^a S. Exp. Teil.

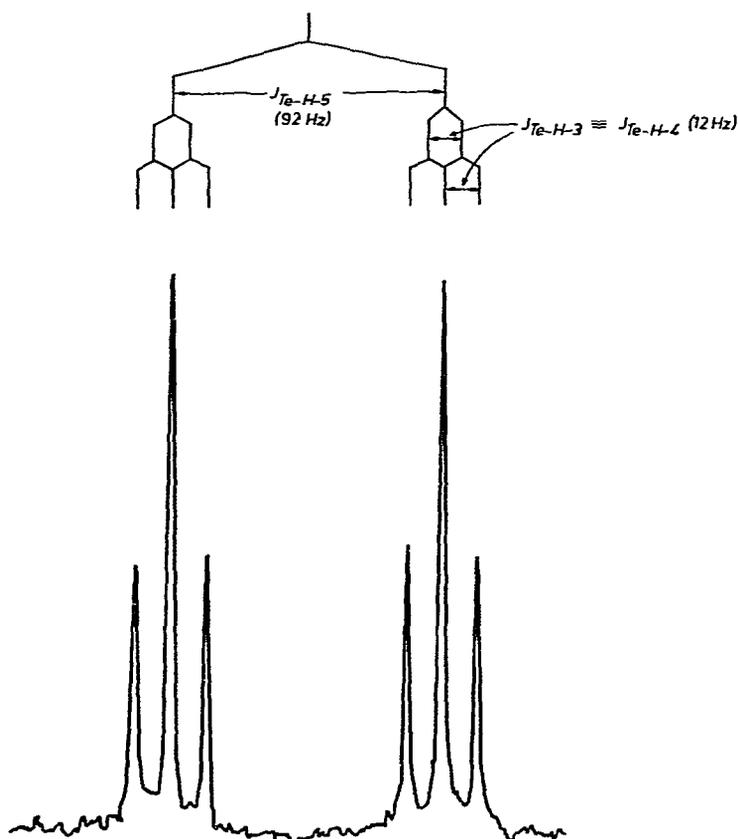


Fig. 1. Direkt bestimmtes, nicht entkoppeltes ^{125}Te -NMR-Spektrum von Id. $\nu(^{125}\text{Te}) = 14\,337.7$ Hz, $\delta(^{125}\text{Te}) = 454.0$ ppm.

für andere 2-substituierte Tellurophene überein, die ebenfalls neben einer grossen Te—H(5)-Kopplung (91.7 bis 97.6 Hz) kleinere Te—H(3)- und Te—H(4)-Kopplungen (9.5 bis 16.7 Hz) ergeben. Letztere sind in vorliegendem Beispiel identisch und spalten daher die Doublettsignale in zwei Triplets.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkt: Gerät Büchi SMP 20; unkorrigiert. IR-Spektrum: Beckman IR 9. Massenspektren: Varian MAT 44 S oder MAT 311 A; Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom $300\ \mu\text{A}$ bzw. 1 mA für die Massenfeybestimmung (Auflösungsvermögen 10^4 bei 10% Tal-Definition), Temperatur der Ionenquelle ca. 220°C , direkte Probenezufuhr, die Verdampfungstemperatur ist in Klammern angegeben. ^1H -NMR-Spektrum: Varian XL 100; CDCl_3 , TMS innerer Standard. ^{13}C -NMR-Spektrum: Varian CFT-20; CDCl_3 , TMS innerer Standard. ^{125}Te -NMR-Spektrum: Varian XL 100-15; CDCl_3 , 35 mg/50 μl in 5 mm Röhrrchen, direkt gemessen und ausgewertet wie in Lit. 10 angegeben, positive δ -Werte zu niederem Feld relativ zu Bis(4-methylphenyl)-ditellurid [9] ($\delta(^{125}\text{Te}) = 0$ ppm, absolute Frequenz: $\nu(^{125}\text{Te}) = 31.582\,2944$ MHz). Die C,H-Analyse verdanken wir Frau I. Bodammer in unserem Institut.

Di-2-tellurenylketon (Id)

5.5 g (30.6 mmol) Tellurophen [5] werden in 40 ml abs. Ether unter Feuchtigkeitsausschluss und schwachem Stickstoffstrom tropfenweise mit 25 ml (50 mmol) Butyllithium (2 M in Hexan) versetzt. Man rührt 1 h nach, leitet dann während 30 Minuten gasförmiges Kohlendioxid durch die Lösung, rührt weitere 2 h bei Raumtemperatur und gibt dann auf 60 ml Wasser. Aus der organischen Phase kristallisieren beim Abkühlen gelbe Kristalle. Ausb. 0.38 g (6%) Id. Schmp. 76° C (Ether). IR (CHCl₃): $\nu(\text{CO})$ 1600 cm⁻¹. MS (70° C): *m/e* 390 (¹³⁰Te-M⁺, 38%), 362 (¹³⁰Te-M - CO, 9%), 260 (¹³⁰Te-M - Te, 24%), 232 (¹³⁰Te-M - Te - CO, 15%), 209 (¹³⁰Te-M - C₄H₃Te durch α -Spaltung, 72%), 181 (C₄H₃¹³⁰Te, 18%), 102 (100%). ¹H-NMR: δ 8.03 (dd, *J* \approx 4 und 7 Hz, Tellurophen-H(4)), 8.50 (dd, *J* \approx 1 und 4 Hz, Tellurophen-H(3)), 9.40 (dd, *J* \approx 1 und 7 Hz, Tellurophen-H(5)); das Protonenverhältnis beträgt 1/1/1. ¹³C-NMR: δ 137.0, 138.9, 142.6, 149.3 (Ring-C), 187.3 (CO). ¹²⁵Te-NMR: δ 454.0 ppm (dt, *J* 92 und 12 Hz), $\nu(^{125}\text{Te})$ 14 337.7 Hz. Molmasse (C₉H₆O¹³⁰Te₂) gef. 389.8544 (massenspektr.). Analyse: Gef.: C, 28.32; H, 1.66. C₉H₆O₂Te₂ (385.3) ber.: C, 28.05; H, 1.57%.

Aus der wässrigen Phase können nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure 0.65 g (9%) Tellurophen-2-carbonsäure [6] isoliert werden. Schmp. 107° C (Ligroin) (Lit. [6]: Schmp. 110–111° C).

Dank

Herrn Lector Dr. H.J. Jakobsen danken wir für die Aufnahme des ¹²⁵Te-NMR-Spektrums sehr herzlich. Der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin danken wir für finanzielle Förderung.

Literatur

- 1 W. Lohner und K. Praefcke, *J. Organometal. Chem.*, **208** (1981) 39.
- 2 T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, **13** (1930) 356.
- 3 L. Gatterman, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, **18** (1885) 3013.
- 4 C. Maletas, B. Decroix, J. Morel und P. Pastour, *Bull. Soc. Chim. France*, (1974) 1575.
- 5 W. Lohner und K. Praefcke, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 3745.
- 6 F. Fringuelli und A. Taticchi, *J. Chem. Soc. Perkin 1*, **1** (1972) 199.
- 7 S. Fischella, V. Librando und E. Maccarone, *Spectrochim. Acta A*, **32** (1976) 501.
- 8 F. Fringuelli, S. Gronowitz, A.-B. Hörnfeldt, I. Johnson und A. Taticchi, *Acta Chem. Scand. B*, **28** (1974) 175.
- 9 W.S. Haller und K.J. Irgolic, *J. Organometal. Chem.*, **38** (1972) 97.
- 10 B. Kohne, W. Lohner, K. Praefcke, H.J. Jakobsen und B. Villadsen, *J. Organometal. Chem.*, **166** (1979) 373.
- 11 T. Drakenberg, F. Fringuelli, S. Gronowitz, A.-B. Hornfeldt, I. Johnson und A. Taticchi, *Chem. Script.*, **10** (1976) 139.