

И. Д. Садеков, А. А. Максименко, А. В. Захаров, Б. Б. Ривкин

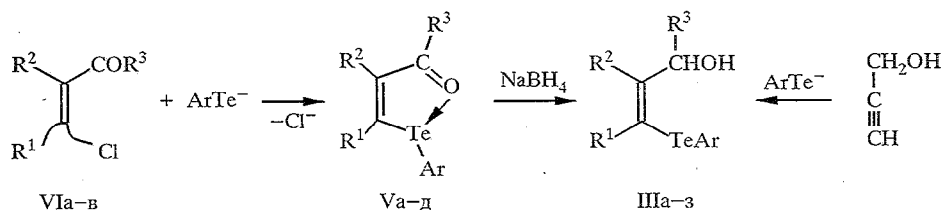
5Н-1,2-ОКСАТЕЛЛУРОЛЫ И ИХ БЕНЗОАНАЛОГИ: СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ

Окислением 3-арилтеллурупропен-2-олов-1 и дегидрогалогенированием 2-бутилдигалогентеллуробензиловых спиртов осуществлен синтез тетракоординированных производных гетероциклических систем: 2-галоген-2-арил-5Н-1,2-оксателлузолов и 1-галоген-1-бутил-3Н-бенз-2,1-оксателлузолов. Атомы галогенов в этих соединениях легко обмениваются в реакциях нуклеофильного замещения. Взаимодействие бензоксателлузолов с бромом сопровождается разрывом связей О—Те и приводит, в зависимости от природы заместителя в положении 3 гетерокольца, к 2-(бутилдибромтеллуру)бензальдегиду или 2-(бутилдибромтеллуру)бензофенону.

В отличие от своих серных и селеновых аналогов, пятичленные гетероциклы теллура с гетероатомами в положениях 1,2 [1, 2] изучены в гораздо меньшей степени. Из теллур-кислородсодержащих систем подобного типа достаточно хорошо исследованы только мезоионные галогениды 1,2-оксателлурия, полученные Детти [3, 4] путем термической или каталитической (под действием $AlCl_3$) перегруппировки β -арилтеллурупропеноилхлоридов.

В данной статье обсуждаются методы синтеза и некоторые реакции тетракоординированных производных новых гетероциклических систем: 5Н-1,2-оксателлузола (I) и 3Н-бенз-2,1-оксателлузола (II) (предварительные сообщения о синтезе этих гетероциклов см. [5, 6]).

В качестве предшественников указанных выше гетероциклов были использованы 3-(арилтеллуру)пропен-2-олы-1 (III) и 2-(бутилтеллуру)бензиловые спирты (IV). Синтез соединений III был осуществлен двумя независимыми методами: нуклеофильным присоединением арилтеллурилат-анионов по тройной связи пропаргилового спирта (ранее [7, 8] эта реакция была изучена только с фенилтеллурилат-анионом) и восстановлением β -арилтеллурозамещенных α,β -ненасыщенных альдегидов и кетонов (V). Синтез последних соединений мог быть осуществлен реакциями нуклеофильного присоединения арилтеллурилат-анионов к α -ацетиленовым альдегидам или кетонам в соответствии с данными работ [9, 10]. Однако этот метод обладает определенными недостатками, а именно: заместителем при α -углеродном атоме может быть только водород. Поэтому для синтеза соединений V нами были использованы не изученные прежде реакции нуклеофильного замещения атомов хлора в легкодоступных β -хлор-



IIIa—в, Va—в Ar = C₆H₅; а R¹ = C₆H₅, R² = R³ = H; б R¹ + R² = (CH₂)₄, R³ = H; в R¹ = R² = H, R³ = C₆H₅; IIIг,д, Vг,д Ar = 4-C₂H₅OC₆H₄, г R¹ = C₆H₅, R² = R³ = H; д R¹ + R² = (CH₂)₄, R³ = H; IIIе—з R¹ = R² = R³ = H; е Ar = C₆H₅; ж Ar = 4-CH₃OC₆H₄; з Ar = 4-C₂H₅OC₆H₄; VIa,б R³ = H; а R¹ = C₆H₅, R² = H; б R¹ + R² = (CH₂)₄; в R¹ = R² = H, R³ = C₆H₅

винилальдегидах и -кетонах (VI) арилтеллуrolят-анионами. Реакции осуществлялись путем обработки последними соединений VI в ТГФ при пониженных температурах. Генерирование теллуrolят-анионов проводилось или взаимодействием фениллития с порошкообразным теллуром, или восстановлением ди(4-этоксифенил)дителлурида литием в присутствии каталитических количеств нафталина. Оба способа получения теллуrolфенолатов лития дают сопоставимые результаты и позволяют синтезировать соединения V с выходами 37...57%.

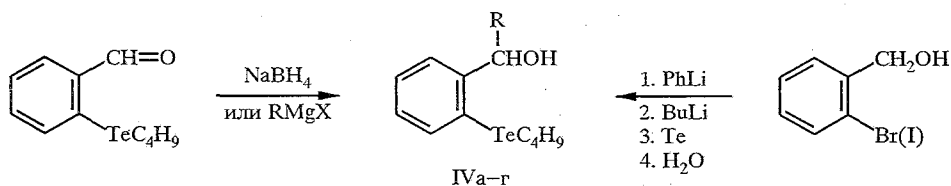
Состав и строение соединений V подтверждены данными элементного анализа, спектрами ПМР и некоторыми химическими превращениями (восстановление в спирты III).

Помимо циклогексеновых производных Vб,д, имеющих заведомо *цис*-конфигурацию, однозначный вывод о подобном строении можно сделать и для 1-фенил-3-(фенилтеллуrol)пропена-1 (Vв). В спектре ПМР этого соединения КССВ oleфиновых протонов составляют 8,79 Гц и находятся, таким образом, в пределах, обычно наблюдаемых для *цис*-oleфинов (6...12 Гц) [11]. Учитывая, что *sp*²-гибридизованные атомы кислорода и азота в *о*-положениях ароматических колец или положениях 2 oleфиновых систем образуют с атомами теллура сильные внутримолекулярные координационные связи O(N) → Te, стабилизирующие молекулы теллуrolорганических соединений [3, 12, 13], можно предположить, что в растворах и кристаллическом состоянии для всех соединений V предпочтительна конформация, указанная на схеме. Впрочем, этот вывод следует, очевидно, подтвердить, используя метод дипольных моментов и рентгеноструктурный анализ.

Как и другие альдегиды и кетоны, соединения V гладко восстанавливаются в спирты IIIа—д боргидридом натрия.

Спирты IIIе—з были получены с выходами, превышающими 45%, реакциями нуклеофильного присоединения арилтеллуrolят-анионов к пропаргилловому спирту, причем генерирование теллуrolят-анионов осуществлялось восстановлением соответствующих диарилдителлуридов боргидридом натрия в этаноле или изопропаноле [5]. Как и присоединение теллуrolят-анионов к ацетиленам RC≡CH [7, 8, 14, 15], в том числе фенилтеллуrolят-аниона к пропаргилловому спирту [7, 8, 14], реакция протекает регио- и стереоспецифично и приводит к *Z*-изомерам III.

Получение 2-бутилтеллуrolбензиловых спиртов IV было осуществлено восстановлением 2-бутилтеллуrolбензальдегида боргидридом натрия или взаимодействием его с реактивами Гриньяра (выходы 70...90%). Альтернативный метод синтеза 2-бутилтеллуrolбензилового спирта IVа — реакция 2-бром(йод)бензилового спирта с 2 эквивалентами бутиллития с последующей обработкой реакционной смеси порошкообразным теллуром и гидролизом — позволил получить спирт IVа с выходами 55...59% [6]. Однако более удобным с препаративной точки зрения оказался модифицированный вариант проведения этой реакции, в которой органолитиевые соединения получали не заранее, а непосредственно в реакционной колбе. Суть его заключается в том, что суспензия требуемого количества лития в эфире обрабатывалась вначале бромбензолом



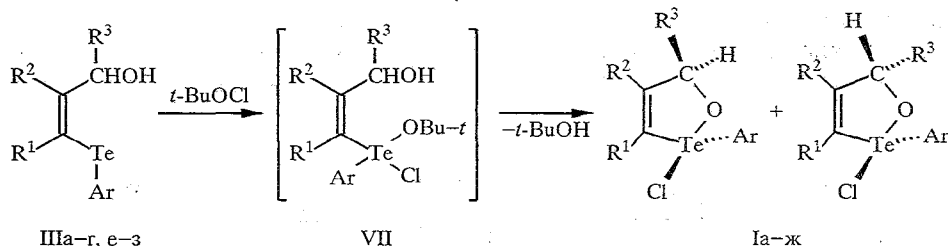
IV а R = H, б R = C₆H₅, в R = 4-CH₃C₆H₄, г R = CH₃

Характеристики оксателлуридов Ia—и

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Спектр ПМР, м. д., КССВ (J), Гц	Выход, %
Ia	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClOTe}$	115	—	79
Iб	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ClOTe}$	118,5	2,13 (8H, м, 4CH_2), 4,90 (2H, д. д, $J = 17,0$, 3-H), 7,63 (5H, м, C_6H_5)	82
Iв	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClOTe}$	126	6,02 и 6,26 (1H, с, с, 3α или β -H), 7,45 (12H, м, $2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}=\text{CH}$)	78
Iг	$\text{C}_9\text{H}_9\text{ClOTe}$	128	5,27 (2H, д. д, $J = 17,8$, CH_2), 7,54 (7H, м, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}=\text{CH}$)	44
Ид	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClO}_2\text{Te}$	130,5	1,40 (3H, т, CH_3), 4,05 (2H, к, OCH_2), 5,18 (2H, д. д, $J = 18,0$, 3-H), 7,44 (10H, м, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4 + 4\text{-H}$)	75
Ie	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClO}_2\text{Te}$	115	1,40 (3H, т, CH_3), 4,04 (2H, к, OCH_2), 5,18 (2H, д. д, $J = 18,1$, 3-H), 6,96 (2H, д, $3'-,5'-\text{H}$), 7,32 (2H, м, $\text{CH}=\text{CH}$), 8,12 (2H, д, $2'-, 6'-\text{H}$)	45
Iж	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}_2\text{Te}$	118	3,81 (3H, с, OCH_3), 5,17 (2H, д. д, $J = 18,1$, 3-H), 6,97 (2H, д, $3'-,5'-\text{H}$), 7,30 (2H, м, $\text{CH}=\text{CH}$), 7,82 (2H, д, $2'-,6'-\text{H}$)	47
Iз	$\text{C}_9\text{H}_9\text{IOTe}$	120	5,15 (2H, д. д, $J = 18,0$, CH_2), 7,59 (7H, м, $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}=\text{CH}$)	82
Ии	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{IO}_2\text{Te}$	104	1,40 (3H, т, CH_3), 4,03 (2H, к, OCH_2), 5,25 (2H, д. д, $J = 18,5$, 3-H), 7,37 (6H, м, $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{CH}=\text{CH}$)	84

(образующийся при этом фениллитий превращал добавляемый в реакционную смесь бромбензиловый спирт в его литиевое производное), далее бромистым бутилом, который, реагируя с литием, переходил в бутиллитий, осуществлявший литирование 2-бромбензилата лития и, наконец, теллуrom. При этом не только упрощается методика получения спирта IVa, но и возрастает его выход (82...85%).

Превращение спиртов III, IV в гетероциклы I, II было проведено двумя различными методами. Первый из них, использованный в основном для синтеза 5H-1,2-оксателлуридов I [5], заключается в окислении спиртов III *трет*-бутилгипохлоритом. Реакция протекает, вероятно, через промежуточное образование σ -теллуранов (VII), которые, элиминируя молекулу *трет*-бутанола, превращаются в гетероциклы I с выходами 44...82% (таблица 1).



Ia—г $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$, а $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; б $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$, $\text{R}^3 = \text{H}$; в $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{C}_6\text{H}_5$;
г $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; д, е $\text{Ar} = 4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4$, д $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$; е $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$;
ж $\text{Ar} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$

Таблица 2

Характеристики 2-(бутилдигалогентеллурубензиловых спиртов VIIIб—н

Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}, ^\circ C$	Спектр ПМР, м. д.	Выход, %
VIIIб	$C_{11}H_{16}Br_2OTe$	94...96	2,37 (9H, м, C_4H_9), 3,15 (1H, с, OH), 5,04 (2H, с, CH_2), 7,55 (4H, м, C_6H_4)	83
VIIIв	$C_{11}H_{16}I_2OTe$	108...110	2,19 (9H, м, C_4H_9), 2,67 (1H, с, OH), 4,91 (2H, с, CH_2), 7,42 (4H, м, C_6H_4)	60
VIIIд	$C_{17}H_{20}Cl_2OTe$	137...139	2,48 (9H, м, C_4H_9), 3,45 (1H, с, OH), 6,42 (1H, с, CH), 7,68 (9H, м, $C_6H_5 + C_6H_4$)	64
VIIIе	$C_{17}H_{20}Br_2OTe$	143...145	2,40 (9H, м, C_4H_9), 3,39 (1H, с, OH), 6,37 (1H, с, CH), 7,48 (9H, м, $C_6H_5 + C_6H_4$)	77
VIIIж	$C_{17}H_{20}I_2OTe$	119...122	2,26 (9H, м, C_4H_9), 3,28 (1H, с, OH), 6,21 (1H, с, CH), 7,38 (9H, м, $C_6H_5 + C_6H_4$)	66
VIIIз	$C_{18}H_{22}Cl_2OTe$	128...129	—	63
VIIIи	$C_{18}H_{22}Br_2OTe$	135...137	—	86
VIIIк	$C_{18}H_{22}I_2OTe$	118...119	—	54
VIIIл	$C_{12}H_{18}Cl_2OTe$	92...94	2,45 (9H, м, C_4H_9), 1,75 (3H, д, CH_3), 3,50 (1H, с, OH), 5,46 (1H, к, CH), 7,68 (4H, м, C_6H_4)	65
VIIIм	$C_{12}H_{18}Br_2OTe$	102...105	2,35 (9H, м, C_4H_9), 1,66 (3H, д, CH_3), 3,13 (1H, с, OH), 5,38 (1H, к, CH), 7,63 (4H, м, C_6H_4)	72
VIIIн	$C_{12}H_{18}I_2OTe$	112...115	2,18 (9H, м, C_4H_9), 1,50 (3H, д, CH_3), 3,05 (1H, с, OH), 5,20 (1H, к, CH), 7,50 (4H, м, C_6H_4)	70

Следует отметить, что в реакции вводились не аналитически чистые спирты III, а растворы этих соединений в хлороформе, полученные после обработки реакционных смесей при их синтезе.

Оксателлуры I представляют собой бесцветные, не имеющие запаха кристаллические соединения, довольно хорошо растворимые в полярных органических растворителях.

Синтез бензоксателлуринов II осуществлялся путем дегидрогалогенирования 2-бутилдигалогентеллурубензиловых спиртов (VIII) [6] (таблица 2), которые получались с высокими выходами окислением спиртов IV галогенами (Cl_2 , Br_2 , I_2). На примере спиртов VIII с $R = H$ было показано, что условия дегалогенирования определяются природой галогенов при атоме теллура. Действительно, 2-бутилдифтортеллурубензиловый спирт (VIIIг), полученный обработкой 2-бутилдибромтеллурубензилового спирта (VIIIб) фторидом серебра в ацетоне, самопроизвольно циклизовался в 1-бутил-1-фтор-3Н-бензоксателлурил-2,1 (IIг) с выходом 87%. 2-Бутилдихлортеллурубензиловый спирт (VIIIа) переходил в 1-бутил-1-хлор-3Н-бензоксателлурил-2,1 (IIа) или при пропускании его хлороформенного раствора через колонку с оксидом алюминия, или при обработке эквимольным количеством триэтиламина. В то же время циклизация дибромидов VIIIб,е,и,м и диодидов VIIIв,ж,к,н осуществлялась только под действием триэтиламина. Применение для циклизации других оснований приводило к меньшим выходам. Следует отметить, что препаративно удобно осуществлять последние две стадии в одной колбе, т. е. после окисления спиртов IV галогенами не выделять образующиеся σ -теллураны VIII, а сразу обрабатывать их растворы требуемым количеством триэтиламина. Применение подобного рода методики практически не сказывается на

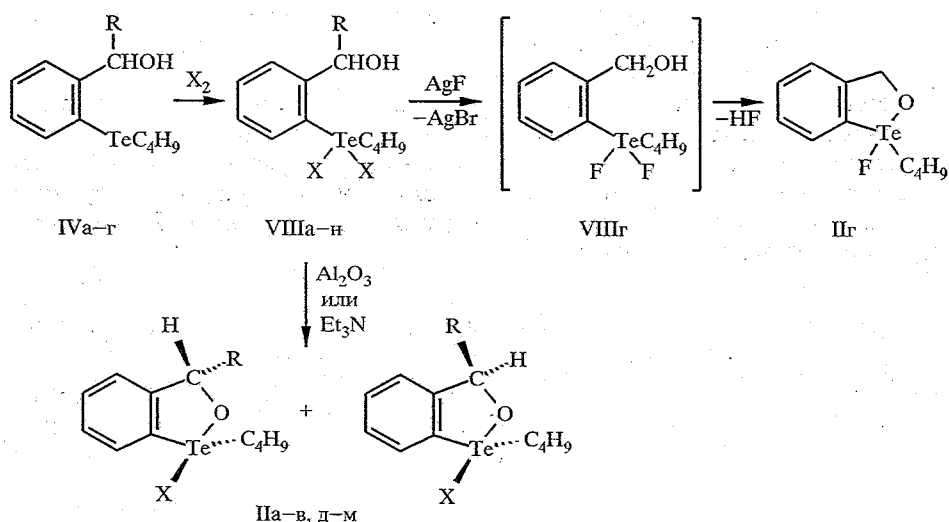
выходах гетероциклов II (таблица 3). Окса- и бензоксателлуры, содержащие заместители в положениях 3 гетероколец, получались в виде смеси двух изомеров, на что указывают данные спектров ПМР этих соединений. Так, сигналы метиновых протонов 2-хлор-2,5-дифенил-1,2-оксателлуры и 2-бутил-2-бром-5-фенилбенз-2,1-оксателлуры проявляются в виде двух синглетов при 6,02, 6,26 и 6,28, 6,57 м. д. соответственно. Спектр же ПМР 2-бутил-2-бром-5-метилбенз-1,2-оксателлуры содержит два квартета, отвечающих метиновому протону, при 5,48 и 5,75 м. д. с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 1. Отметим, что содержание одного из изомеров возрастает с повышением молекулярной массы галогенов. Так, для 3-(4-метилфенил)производных бензоксателлуры в ряду Cl, Br, I соотношение изомеров составляет 1 : 2, 1 : 2,5 и 1 : 3 соответственно.

2,1-Бензоксателлуры, за исключением фторного производного Пг, представляющего собой бесцветное масло, являются твердыми кристалличес-

Таблица 3

Характеристики бензоксателлурылов Па—п

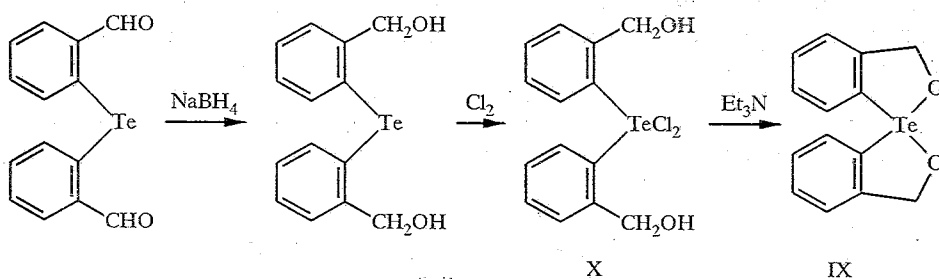
Соединение	Брутто-формула	$T_{пл}$, °C	Спектр ПМР, м. д., КССВ (J), Гц	Выход, %
Па	$C_{11}H_{15}ClOTe$	114...115	1,79 (9H, м, C_4H_9), 5,32 (2H, д. д, $J = 15,3$, 3-Н), 7,68 (4H, м, C_6H_4)	89
Пб	$C_{11}H_{15}BrOTe$	113...114	1,96 (9H, м, C_4H_9), 5,41 (2H, д. д, $J = 15,1$, 3-Н), 7,80 (4H, м, C_6H_4)	78
Пв	$C_{11}H_{15}IOTe$	110...112	2,19 (9H, м, C_4H_9), 5,37 (2H, д. д, $J = 15,1$, 3-Н), 7,72 (4H, м, C_6H_4)	75
Пг	$C_{11}H_{15}FOTe$	Масло	1,83 (9H, м, C_4H_9), 5,46 (2H, д. д, $J = 15,2$, 3-Н), 7,80 (4H, м, C_6H_4)	87
Пд	$C_{17}H_{19}ClOTe$	127...128	2,27 (9H, м, C_4H_9), 6,40 и 6,71 (1H, с, с, 3 α или β -Н), 7,91 (9H, м, $C_6H_5 + C_6H_4$)	70
Пе	$C_{17}H_{19}BrOTe$	138...139	2,11 (9H, м, C_4H_9), 6,28 и 6,57 (1H, с, с, 3 α или β -Н), 7,75 (9H, м, $C_6H_5 + C_6H_4$)	82
Пж	$C_{17}H_{19}IOTe$	140...142	1,99 (9H, м, C_4H_9), 6,17 и 6,42 (1H, с, с, 3 α или β -Н), 7,00 (9H, м, $C_6H_5 + C_6H_4$)	76
Пз	$C_{18}H_{21}ClOTe$	140...141	2,22 (9H, м, C_4H_9), 2,42 (3H, с, 4-CH ₃), 6,38 и 6,78 (1H, с, с, 3 α или β -Н), 7,87 (8H, м, 2 C_6H_4)	79
Пи	$C_{18}H_{21}BrOTe$	138...140	2,05 (9H, м, C_4H_9), 2,33 (3H, с, 4-CH ₃), 6,29 и 6,70 (1H, с, с, 3 α или β -Н), 7,78 (8H, м, 2 C_6H_4)	84
Пк	$C_{18}H_{21}IOTe$	100...102	1,98 (9H, м, C_4H_9), 2,26 (3H, с, 4-CH ₃), 6,10 и 6,65 (1H, е, с, 3 α или β -Н), 7,60 (8H, м, 2 C_6H_4)	62
Пл	$C_{12}H_{17}ClOTe$	124...125	2,12 (9H, м, C_4H_9), 1,52 (3H, д, CH ₃), 5,64 и 5,92 (1H, с, с, 3 α или β -Н), 7,97 (4H, м, C_6H_4)	81
Пм	$C_{12}H_{17}BrOTe$	116...118	2,01 (9H, м, C_4H_9), 1,47 (3H, д, CH ₃), 5,48 и 5,75 (1H, с, с, 3 α или β -Н), 7,84 (4H, м, C_6H_4)	85
Пн	$C_{12}H_{17}IOTe$	120...121	—	62
По	$C_{13}H_3O_3Te$	68...71	1,78 (9H, м, C_4H_9), 2,01 (3H, с, CH ₃), 5,40 (2H, д. д, $J = 15,1$, 3-Н), 7,53 (4H, м, C_6H_4)	50...95
Пп	$C_{22}H_{30}O_3Te_2$	89...91	1,92 (9H, м, C_4H_9), 5,40 (2H, д. д, $J = 15,2$, 3-Н), 7,65 (4H, м, C_6H_4)	32



II, VIIa—в R = H; а X = Cl; б X = Br; в X = I; д—ж R = C₆H₅; д X = Cl; е X = Br; ж X = I;
з—к R = 4-CH₃C₆H₄, з X = Cl; и X = Br; к X = I; л—н R = CH₃; л X = Cl; м X = Br; н X = I

кими соединениями. Они плохо растворимы в неполярных органических растворителях, но довольно хорошо — в полярных. Все соединения, независимо от природы галогенов и заместителей в положении 3, бесцветны, но йодиды желтеют при хранении на свету.

Методология, развитая для получения бензоксателлуридов, была использована нами ранее [16] для синтеза 1,1'-спиро[3H-2,1-бензоксателлурида] (IX). Обработка бис(2-гидроксиметилфенил)теллурдихлорида (X), схема получения которого из бис(2-формилфенил)теллурида представлена ниже, двумя эквивалентами триэтиламина в бензоле приводила к спирани IX с почти количественным выходом.

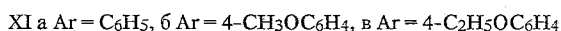
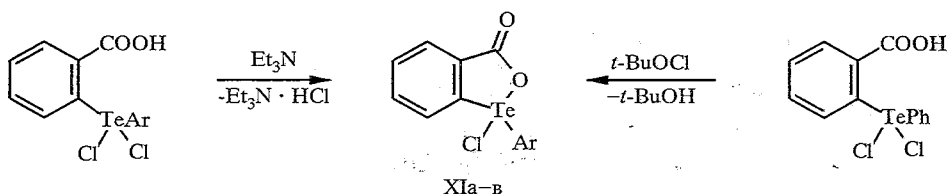


В работе [17] был предложен другой подход к синтезу 3-замещенных спиранов IX (3,3,3',3'-тетраметил- и 3,3,3',3'-тетра(трифторметил)-1,1'-спиро[3H-2,1-бензоксателлурида]), основанный на взаимодействии O-магнийгалогенпроизводных соответствующих 2-(2-галогенмагнийфенил)пропанолов с 0,5 экв TeCl₄. Однако выходы спиранов по этому методу гораздо ниже и составляют 20...61%.

Метиленовые протоны в спектрах ПМР спирана IX при комнатной температуре проявлялись, в отличие от подобного по строению сульфурана [18], в виде синглета при 5,28 в дейтерохлороформе и 5,34 м. д. в нитробензоле. Эти данные в соответствии с результатами квантовохимиче-

ских расчетов [19] указывают на более низкий активационный барьер политопной перегруппировки бисфеноидальных теллуранов по сравнению с аналогичными производными серы и селена.

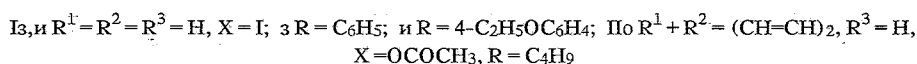
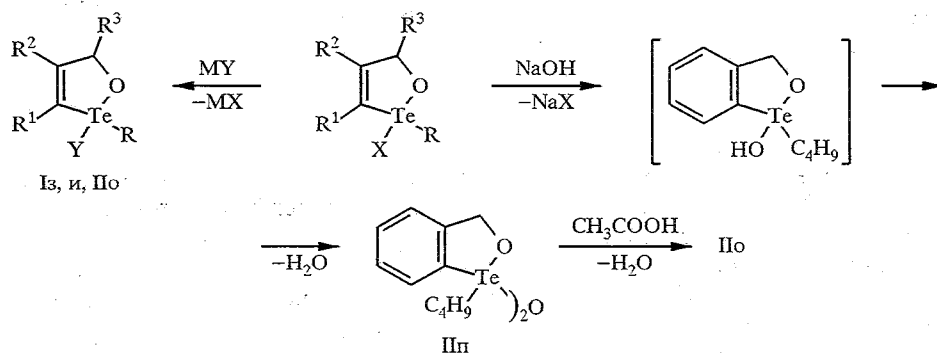
Методы, предложенные для синтеза окса- и бензоксателлуранов, были использованы также для получения функционально замещенных производных последних. Так, 1-арил-1-хлорбенз-2,1-оксателлуран-3-оны (XI) были синтезированы с выходами 75...92% окислением 2-карбоксидифенилтеллурида *трет*-бутилгипохлоритом и дегидрохлорированием 2-(фенилди-хлортеллурано)бензойной кислоты.



Образование соединений XI подтверждается исчезновением широкой полосы ν_{OH} в области 3280...3290, присутствующей в исходных кислотах, и смещением ν_{C=O} с 1605...1610 до 1660...1670 см⁻¹.

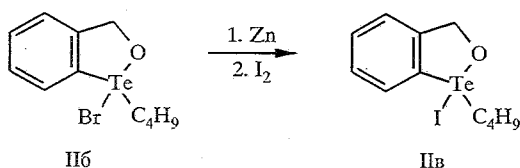
Характерной особенностью гетероциклов II является их высокая термическая стабильность. В отличие от формально родственных им арилалкилтеллуридагалогенидов Ar(Alk)TeHal₂, сравнительно легко отщепляющих AlkHal при нагревании [20] или под действием пиридина [21], гетероциклы II не элиминировали молекулы C₄H₉X в указанных выше условиях.

Как и следовало ожидать, атомы галогенов в окса- и бензоксателлуранолах весьма подвижны и легко обмениваются на другие анионы. Так, при обработке 2-арил-2-хлор-1,2-оксателлуранов (Ie, ж) йодидом калия в ацетоне с высокими выходами были получены 2-арил-2-йод-1,2-оксателлураны (Iз, и), а при взаимодействии гетероцикла IIб с ацетатом серебра — 1-бутил-1-ацетоксибенз-2,1-оксателлуран (IIо). Реакция соединения IIб со спиртовым раствором NaOH (или с метилатом натрия с последующей обработкой реакционной смеси водой) вместо ожидаемого 1-бутил-1-гидроксибенз-2,1-оксателлурана привела к продукту дегидратации последнего — бис(1-бутилбенз-2,1-оксателлуранил-1)оксиду (IIп). Сравнительно низкий выход этого соединения (32%) обусловлен, вероятно, тем, что наряду с реакцией обмена протекает расщепление гетероциклического фрагмента молекулы. Наличие в гетероцикле IIп мостика Te—O—Te подтверждается

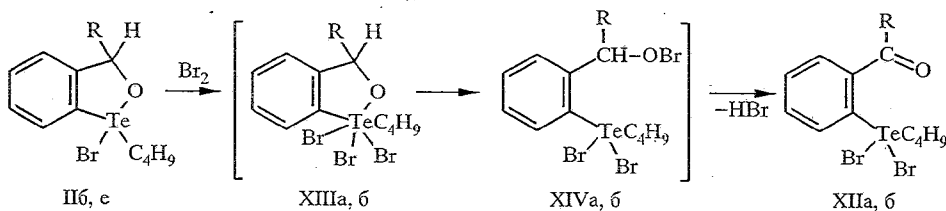


образованием 1-ацетоксипроизводного IIo при обработке оксида уксусной кислотой.

Переход от одних галогенидов II к другим был осуществлен также путем восстановления первых цинком с последующей обработкой реакционной смеси 0,5 моль соответствующего галогена. Так, при действии на раствор 1-бутил-1-бромбенз-2,1-оксателлуrola в метаноле цинком последний растворялся практически полностью, а бесцветный вначале раствор приобретал зеленовато-желтую окраску. Замена метанола на хлороформ и обработка полученного раствора раствором йода в хлороформе приводит к йодиду IIв с практически количественным выходом. Эта реакция может протекать или через цинкорганический интермедиат — TeZnBr , или через теллурицентрированные радикалы. Впрочем, при проведении реакции в ампуле спектрометра ЭПР образования свободных радикалов не наблюдалось.

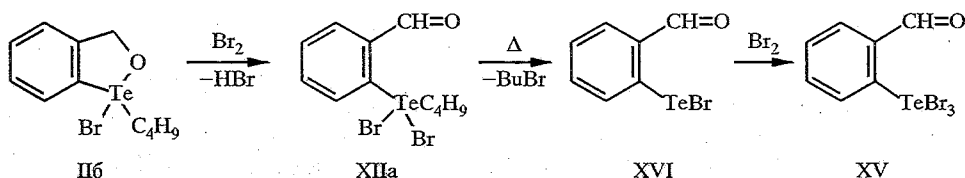


Особый интерес представляют реакции 1-бутил-1-бромбенз-2,1-оксателлуrolов (IIб,е,м) с бромом, протекающие с разрывом связи $\text{O}-\text{Te}$ и приводящие в зависимости от природы заместителей в положении 3 гетерокольца или к альдегидам [6], или к кетонам, в *o*-положении которых находится группировка $-\text{Te}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Br}_2$. При взаимодействии гетероцикла IIб с эквимольным количеством брома в кипящих растворах (в CHCl_3 или CCl_4) с выходом 95% образуется 2-бутилдибромтеллуробензальдегид (XIIa). В аналогичных условиях гетероцикл IIе превращался в 2-(бутилдибромтеллуρο)бензофенон (XIIб) с выходом 79%. Как и другие σ -теллураны [21], соединения XII практически количественно восстанавливаются метабисульфитом натрия в 2-бутилтеллуробензальдегид и -бензофенон. Реакции бензоксателлуrolов с бромом протекают, вероятно, через промежуточное образование производных гексакоординированного теллура (XIII), перегруппировка которых в интермедиаты (XIV) с последующим элиминированием молекул HBr приводит к карбонильным производным XII.



XII—XIV a R = H, б R = C_6H_5

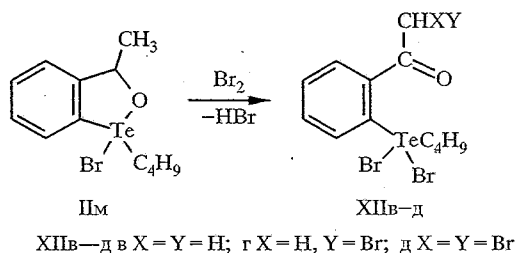
При использовании в последней реакции в качестве растворителя уксусной кислоты и 2 моль брома с выходом свыше 60% получается 2-(трибромтеллуρο)бензальдегид (XV). Можно предположить, что образующийся под действием брома бензальдегид XIIa при нагревании в уксусной кислоте теряет молекулу BuBr , превращаясь в 2-(бромтеллуриенил)бензальдегид (XVI), окисление которого бромом приводит к трибромпроизводному XV.



Подтверждением такого механизма служит выделение с высоким выходом 2-(бромтеллуренил)бензальдегида XVI при нагревании уксуснокислого раствора 2-(бутилдибромтеллура)бензальдегида в присутствии каталитических количеств HBr.

Так как замещенные в положении 3 бензоксателлуры II получают из 2-(бутилтеллура)бензальдегида, а незамещенный бензоксателлуrol — из 2-(бутилтеллура)бензилового спирта, представленную выше реакцию бензоксателлуrolов с бромом с учетом реакций, применяемых для их получения, можно рассматривать как новый, специфичный для теллуруорганических соединений препаративный метод превращения *o*-(алкилтеллура)бензальдегидов в *o*-(алкилтеллура)бензофеноны и *o*-(алкилтеллура)бензиловых спиртов — в *o*-(алкилтеллура)бензальдегиды. Следует отметить, что попытки прямого окисления Te-метильного аналога спирта IVг были безуспешны, так как протекали с разрывом связей C—Te и образованием TeO₂ [22].

Представлялось перспективным использование реакции 3-метил-2,1-бензоксателлуrolа (IIм) с бромом для получения 2-(бромтеллуренил)ацетофенона — предшественника теллуриноксида [23]. Однако взаимодействие гетероцикла IIм с бромом сопровождалось побочными реакциями — бромированием метильной группы первоначального продукта 2-(бутилдибромтеллура)ацетофенона (XIIв) с образованием в значительных количествах 2-бутилдибромтеллура- ω -бромацетофенона (XIIг). Соотношение между дибромидом XIIв и трибромидом XIIг зависит от природы растворителя. Так, при проведении реакции в CCl₄ оно составляет 5 : 8, а в бензоле — 1 : 3 (по данным спектра ПМР реакционной смеси). При увеличении количества брома до двух молей на один моль гетероцикла IIм образуется смесь ω -бромацетофенона XIIг и ω,ω -дибромацетофенона XIIд в соотношении 1 : 4,5. Дробной кристаллизацией из бензола последний кетон удалось выделить в индивидуальном состоянии.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на приборе Varian Unity 300. ИК спектры сняты на спектрометре Specord IR-75. 3-Фенил-3-хлорпропеналь-1, 2-хлорциклогекс-1-енкарбальдегид и 1-фенил-3-хлорпропен-2-он-1 были получены как описано в работе [24]; дифенил-, ди(4-метоксифенил)- и ди(4-этоксифенил)дителлуриды — по известным методикам [21, 25, 26], 2-(бутилтеллура)бен-

зальдегид и бис(2-формилфенил)теллурид — согласно работам [16, 27], а 2-карбоксифенил-(арил)теллуридхлориды — по методике работы [28].

Данные элементного анализа на С, Н и Те для всех синтезированных соединений соответствуют вычисленным.

3-Фенил-3-(фенилтеллуρο)пропеналь-1 (Va, C₁₅H₁₂O₂Te). К суспензии 5 г (39 ммоль) порошка теллура в 30 мл абсолютного ТГФ при -10 °С и перемешивании в атмосфере азота добавляют раствор фениллития, полученный из 6,28 г (40 ммоль) бромбензола и 0,56 г (80 ммоль) лития в 30 мл эфира. После 1 ч перемешивания понижают температуру до -15 °С, добавляют раствор 5,50 г (33 ммоль) альдегида VIa в 5 мл ТГФ и выдерживают при указанной температуре 30 мин. Далее постепенно повышают температуру смеси до кипения, кипятят 30 мин, охлаждают, выливают в 250 мл воды и экстрагируют эфиром (3 × 50 мл). Экстракт хроматографируют на колонке с Al₂O₃ (элюент эфир—гексан, 3 : 1). От элюата отгоняют большую часть растворителя, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из гексана. T_{пл} 97 °С. Спектр ПМР (CDCl₃): 7,15 (1H, м, 2C₆H₅ и 1CH=), 9,95 м. д. (1H, с, CH=O). Выход 5,0 г (45%).

Аналогично из альдегида VIb и кетона VIв синтезируют соединения Vб и Vв соответственно.

2-(Фенилтеллуρο)циклогексен-1-карбальдегид-1 (Vб, C₁₃H₁₄O₂Te). Желтые кристаллы, T_{пл} 74 °С (из гексана). Спектр ПМР (CDCl₃): 2,35 (8H, м, 4CH₂), 7,46 (5H, м, C₆H₅), 9,55 м. д. (1H, с, CH=O). Выход 57%.

1-Фенил-3-(фенилтеллуρο)пропенон-1 (Vв, C₁₅H₁₂O₂Te). Ярко-желтые иглы, T_{пл} 85 °С (из гексана). Спектр ПМР (CDCl₃): 7,73 (10H, м, 2C₆H₅), 8,38 (1H, д, J = 8,79 Гц, -CH=), 9,20 м. д. (1H, д, J = 8,79 Гц, -CH=). Выход 47%.

3-Фенил-3-(4'-этоксифенилтеллуρο)пропеналь-1 (Vг, C₁₇H₁₆O₂Te). Смесь 7,46 г (15 ммоль) ди(4'-этоксифенил)дителлурида, 0,21 г (30 ммоль) лития и 0,4 г нафталина в 30 мл абсолютного ТГФ кипятят в атмосфере аргона 3 ч. Полученный светло-желтый раствор теллурилат-аниона добавляют по каплям при перемешивании и температуре -10 °С к раствору 4,98 г (30 ммоль) альдегида VIa в 50 мл ТГФ и выдерживают при той же температуре 30 мин. Далее реакционную смесь кипятят 30 мин, охлаждают, выливают в 250 мл воды и экстрагируют эфиром (3 × 50 мл). Экстракт высушивают Na₂SO₄, растворитель удаляют, остаток — масло — растирают с гексаном. Желтые иглы, T_{пл} 109 °С (из гексана). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,30 (3H, т, CH₃), 3,90 (2H, к, CH₂), 6,48 (2H, д, 3'-,5'-H), 6,98 (5H, м, C₆H₅), 7,25 (2H, д, 2',6'-H), 7,34 (1H, с, CH=), 9,90 м. д. (1H, с, CHO). Выход 5,01 г (44%).

Аналогично из альдегида VIб синтезируют соединение Vд.

2-(4'-Этоксифенилтеллуρο)циклогексен-1-карбальдегид-1 (Vд, C₁₅H₁₈O₂Te). Желтые иглы, T_{пл} 90 °С (из CH₃OH). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,40 (3H, т, CH₃), 2,35 (8H, м, 4CH₂), 4,01 (2H, к, CH₂), 6,81 (2H, д, 3'-,5'-H), 7,69 (2H, д, 2',6'-H), 9,65 (1H, с, CHO). Выход 37%.

2-(Бутилтеллуρο)бензиловый спирт (IVa, C₁₁H₁₆O₂Te). А. К раствору фениллития, полученному из 8,64 г (55 ммоль) бромбензола и 1,46 г (210 ммоль) лития в 50 мл эфира при +10 °С и перемешивании, добавляют по каплям раствор 9,35 г (50 ммоль) о-бромбензинового спирта в 10 мл ТГФ с такой скоростью, чтобы температура не превышала 10...15 °С. К образовавшемуся раствору о-бромбензилата лития с остатком непрореагировавшего лития, охлажденному до 0 °С, добавляют по каплям при перемешивании 6,85 г (50 ммоль) бутилбромид, поддерживая температуру смеси 8...10 °С до исчезновения всего лития. Через 30...40 мин добавляют небольшими порциями 6,38 г (50 ммоль) порошкообразного теллура. Смесь при этом самопроизвольно разогревается до кипения. После 1 ч кипячения раствор охлаждают, выливают на 100 г льда, эфирный слой отделяют, высушивают CaCl₂, эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Светло-желтое масло, T_{кип} 175...178 °С (2 мм рт. ст.). Спектр ПМР (CDCl₃): 1,87 (9H, м, C₄H₉), 3,02 (1H, с, OH), 4,64 (2H, с, CH₂OH), 7,40 м. д. (4H, м, C₆H₄). Выход 12,0...12,4 г (82...85%).

Б. К кипящему раствору 5 г (17,3 ммоль) о-(бутилтеллуρο)бензальдегида в 10 мл спирта и 5 мл бензола при перемешивании добавляют по каплям раствор 0,76 г (20 ммоль) боргидрида натрия и 0,8 г (20 ммоль) NaOH в 4 мл воды. Смесь выливают в 30 мл воды, подкисляют HCl до слабокислой реакции, органический слой отделяют, промывают водой (2 × 10 мл) и высушивают Na₂SO₄. Растворитель отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Выход 4,6 г (91%).

Фенил(2-бутилтеллурофенил)метанол (IVб, C₁₇H₂₀O₂Te) и 4-метилфенил(2-бутилтеллурофенил)метанол (IVв, C₁₈H₂₂O₂Te) синтезируют из 2-(бутилтеллуρο)бензальдегида и фенил-магнийбромид или 4-метилфенил-магнийбромид соответственно и используют для окисления галогенами в спирты VIII без выделения в индивидуальном состоянии.

1-(2'-Бутилтеллутофенил)этанол-1 (IVг, $C_{12}H_{18}OTe$) синтезируют аналогично исходя из метилмагниййодида. Светло-желтое масло с $T_{кип}$ 196...198 °C (3 мм рт. ст.). Спектр ПМР (CD_2Cl_2): 1,87 (9H, м, C_4H_9), 3,08 (1H, с, OH), 6,08 (1H, с, $CHON$), 7,45 м. д. (9H, м, C_6H_4 и C_6H_5). Выход 82%.

2-Хлор-2-(4-этоксифенил)-3-фенил-1,2-оксателлуrol (Id, $C_{17}H_{17}ClO_2Te$). К суспензии 2,0 г (5,2 ммоль) альдегида Vг в 20 мл метанола при перемешивании и комнатной температуре добавляют по каплям раствор 0,114 г (3 ммоль) боргидрида натрия в 10 мл этанола. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре 30 мин, разбавляют 100 мл водного насыщенного раствора NaCl, экстрагируют хлороформом (2 × 25 мл), экстракт промывают водой и высушивают Na_2SO_4 . К сухому экстракту добавляют по каплям при перемешивании и комнатной температуре раствор 0,56 г (5,2 ммоль) трет-бутилгипохлорита в 5 мл хлороформа и выдерживают 30 мин. Реакционную смесь хроматографируют на колонке с Al_2O_3 (элюент хлороформ), элюат упаривают, остаток — масло — растирают с гексаном. $T_{пл}$ 130,5 °C (из ацетона). Выход 1,6 г (75%).

Аналогично из альдегидов Va—в получают оксателлуrolы Ia—в соответственно (см. табл. 1).

2-Фенил-2-хлор-1,2-оксателлуrol (Iг, $C_9H_9ClO_2Te$). К суспензии 3,0 г (7,3 ммоль) дифенилдителлурида в 30 мл изопропанола добавляют при перемешивании при комнатной температуре 0,61 г (16 ммоль) сухого боргидрида натрия. К полученному желтому раствору при перемешивании добавляют по каплям раствор 0,82 г (14,6 ммоль) пропаргильового спирта в 5 мл изопропанола, смесь кипятят 1 ч, охлаждают и обрабатывают как описано для гетероцикла Id. $T_{пл}$ 128 °C (из метанола). Выход 1,9 г (44%).

Аналогично из ди(4-этоксифенил)- и ди(4-метоксифенил)дителлурида синтезируют гетероциклы Iе, ж соответственно (см. табл. 1).

2-Йод-2-(4-этоксифенил)-1,2-оксателлуrol (Iи, $C_{11}H_{13}IO_2Te$). Смесь 1,70 г (5 ммоль) гетероцикла Iе и 0,91 г (5,5 ммоль) KI в 15 мл ацетона кипятят 1 ч. После охлаждения смесь обрабатывают 50 мл воды, экстрагируют хлороформом (2 × 15 мл), экстракт упаривают, остаток кристаллизуют из метанола. Лимонно-желтые кристаллы, $T_{пл}$ 104 °C. Выход 1,98 г (92%).

Аналогично из соединения Iг получают оксателлуrol Iз (см. табл. 1).

Фенил(2-бутилдихлортеллутофенил)метанол (VIIIд, $C_{17}H_{20}Cl_2OTe$). Через охлаждаемый (баня со льдом) раствор 7,36 г (20 ммоль) спирта IVб в 50 мл CCl_4 пропускают сухой хлор до обесцвечивания. Образующееся при испарении растворителя на воздухе желтоватое масло закристаллизовывают растиранием с гексаном. После перекристаллизации из смеси бензол—гексан, 1 : 1, получают 5,60 г (64%) теллуридхлорида VIIIд. Бесцветные иглы, $T_{пл}$ 137...139 °C.

Аналогично из спиртов IVв, г синтезируют теллуридхлориды VIIIз, л соответственно (см. табл. 2). 2-(Бутилдихлортеллуто)бензиловый спирт VIIIа из соединения IVа не получен в аналитически чистом виде, так как он частично дегидрохлорируется при перекристаллизации.

2-(Бутидибромтеллуто)бензиловый спирт (VIIIб, $C_{11}H_{16}Br_2OTe$). К раствору 11,20 г (38,4 ммоль) 2-(бутилтеллуто)бензинового спирта IVа в 10 мл CCl_4 , перемешивая при -10 °C, добавляют по каплям охлажденный до той же температуры раствор 6,14 г (38,4 ммоль) брома в 5 мл CCl_4 . Реакционную смесь выдерживают 12 ч при -10 °C. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и высушивают. Выход 14,4 г (83%). Лимонно-желтые кристаллы, $T_{пл}$ 94...96 °C (из смеси CCl_4 —эфир—гексан, 1 : 1 : 1).

Аналогично, исходя из спиртов IVб—г, получают теллуридбромиды VIIIе, и, м соответственно (см. табл. 2).

2-(Бутидийодтеллуто)бензиловый спирт (VIIIв, $C_{11}H_{16}I_2OTe$). К суспензии 10,2 г (40 ммоль) тонко растертого йода в 50 мл хлороформа, свободного от EtOH, добавляют при перемешивании и комнатной температуре 11,7 г (40 ммоль) спирта IVа и нагревают на водяной бане до полного растворения йода. Далее нагрев прекращают, растворитель испаряют на воздухе и образующееся красное масло закристаллизовывают, растирая с петролейным эфиром. Красные кристаллы, $T_{пл}$ 108...110 °C (из смеси CCl_4 —эфир, 1 : 2). Выход 13,1 г (60%).

Аналогично, исходя из спиртов IVб—г, получают диодиды VIIIж, к, н соответственно (см. табл. 2).

1-Бутил-1-хлорбенз-2,1-оксателлуrol (IIа, $C_{11}H_{15}ClO_2Te$). 2-(Бутилдихлортеллуто)бензиловый спирт VIIIа, синтезированный окислением раствора 11,7 г (40 ммоль) спирта IVа в 50 мл CCl_4 хлором с последующим испарением растворителя, растворяют в 200 мл эфира и полученный раствор пропускают через колонку с Al_2O_3 (3,5 × 15 см), вымывая продукт 100 мл эфира. Элюат

высушивают Na_2SO_4 и после отгонки растворителя получают 11,6 г (89%) хлорида Па. $T_{\text{пл}}$ 114...115 °C (из изопропанола).

Аналогично, используя предварительно перекристаллизованные соответствующие теллурдихлориды VIIIд,з,л, получают бензоксателлурылы Пд,з,л (см. табл. 3).

1-Бутил-1-бромбенз-2,1-оксателлуrol (Пб, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrOTe}$). К раствору 2,44 г (5,4 ммоль) 2-(бутилдибромтеллуrol)бензилового спирта VIIIб в 10 мл бензола добавляют по каплям при перемешивании 0,56 г (5,5 ммоль) триэтиламина. Смесь сильно разогревается и сразу выпадает осадок бромгидрата триэтиламина (0,90 г, 100%). Последний отфильтровывают, фильтрат промывают водой (2×15 мл), упаривают до объема 4 мл, добавляют 6 мл эфира и 2 мл гексана. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ацетонитрила. Бесцветные иглы, $T_{\text{пл}}$ 113...114 °C. Выход 1,56 г (78%).

Аналогично, исходя из дибромидов VIIIе,и,м, получают бромиды Пе,и,м (см. табл. 3).

1-Бутил-1-йодбенз-2,1-оксателлуrol (Пв, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{IOTe}$). А. Исходя из дийодида VIIIв по методике, описанной для соединения Пб, получают продукт Пв. $T_{\text{пл}}$ 110...112 °C (из ацетонитрила). Выход 75%.

Аналогично, из дийодидов VIIIж,к,н, получают йодиды Пж,к,н соответственно (см. табл. 3).

Б. К раствору 3,70 г (10 ммоль) 1-бутил-1-бромбенз-2,1-оксателлуrolа (Пб) в 50 мл CH_3OH добавляют 0,70 г (11 ммоль) порошка цинка и кипятят, перемешивая, 20...30 мин. Цинк растворяется практически полностью, а раствор приобретает зеленовато-желтую окраску. После охлаждения к смеси добавляют 50 мл CHCl_3 и промывают водой (3×30 мл). К полученному желтому раствору добавляют при перемешивании и температуре 10...15 °C раствор 1,27 г (5 ммоль) йода в 20 мл CHCl_3 . После 30 мин перемешивания растворитель испаряют, а остаток кристаллизуют из ацетонитрила. Выход 3,0 г (72%).

1-Бутил-1-фторбенз-2,1-оксателлуrol (Пг, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{FOTe}$). Смесь 8,13 г (18 ммоль) дибромиды VIIIб в 50 мл CHCl_3 и 4,70 г (37 ммоль) AgF , полученного *in situ* растворением расчетной навески Ag_2CO_3 в смеси 50 мл H_2O и рассчитанного количества 40% HF , периодически встряхивают в делительной воронке 30...40 мин. Отфильтровывают желтый осадок AgBr (6,75 г, 100%), отделяют органический слой, промывают его водой, высушивают Na_2SO_4 , растворитель отгоняют в вакууме. Остаток — желтоватое масло — растворяют в 50 мл эфира, пропускают через колонку с Al_2O_3 . Элюат упаривают, получают фторид Пг в виде бесцветного масла. Выход 4,85 г (87%) (см. табл. 3).

1-Фенил-1-хлорбенз-2,1-оксателлуrol-3-он (XIа, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClO}_2\text{Te}$). А. К горячему раствору 10,0 г (25,2 ммоль) 2-карбоксифенил(фенил)теллурдихлорида в 50 мл бензола прибавляют при перемешивании 2,52 г (25 ммоль) триэтиламина и кипятят 1 ч. После охлаждения отфильтровывают гидрохлорид триэтиламина (3,20 г, 92%). Фильтрат упаривают наполовину и добавляют равный объем гексана. Выпавшие кристаллы хлорида XIа отфильтровывают и высушивают. $T_{\text{пл}}$ 176,5 °C (из смеси бензол—гексан, 1 : 1). ИК спектр: 1667 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). Выход 8,28 г (92%).

Б. К раствору 8,15 г (25 ммоль) 2-фенил(дихлортеллуrol)бензойной кислоты при перемешивании и комнатной температуре добавляют раствор 2,7 г (25 ммоль) *трет*-бутилгипохлорита в 5 мл CHCl_3 . После 30 мин перемешивания при той же температуре растворитель отгоняют под вакуумом, маслообразный продукт XIа закристаллизовывают, растирая с гексаном, далее перекристаллизовывают из смеси бензол—гексан. Выход 7,8 г (87%).

1-Хлор-1-(4'-метоксифенил)бенз-2,1-оксателлуrol-3-он (XIб, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClO}_2\text{Te}$). получают по методике А из 2-карбоксифенил(4'-метоксифенил)теллурдихлорида. Бесцветные иглы, $T_{\text{пл}}$ 128...129 °C (из смеси CHCl_3 —эфир). ИК спектр: 1670 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). Выход 82%.

1-Хлор-1-(4-этоксифенил)бенз-2,1-оксателлуrol-3-он (XIв, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClO}_2\text{Te}$). получают как XIа,б по методике А из 2-карбоксифенил(4'-этоксифенил)теллурдихлорида. $T_{\text{пл}}$ 113...115 °C. ИК спектр: 1668 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). Выход 75%.

Бис(1-бутилбензоксателлуrol-2,1-ил-1)оксид (Пш, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{Te}_2$). К перемешиваемому раствору метилата натрия, полученному растворением 1,35 г (58 ммоль) натрия в 50 мл абсолютного CH_3OH , добавляют небольшими порциями 20,8 г (56 ммоль) гетероцикла Пб. От полученного раствора отгоняют 15 мл CH_3OH , добавляют 1,08 г (60 ммоль) воды, через 15 мин перемешивания — 200 мл эфира. Выпавший осадок NaBr (5,35 г, 52 ммоль) отфильтровывают, от фильтрата отгоняют растворитель. Маслообразный остаток растворяют в смеси 100 мл эфира и 50 мл гексана, отфильтровывают следы NaBr , фильтрат упаривают. Остаток — светло-желтое масло —

растворяют в смеси 75 мл эфира и 25 мл гексана и выдерживают сутки при -10°C для кристаллизации продукта III. $T_{\text{пл}} 89...91^{\circ}\text{C}$. Выход 5,35 г (32%).

1-Ацетокси-1-бутилбенз-2,1-оксателлуrol (По, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Te}$). А. К раствору 3,70 г (10 ммоль) бромида Пб в 20 мл CH_3OH добавляют раствор 1,67 г (10 ммоль) AgOSOCNH_3 в 30 мл CH_3OH . Осадок AgBr (1,88 г, 100%) отфильтровывают, фильтрат упаривают до объема 15 мл, добавляют 50 мл гексана и кипятят с насадкой Дина—Старка до полного удаления CH_3OH . Полученный раствор продукта По в гексане упаривают до объема 10 мл и выдерживают при -10°C сутки. Отфильтровывают и высушивают выделившиеся пушистые иглы ацетата По. $T_{\text{пл}} 69...71^{\circ}\text{C}$. Выход 1,75 г (50%).

Б. К раствору 3,40 г (5,7 ммоль) оксида III в 30 мл бензола добавляют при перемешивании 0,72 г (12 ммоль) CH_3COOH . Выделяющуюся воду удаляют азеотропной отгонкой с 20 мл бензола. При медленном испарении остающегося растворителя выпадают бесцветные пушистые кристаллы продукта По, $T_{\text{пл}} 68...71^{\circ}\text{C}$. Выход 3,80 г (95%).

2-(Бутилдибромтеллуrol)бензальдегид (ХIIа, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{OTe}$). К раствору 3,7 г (10 ммоль) бромида Пб в 40 мл CCl_4 добавляют 1,6 г (10 ммоль) Br_2 и смесь кипятят 5 ч до исчезновения окраски брома и прекращения выделения HBr . Полученный раствор упаривают досуха, остаток — желтое масло — растирают с петролейным эфиром. Лимонно-желтые иглы, $T_{\text{пл}} 150...152^{\circ}\text{C}$ (из метанола). Выход 4,3 г (95%).

2-(Бутилдибромтеллуrol)бензофенон (ХIIб, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{OTe}$) получают аналогично из бромида Пе. Ярко-желтые иглы, $T_{\text{пл}} 156...158^{\circ}\text{C}$ (из смеси CHCl_3 —гексан, 1:1). Выход 79%.

2-(Трибромтеллуrol)бензальдегид (ХV, $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3\text{OTe}$). К раствору 15,7 г (42,3 ммоль) бромида Пб в 50 мл ледяной CH_3COOH при 50°C добавляют 13,54 г (84,6 ммоль) Br_2 и полученную смесь кипятят. Через 10 мин выпадает альдегид ХV в виде мелких золотистых чешуек. Смесь охлаждают, разбавляют равным объемом эфира, осадок отфильтровывают и высушивают. $T_{\text{пл}} 228...230^{\circ}\text{C}$. Выход 12,6 г (63%).

Восстанавливают 12 г (25,4 ммоль) альдегида ХV водным раствором метабисульфита натрия по известной методике [21] и получают 5,6 г (94%) дителлуrolдисалицилового альдегида. $T_{\text{пл}} 158...160^{\circ}\text{C}$.

2-Бутилдибромтеллуrol- ω,ω -дибромацетофенон (ХIIд, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{OTe}$). К кипящему раствору 3,2 г (20 ммоль) Br_2 в 50 мл CCl_4 добавляют по каплям раствор 3,86 г (10 ммоль) бромида Пб в 10 мл CCl_4 и кипятят 10 мин до выпадения осадка и исчезновения окраски Br_2 . Смесь испаряют досуха, остаток перекристаллизовывают 4...5 раз из бензола. Желтые кристаллы, $T_{\text{пл}} 162...165^{\circ}\text{C}$. Выход 2,24 г (36%).

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку проведенных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sadekov I. D., Abakarov G. M., Sadekova E. I., Minkin V. I. // Sulfur Reports. — 1986. — Vol. 6. — P. 15.
2. Садеков И. Д., Ривкин Б. Б. // ХГС. — 1991. — № 3. — С. 291.
3. Dettly M. R., Murray B. J., Smith D. L. // J. Amer. Chem. Soc. — 1983. — Vol. 105. — P. 875.
4. Dettly M. R., Murray B. J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1983. — Vol. 105. — P. 883.
5. Садеков И. Д., Захаров А. В., Ривкин Б. Б. // ЖОрХ. — В печати.
6. Максименко А. А., Садеков И. Д., Минкин В. И. // ЖОХ. — 1990. — Т. 60. — С. 471.
7. Uemura S., Fukuzawa S., Patil S. // J. Organomet. Chem. — 1983. — Vol. 243. — P. 9.
8. Ohe K., Takahashi H., Uemura S., Sugita N. // J. Org. Chem. — 1987. — Vol. 52. — P. 4859.
9. Бузилова С. Р., Верещагин Л. И., Садеков И. Д., Минкин В. И. // ЖОХ. — 1976. — Т. 46. — С. 932.
10. Бузилова С. Р., Садеков И. Д., Липович Т. В., Филиппова Т. М., Верещагин Л. И. // ЖОХ. — 1977. — Т. 47. — С. 1999.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. — М.: Мир, 1976. — С. 302.
12. Minkin V. I., Sadekov I. D., Maksimenko A. A., Kompan O. E., Struchkov Yu. T. // J. Organomet. Chem. — 1991. — Vol. 402. — P. 331.
13. McWhinnie W. R. // Phosphorus, Sulfur and Silicon and Relat. Elem. — 1992. — Vol. 67. — P. 107.
14. Uemura S., Fukuzawa S. // Tetrah. Lett. — 1982. — Vol. 23. — P. 1181.
15. Barros S. M., Dabdoub M. J., Comassetto J. V. // Organometallics. — 1989. — Vol. 8. — P. 1661.
16. Садеков И. Д., Максименко А. А., Минкин В. И. // ХГС. — 1981. — № 1. — С. 122.

17. *Michalak R. S., Wilson S. R., Martin J. C.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1984. — Vol. 106. — P. 7529.
18. *Adzima L. J., Martin J. C.* // J. Org. Chem. — 1977. — Vol. 42. — P. 4006.
19. *Минкин В. И., Миняев Р. М.* // ЖОрХ. — 1975. — Т. 11. — С. 1993.
20. *Chikamatsu K., Otsubo T., Ogura F., Yamaguchi H.* // Chem. Lett. — 1982. — N 11. — P. 1081.
21. *Садеков И. Д., Максименко А. А., Минкин В. И.* Химия теллурорганических соединений. — Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1983.
22. *Piette J. L., Renson M.* // Bull. Soc. Chim. Belg. — 1971. — Vol. 80. — P. 669.
23. *Talbot J. M., Renson M., Piette J. L.* // Bull. Soc. Chim. France. — 1976. — N 1. — P. 294.
24. *Arnold Z., Zemblicka J.* // Collection. — 1959. — Vol. 24. — P. 2385.
25. *Morgan G. T., Kellett R. E.* // J. Chem. Soc. — 1926. — N 1. — P. 1080.
26. *Morgan G. T., Drew H. D. K.* // J. Chem. Soc. — 1925. — N 2. — P. 2307.
27. *Piette J. L., Renson M.* // Bull. Soc. Chim. Belg. — 1970. — Vol. 79. — P. 367.
28. *Садеков И. Д., Максименко А. А., Ривкин Б. Б.* // ЖОрХ. — 1983. — Т. 19. — С. 616.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
Ростовского государственного
университета, Ростов-на-Дону 344104

Поступило в редакцию 22.12.93