

И. Д. Садеков, В. И. Минкин

БЕНЗО[*b*]ТЕЛЛУРОФЕН, ДИБЕНЗО[*b,d*]ТЕЛЛУРОФЕН
И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

(ОБЗОР)

В обзоре систематизированы и обобщены данные по методам синтеза, реакциям, строению в кристаллическом состоянии и спектральным характеристикам бензо[*b*]теллурофена, дибензо[*b,d*]теллурофена и их производных.

Ключевые слова: бензо[*b*]теллурофен, дибензо[*b,d*]теллурофен, циклизация.

Теллурофен и его производные обладают специфической по сравнению с другими пятичленными гетероароматическими соединениями реакционной способностью, и поэтому привлекают к себе значительное внимание. Их синтезу и превращениям посвящены подробные обзоры [1, 2]. В то же время бензаннелированные производные – бензо[*b*]теллурофены и дибензо[*b,d*]теллурофены, методы получения и реакции которых рассмотрены в данном обзоре, изучены в значительно меньшей степени. Следует отметить, что из пятичленных гетероциклов, содержащих один атом теллура, первым был синтезирован дибензотеллурофен [3] и много позже были получены первые представители теллурофенов и бензотеллурофенов – тетрафенилтеллурофен [4] и 2-фенил-3-хлорбензо[*b*]теллурофен [5] соответственно.

1. БЕНЗО[*b*]ТЕЛЛУРОФЕН

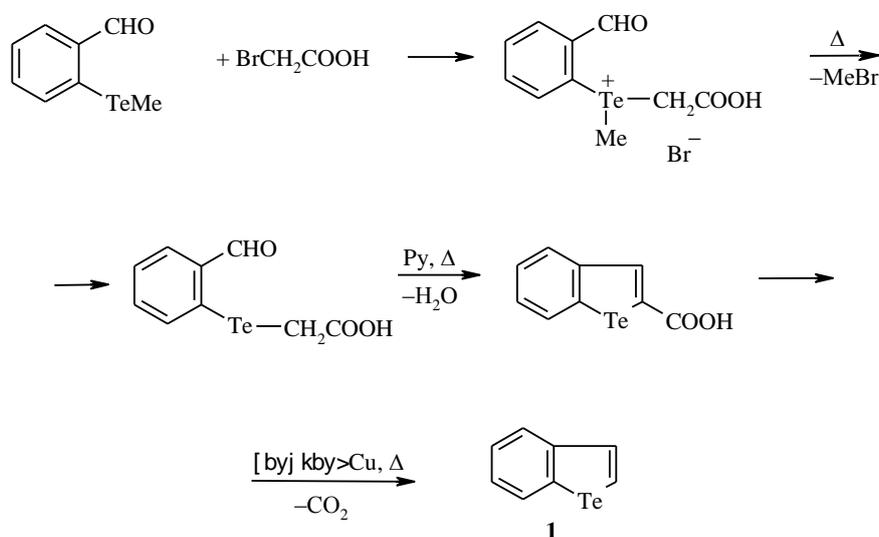
В отличие от своих халькогеновых аналогов – бензо[*b*]селенофена и особенно бензо[*b*]тиофена – бензо[*b*]теллурофен (**1**) и его производные изучены недостаточно полно [1, 2, 6]. Хотя первое сообщение о синтезе одного из членов этого ряда – 3-оксо-2,3-дигидробензо[*b*]теллурофена (теллуроиндоксила) появилось в 1928 г. [7], оно оказалось ошибочным [8, 9]. Вероятно, первым достоверно описанным представителем бензо[*b*]теллурофенов является 2-фенил-3-хлорбензо[*b*]теллурофен, полученный в 1971 г. [5].

1. 1. Синтез бензо[*b*]теллурофена и его производных

Методы синтеза бензо[*b*]теллурофена **1** и его производных из нециклических теллурурганических соединений можно разбить на две основные группы в соответствии со способами замыкания теллурофенового цикла и строением исходных веществ. К первой группе относятся циклизации $C_{(2)}-C_{(3)}$ и $C_{(2)}-Te$ карбонил(винил)замещенных бензола, содержащих в

o-положении группировки TeR (R = CH₂Y, где Y – электрооакцепторный заместитель) или TeMeBr₂. В результате этих реакций образуются, в основном, 2-замещенные бензо[*b*]теллурофены. Вторая группа методов – циклизации Te–C_{аром}, приводящие к 3-галогенбензо[*b*]теллурофенам, основана на применении сравнительно легкодоступных (2-фенилвинил)теллуртрихлоридов PhCR²=CR¹TeCl₃. Эти реакции специфичны для химии бензо[*b*]теллурофенов, поскольку селеновые и серные аналоги указанных выше σ-теллуранов малостабильны.

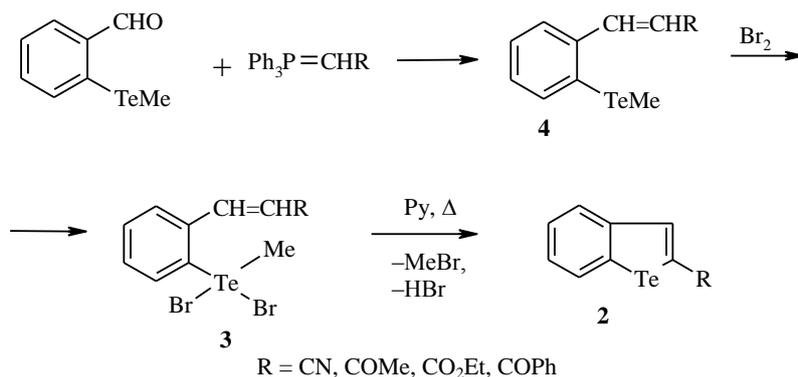
Впервые бензо[*b*]теллурофен **1** был получен четырехстадийным синтезом [9] из *o*-(метилтеллуру)бензальдегида [10] и бромуксусной кислоты. Суммарный выход продукта **1** составил 54% (в расчете на исходный альдегид).



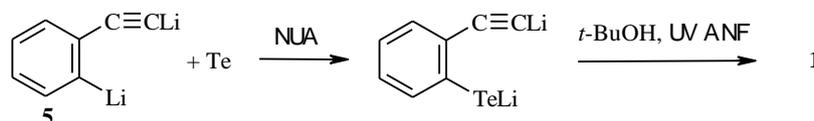
Аналогичным путем из того же альдегида и бромацетона с крайне малым выходом синтезирован 2-ацетилбензо[*b*]теллурофен [11].

При взаимодействии *o*-(метилтеллуру)ацетофенона [12] и бромидов BrCH₂R с низкими выходами получают 2-замещенные 3-метилбензо[*b*]теллурофены [11, 13]. Так, выход 2-карбокси-3-метилбензо[*b*]теллурофена составил 10% [13].

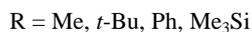
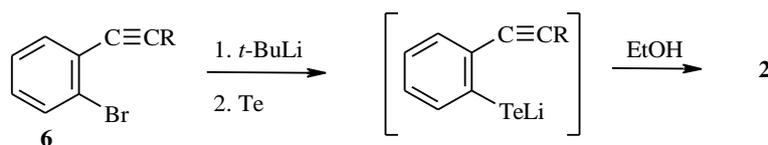
Другой подход к получению 2-*R*-бензо[*b*]теллурофенов **2** основан на внутримолекулярной циклизации замещенных стиролов **3** при их кипячении в пиридине [11]. Исходные для синтеза соединений **3** *o*-(метилтеллуру)стиролы **4** были получены с высокими выходами реакцией Виттига *o*-(метилтеллуру)бензальдегида со стабилизированными фосфоранами. Окисление теллуридов **4** бромом приводит к продуктам **3** с практически количественными выходами. Однако указанным путем не удалось получить 2-формилбензо[*b*]теллурофен.



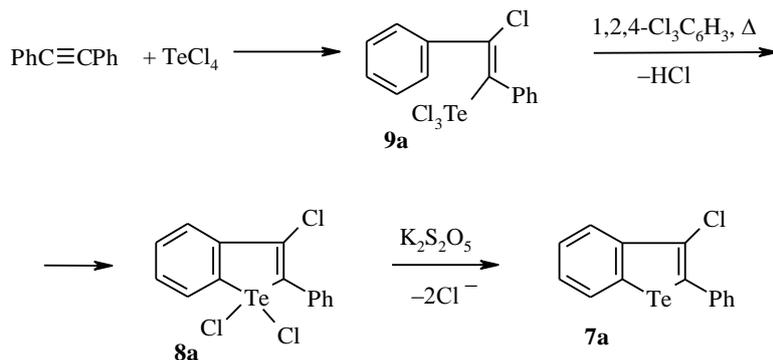
Для синтеза бензо[*b*]теллурофена **1** и его замещенных **2** перспективно использование производных литийацетиленов. Так, соединение **1** было получено с выходом 85% реакцией дилитиевого производного **5** с порошкообразным Te в ТГФ и последующей обработкой образующегося теллуrolыта лития смесью *t*-BuOH и ГМФТА [14].



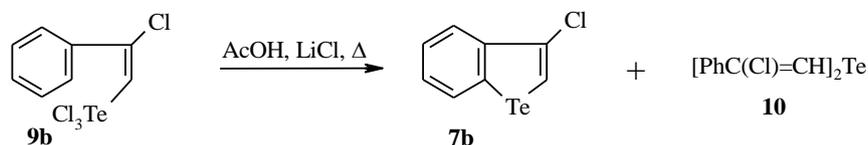
Для получения 2-*R*-бензо[*b*]теллурофенов **2** были использованы *o*-бромэтинилбензолы **6**, синтезированные с выходами 78–93% катализируемой PdCl₂(PPh₃)₂ реакцией сочетания *o*-бромидбензола с замещенными ацетиленами RC≡CH. При обработке соединений **6** *t*-BuLi, затем Te и последующем добавлении в реакционную смесь EtOH с выходами 45–74% были получены целевые продукты **2** [15].



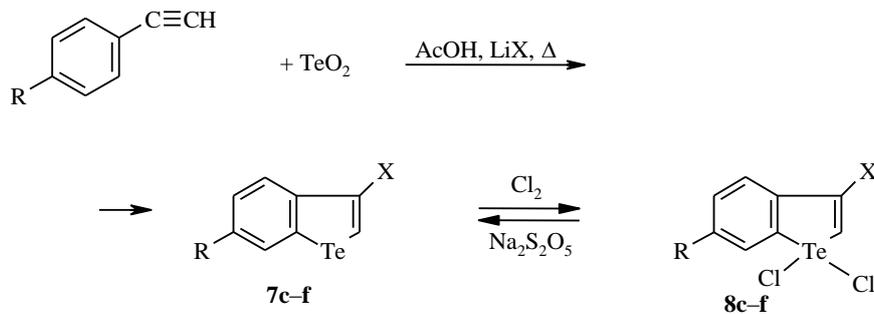
3-Хлорбензо[*b*]теллурофены **7** были синтезированы реакцией внутримолекулярной электрофильной циклизации β-хлорстирилтеллуртрихlorидов. Первый представитель этого ряда – 2-фенил-3-хлорбензо[*b*]теллурофен (**7a**) был получен с почти количественным выходом восстановлением 1,1,3-трихлор-2-фенилбензо[*b*]теллурофена (**8a**) [5]. Последний, в свою очередь, был получен с выходом более 50% нагреванием α-фенил-β-хлорстирилтеллуртрихlorида (**9a**) [16].



Следует отметить, что попытки термической циклизации трихлорида **9b** были безуспешны. Однако, при кипячении раствора этого соединения в уксусной кислоте в присутствии LiCl с выходом 38% были получены 3-хлорбензо[*b*]теллурофен (**7b**), а также бис(β-хлорстирил)теллурид (**10**) [17].



Весьма удобный в препаративном отношении способ получения 3-галогенбензо[*b*]теллурофенов, не требующий предварительного синтеза винилтеллуртрихлоридов типа **9**, был развит Бергманом [17, 18]. Соединения **7c-f** были получены с выходами 21–92% реакцией арилацетиленов с TeO₂ в AcOH в присутствии избытка LiX (X = Cl, Br, I). Указанные продукты были очищены путем их перевода в соответствующие 1,1-теллурдихлориды **8**, перекристаллизации последних и последующего восстановления.

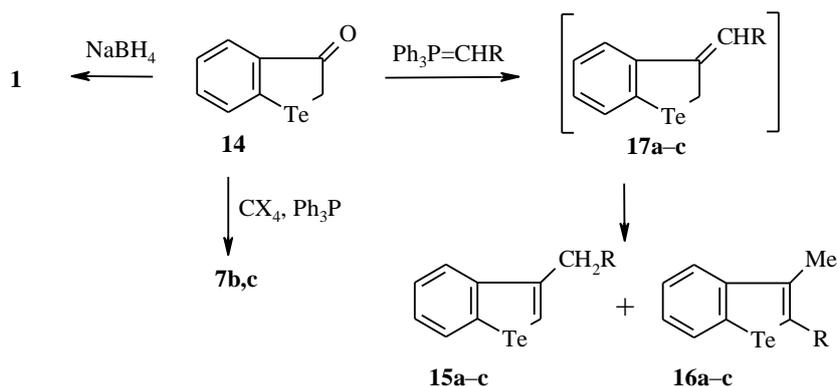


7, 8 c R = H, X = Br; **d** R = H, X = I; **e** R = Me, X = Cl; **f** R = Br, X = Cl

В подобную реакцию вступают и некоторые дизамещенные ацетилены. Так, из 1-фенилпропина-1 в условиях, аналогичных приведенным выше, были синтезированы бензо[*b*]теллурофены **7g,h** с выходами 28 и 49% соответственно [17]. Однако гетероциклы типа **7** не получались из дифенилацетилена и 1,4-дифенилбутадиена-1,3.

Синтезы бензо[*b*]тиофена и бензо[*b*]селенофена (выходы 85 и 40% соответственно) были осуществлены высокотемпературной реакцией дифенилдихалькогенидов с ацетиленом [20]. Однако в случае дифенилдителлурида в тех же условиях выход бензо[*b*]теллурофена **1** составил всего 1–2%.

Бензо[*b*]теллурофен **1** и ряд его производных были синтезированы из соединений, включающих пятичленные теллурсодержащие циклические фрагменты. В частности, из теллууроиндоксила **14** (см. раздел 1.3) восстановлением боргидридом натрия с выходом 20% был получен продукт **1** [21]. При обработке соединения **14** тетрагалогенидами CX₄ (X = Cl, Br) в присутствии Ph₃P с выходами 25 и 30%, соответственно, образуются 3-галогенбензо[*b*]теллурофены **7b,c** [13]. 3-Замещенные **15a–c** были получены из теллууроиндоксила **14** реакцией Виттига или Виттига–Хорнера [13]. При этом наряду с продуктами **15a–c** образуются изомерные им соединения **16a–c**. Соотношение изомеров зависит от природы используемого фосфорана и условий реакции. Вероятно, реакция протекает через интермедиат **17**, который подвергается или 1,3-водородному сигматропному сдвигу, что приводит к продуктам **15**, или теллуоровому 1,3-сигматропному сдвигу с образованием продукта **16** [13].

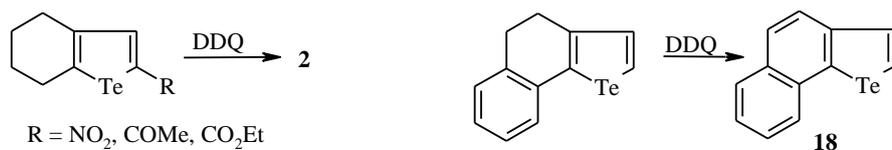


15–17 a R = CN, b R = COMe, c R = CO₂Et

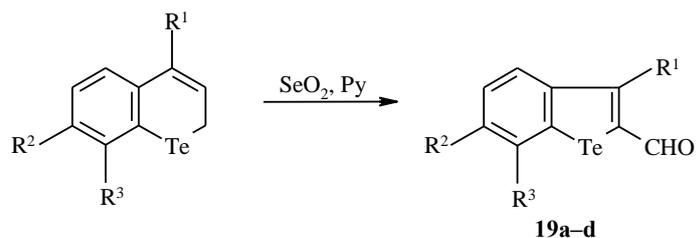
Такая перегруппировка специфична для теллууроиндоксила и не имеет места в случае его серного и селенового аналогов.

Использование теллууроиндоксила в реакции Виттига–Хорнера позволяет применять более низкие температуры и уменьшить количество продуктов изомеризации **16** [13]. Так, соединения **15a,c** были синтезированы с выходами 80 и 55% соответственно.

Для получения некоторых бензо[*b*]теллурофенов типа **2** и нафто[1,2-*b*]теллурофена **18** была применена ароматизация под действием дихлордигидроцианбензохинона (DDQ) [22].



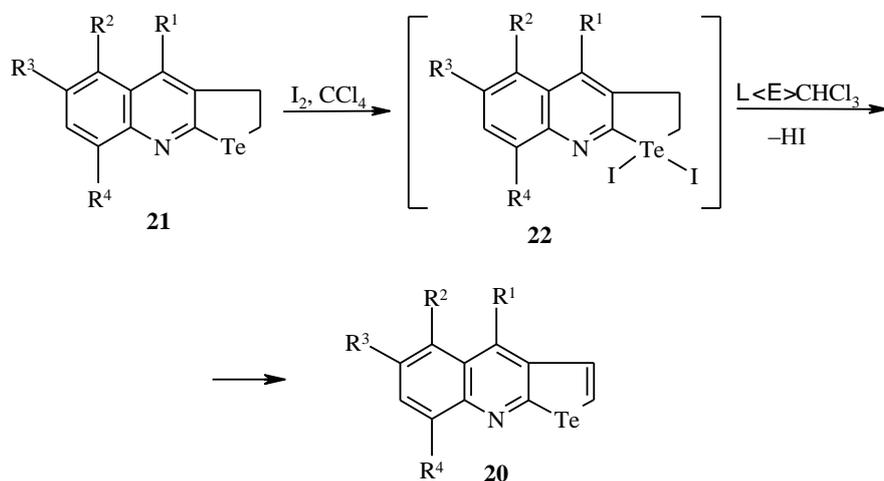
Для синтеза 2-формилбензо[*b*]теллурофенов **19a–d** были использованы теллухромены. Окисление последних диоксидом селена сопровождается сужением цикла и приводит к альдегидам **19a–d** с выходами 25–60% [23, 24].



a $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$; **b** $R^1 = \text{Me}, R^2 = R^3 = \text{H}$; **c** $R^1 = R^3 = \text{H}, R^2 = \text{Me}$; **d** $R^1 = R^2 = \text{H}, R^3 = \text{Me}$

Альдегид **19a** был получен также при использовании в качестве окислителя $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [25].

Для синтеза теллуру[2,3-*b*]хинолинов **20** исходные соединения **21** окисляли в диодиды **22**. Последние не выделяли и использовали *in situ*. Выходы гетероциклов **20** при использовании в качестве основания 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ) относительно низкие (18–35%) [26].



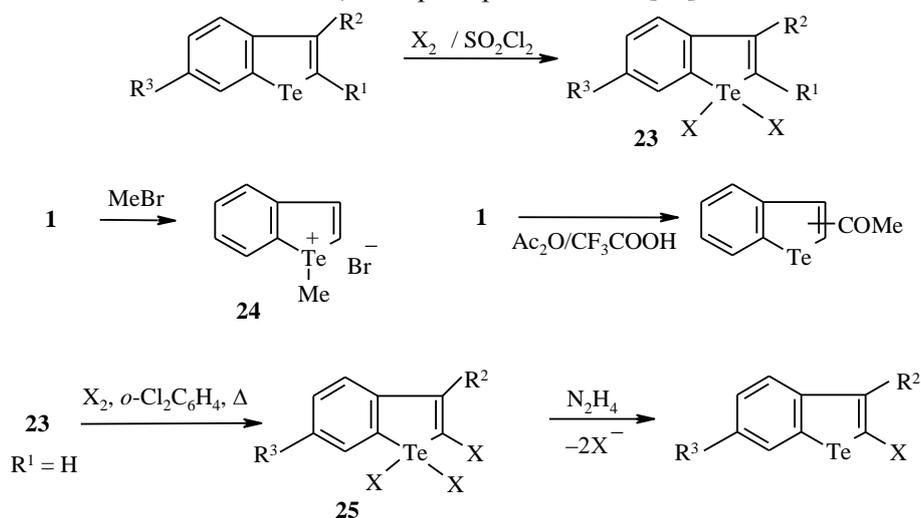
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{H}$; далее указан $R \neq \text{H}$: $R^4 = \text{Me}$; $R^2 = R^4 = \text{Me}$; $R^3 = \text{Cl}$; $R^1 = \text{Ph}$

1.2. Реакции бензо[*b*]теллурофена и его производных

Как и другие производные дикоординированного теллура, бензо[*b*]теллурофены в мягких условиях окисляются галогенами или SO_2Cl_2 в 1,1-дигалогениды **23** с выходами, близкими к количественным [9, 11, 17]. Обработка бензо[*b*]теллурофена **1** метилбромидом приводит к теллуруниевой соли **24** [9]. Реакции электрофильного замещения, характерные для бензоаннелированных пятичленных гетероциклов, в случае соединения **1** осложняются способностью дикоординированного атома теллура переходить в тетракоординированное состояние и образовывать комплексы с различными кислотами Льюиса. Так, 2-ацетилбензо[*b*]теллурофен был получен с выходом 10% при обработке бензотеллурофена **1** уксусным ангидридом в присутствии TiCl_4 [13]. При замене TiCl_4 на CF_3COOH образуется смесь (76:24) 2- и 3-ацетилбензо[*b*]теллурофенов. В тех же условиях из 3-метил-, 3-бром- и 2-метилзамещенных соединения **1** были синтезированы 2-ацетил-3-метил-, 2-ацетил-3-бром- и 3-ацетил-2-метилбензо[*b*]теллурофены с выходами 80, 40 и 25% соответственно [13]. Обработкой бензотеллурофена **1** гексаметилентетрамином в присутствии CF_3COOH с выходом 10% было получено его 2-формилпроизводное [13].

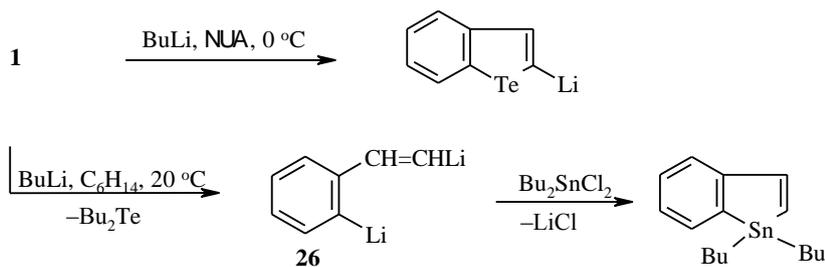
В отличие от бензо[*b*]тиофена, галогенирование которого протекает по положениям 2 и 3 гетероцикла, в случае бензо[*b*]теллурофена **1**, а также его 3-замещенных и 3,6-дизамещенных процесс происходит по положению 2. Первая его стадия – образование σ -теллуранов типа **23**. Кипячение соединений **23** (при $\text{R}^1 = \text{H}$) с галогенами или SO_2Cl_2 в *o*-дихлорбензоле приводит к 1,1,2-тригалогенбензо[*b*]теллурофенам **25** с выходами 50–80%. Восстановлением последних гидразингидратом были получены 2-галогенбензо[*b*]теллурофены.

1,1,2-Трибромид **25** не подвергается дальнейшему бромированию. Однако бромированием 1,1,3-трибромбензо[*b*]теллурофена был получен 1,1,2,3-тетрабромбензо[*b*]теллурофен, который действием гидразингидрата был восстановлен до 2,3-дибромпроизводного [13].

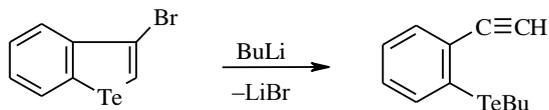


23 $\text{R}^1 = \text{COCl}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$; $\text{R}^1 = \text{COOH}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{Br}$ [11]; **23**, **25** $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br [9]; $\text{R}^2 = \text{Cl}$, Br , $\text{R}^3 = \text{H}$, $\text{X} = \text{Cl}$ [17]; $\text{R}^2 = \text{Cl}$, $\text{R}^3 = \text{Me}$, Br , $\text{X} = \text{Cl}$ [1]

Взаимодействием соединения **1** с BuLi (ТГФ, 0 °С) был получен 2-литийбензо[*b*]теллурофен [11, 27]. Карбонизация последнего приводит к бензо[*b*]теллурофен-2-карбоновой кислоте [11], реакция с ДМФА – к 2-формилбензо[*b*]теллурофену (выход 60%), а взаимодействие с MeI и D₂O – к 2-метилбензо[*b*]теллурофену (выход 88%) и 2-дейтеробензо[*b*]теллурофену (выход 98%) соответственно [27]. Если реакцию с BuLi проводить в гексане при 20 °С, происходит разрыв связей С–Те с образованием Bu₂Te и дилитиевого производного **26** [27]. Обработкой соединения **26** Bu₂SnCl₂ с выходом 80% был получен 1,1-дибутилбензостаннол [27].



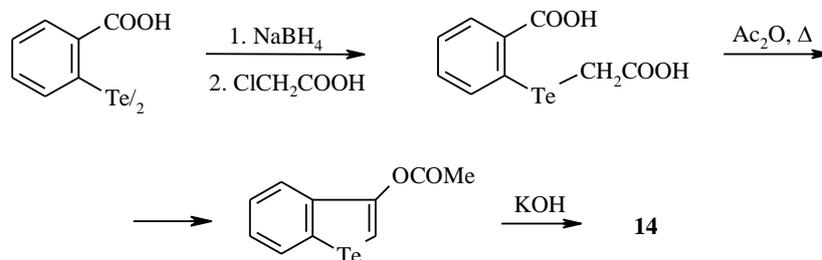
Попытки синтеза 3-литийбензо[*b*]теллурофена обменной реакцией 3-бромбензо[*b*]теллурофена с BuLi были безуспешны. Даже при низких температурах единственным продуктом реакции является 2-бутилтеллурофенилацетилен [17, 18].



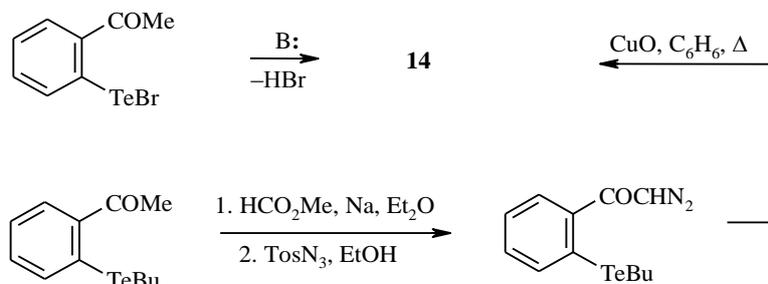
Бензо[*b*]теллурофены, содержащие заместители COOH, COCl, CHO, COMe, CN вступают в обычные для этих групп реакции [11, 13], что позволило синтезировать новые представители рассматриваемого ряда.

1.3. 3-Оксо-2,3-дигидробензо[*b*]теллурофен и его производные

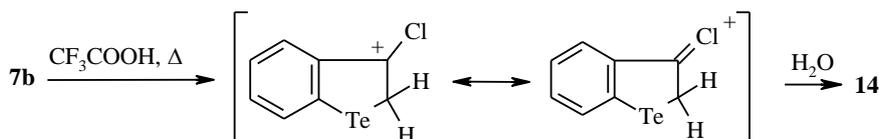
Теллуриноксил **14** был впервые получен Ренсоном [21] с довольно низким выходом, исходя из (2-карбоксифенил)теллуруоксусной кислоты.



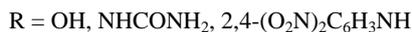
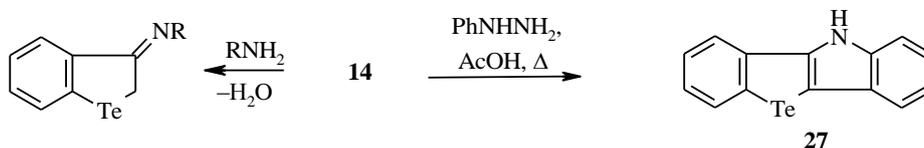
Препаративный метод получения соединения **14** с выходом 80% состоит во взаимодействии спиртового раствора КОН с 2-(бромтеллурил)ацетофеноном [21]. Вместо КОН могут быть использованы аммиак [28] или ацетат калия [29]. Другой подход к синтезу теллурииндоксила **14** (с выходом 36%) основан на внутримолекулярной циклизации 2-бутил-теллуриодиазоацетофена [30].



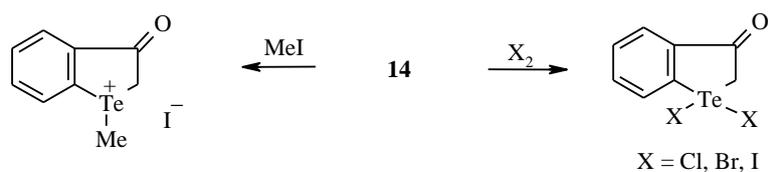
При кипячении раствора 3-хлорбензо[*b*]теллурофена **7b** в CF_3COOH соединение **14** было получено с выходом 84% [17]. Следует отметить, что 3-бромбензо[*b*]теллурофен **7c** в подобную реакцию не вступает.



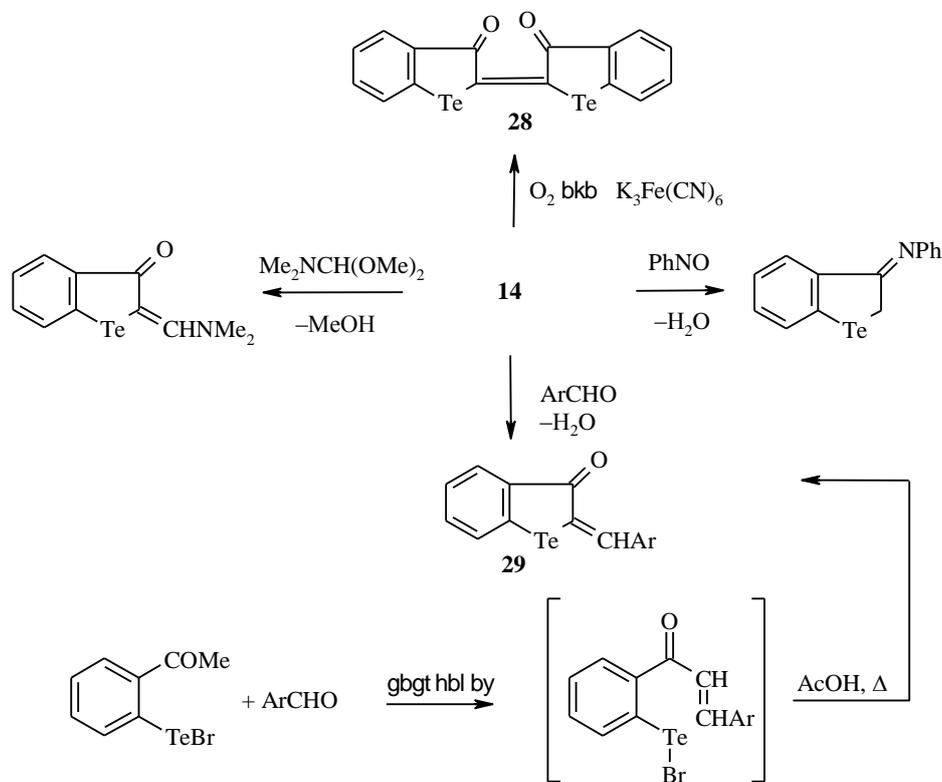
Теллурииндоксил **14** существует во всех растворителях исключительно в кетоформе и не образует 3-метоксипроизводного при обработке Me_2SO_4 или MeI в щелочной среде. Он легко вступает в реакции, характерные для кетонов, образуя оксим, семикарбазон, 2,4-динитрофенилгидразон [21]. При его кипячении с фенилгидразином в AcOH образуется тетрациклический продукт **27** [21].



Как и другие производные дикоординированного теллура, соединение **14** окисляется галогенами в соответствующие σ -теллураны, а при взаимодействии с MeI образует теллуруниевую соль [21].



При продолжительном нагревании раствора теллуриноксидила в ДМФА [21] или при окислении $K_3Fe(CN)_6$ в щелочной среде [29] образуется теллурииндиго **28** – фиолетовое кристаллическое соединение с $\lambda = 637$ нм (для селениндинго $\lambda = 564$ нм). Теллуриноксидил легко конденсируется с нитробензолом и диметилацеталем ДМФА [21]. При взаимодействии с ароматическими альдегидами образуются 2-арилиден-3-оксо-2,3-дигидробензо[*b*]теллурофены (теллурауруны) **29** [21]. Эти же соединения были получены с выходами >80% конденсацией 2-бромтеллуририлацетофенона с ароматическими альдегидами в присутствии пиперидина [31].



29 Ar = Ph, 2-MeC₆H₄, 3-O₂NC₆H₄ [21]; 2-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-IC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-Me₂NC₆H₄, 1-C₁₀H₇ [31]

Теллуриноксидил малостабилен в кислой среде. Под действием кислот в мягких условиях происходит разрыв связи CH₂-Te, что приводит к 2-ацетилфенилтеллуририлгалогенидам или теллурицианату [21]. Восстановители (NaHSO₃ и H₃PO₂) превращают теллуриноксидил в бис(2-ацетил)дителлурид [32].



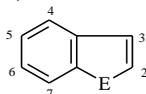
X = Cl, Br, I, CN

1.4. Физико-химические свойства бензо[*b*]теллурофена и его производных

Для бензо[*b*]теллурофена **1** и его производных изучены фотоэлектронные [33], масс [34] и ИК [35] спектры, а также спектры ЯМР ^1H [36, 37] и ^{125}Te [38, 39]. Как следует из анализа фотоэлектронного спектра, ВЗМО соединения **1** локализована в основном на гетероатоме, что объясняет его способность вступать в реакции окислительного присоединения. В табл. 1 представлены данные спектров ЯМР ^1H бензо[*b*]теллурофена, бензо[*b*]фурана, бензо[*b*]тиофена и бензо[*b*]селенофена. Показано, что химические сдвиги протонов в положении 3 коррелируют с электроотрицательностью гетероатома [36, 40, 41].

Т а б л и ц а 1

Спектры ЯМР ^1H
бензофурана, бензотиофена, бензоселенофена и бензотеллурофена



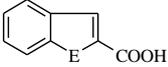
Положение протонов	Химические сдвиги, δ , м. д.				J	КССВ, J , Гц			
	E=O [40]	E=S [41]	E=Se [37]	E=Te [37]		E=O [40]	E=S [41]	E=Se [37]	E=Te [37]
2	7.52	7.27	7.79	8.55	$J_{2,3}$	2.19	5.57	5.57	6.95
3	6.66	7.19	7.42	7.84	$J_{3,5}$	0.87	0.86	0.65	0.43
4	7.49	7.70	7.69	7.71	$J_{4,5}$	7.89	8.09	7.97	7.97
5	7.13	7.25	7.24	7.26	$J_{4,6}$	1.28	1.16	1.02	1.07
6	7.19	7.22	7.14	7.03	$J_{4,7}$	0.80	0.73	0.48	0.51
7	7.42	7.77	7.77	7.82	$J_{5,6}$	7.27	7.22	7.22	7.24
					$J_{5,7}$	0.92	1.17	1.17	1.08
					$J_{6,7}$	8.43	8.06	8.27	8.00

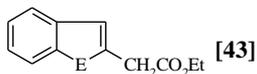
Химические сдвиги ядер ^{125}Te ряда монозамещенных бензотеллурофенов приведены в работах [38, 39]. Они более чувствительны к природе заместителей, чем химические сдвиги ядер ^{77}Se в соответствующих бензо[*b*]селенофенах. Обнаружена хорошая линейная корреляция между химическими сдвигами ядер ^{125}Te бензо[*b*]теллурофенов и теллурофенов, содержащих одни и те же заместители, что указывает на сходство в механизме передачи электронных эффектов последних в обоих гетероциклах.

Значения констант ионизации (pK_a) бензо[*b*]теллурофен-2-карбоновой кислоты и ее гетероаналогов даны в табл. 2. При переходе от бензофуран-2-карбоновой кислоты к бензо[*b*]теллурофен-2-карбоновой кислоте pK_a возрастает примерно на 1.0 [42]. Сопоставление этих pK_a со значениями pK_a теллурофен-2-карбоновой кислоты и ее гетероаналогов [42] показывает, что бензанелирование уменьшает pK_a примерно на 0.35, несмотря на природу гетероатома. Следует отметить, что в отличие от 2-карбоксителлуропроизводных, pK_a бензо[*b*]теллурофен-3-карбоновой кислоты и ее бензо[*b*]фуран-, бензо[*b*]тиофен- и бензо[*b*]селенофенового аналогов близки между собой (5.79, 5.54, 5.67 и 5.65 соответственно) [13].

В табл. 2 приведены также данные по кинетике сольволиза 1-(2-гетарил)этилацетатов [43], показывающие, что скорость сольволиза уменьшается в ряду указанных производных: бензотеллурофена > бензоселенофена > бензофурана > бензотиофена.

Т а б л и ц а 2

Константы ионизации (pK_a)* и ν_{CO} гетероаналогов  [42].
Характеристики сольволиза (30% EtOH, 60 °C) гетероаналогов



E	pK_a	ν_{CO} **	$k \cdot 10^5$ *** (с ⁻¹)	k_E/k_S ***	$k_B/k_M \cdot 10^3$ **4
O	4.20 (4.54)	1758 (1755)	0.95	1.5	4.8
S	4.67 (5.05)	1733 (1734)	0.63	1.0	9.7
Se	4.79 (5.14)	1731 (1728)	1.04	1.7	9.5
Te	5.13 (5.48)	1716 (1721)	3.26	5.2	8.9

* Значение pK_a определяли потенциометрически в смеси H_2O –EtOH (1:1) [42]; в скобках приведены значения pK_a соответствующих не аннелированных гетероаналогов.

** В скобках приведены значения ν_{CO} не аннелированных гетероциклов [42].

*** k_E – константа скорости сольволиза соответствующего гетероцикла, k_S – константа скорости сольволиза 1-(2-бензо[*b*]тиенил)этилацетата [43].

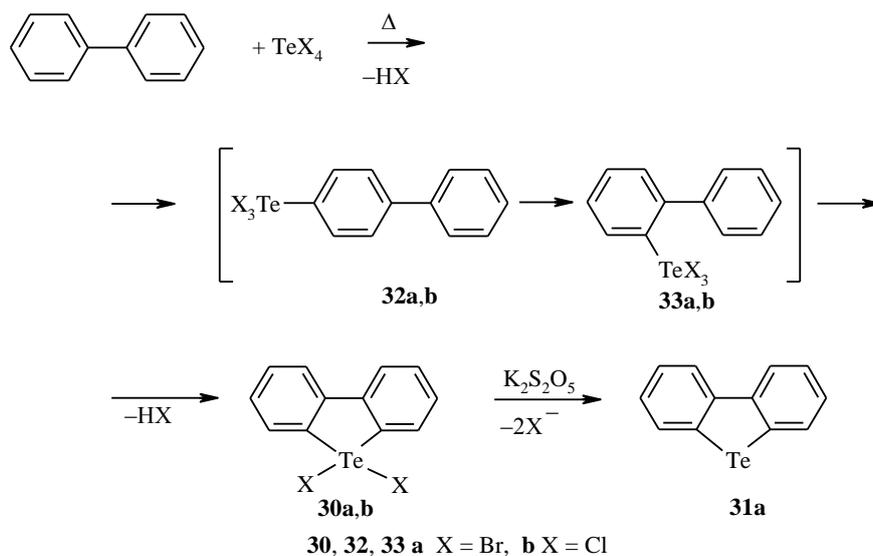
**4 k_B – константа скорости сольволиза бензанелированных, k_M – моноциклических производных [43].

2. ДИБЕНЗО[*b,d*]ТЕЛЛУРОФЕН

Немногочисленные сведения о дибензо[*b,d*]теллурофене и его производных, опубликованные за 1985 г., обобщены в обзорах [4–6].

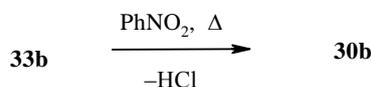
2.1. Синтез дибензо[*b,d*]теллурофена и его производных

Первый представитель дибензотеллурофенов – 5,5-дибромдибензотеллурофен (**30a**) был получен с низким выходом взаимодействием дифенила с TeBr_4 при 240–250 °С [3]. Реакция с TeCl_4 приводит к 5,5-дихлориду **30b** с более высоким выходом. Оба дигалогенида легко восстанавливаются в дибензотеллурофен (**31a**) под действием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ [3]. Возможный механизм получения дигалогенидов **30** включает первоначальное образование 4-бифенилтеллуртригалогенидов **32**, их перегруппировку в 2-изомеры **33**, которые подвергаются циклизации с элиминированием HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Подобный механизм был предложен и экспериментально подтвержден для реакции дифенилового эфира с TeCl_4 , приводящей к 10,10-дихлорфеноксателлуру [44].

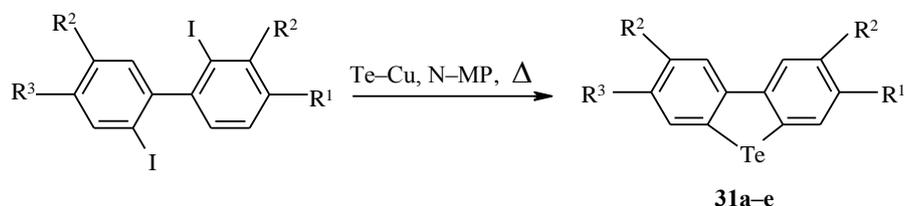


Если реакция между дифенилом и TeCl_4 проводится при более низкой температуре (140–160 °С), она останавливается на стадии образования трихлорида **32b** и не приводит к продукту **30b**, как утверждалось в работе [45]. Действительно, восстановление продукта реакции сульфидом натрия дает красно-оранжевые кристаллы с т. пл. 175.5 °С (очевидно, бис(2-бифенилил)дителлурид), тогда как дибензотеллурофен **31a** является светло-желтым соединением, т. пл. которого 92.0–94.5 °С.

5,5-Дихлорид **30b** был получен с почти количественным выходом кипячением в нитробензоле 2-дифенилтеллуртрихлорида (**33b**) (синтезированного из дифенилтеллуртрихлорида и TeCl_4 , с выходом 76%, или из 2-литийдифенила и TeCl_4 , с выходом 16%) [46].

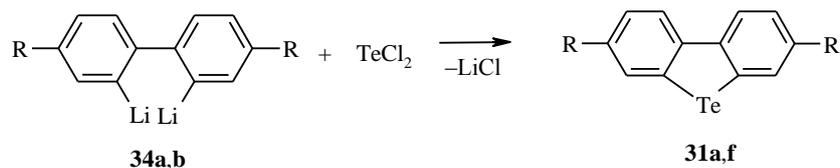


Очевидно, что наиболее общим методом синтеза дибензотеллурофенов является реакция 2,2'-дииоддифенилов с "теллурирующим" агентом в N-метилпирролидоне (N-MP) [47]. Указанный агент, обозначаемый Te-Cu, получают взаимодействием Na_2Te с CuI (соотношение 1:2) в N-MP. Его строение точно не установлено; полагают, что он является смесью Te-содержащих соединений, элементарного теллура и металлической меди [47]. Выходы дибензотеллурофенов **31a-e** составляют 40–52%.



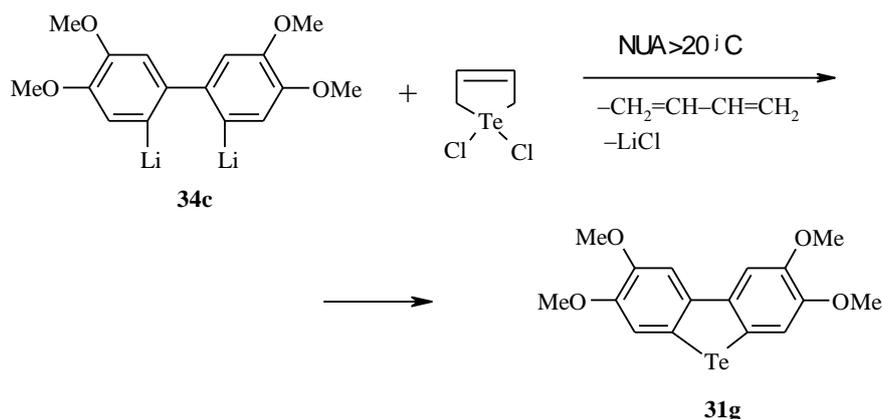
31 b $R^1 = R^3 = \text{H}$, $R^2 = \text{NO}_2$; **c** $R^1 = \text{NO}_2$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Cl}$; **d** $R^1 = R^3 = \text{NO}_2$, $R^2 = \text{H}$;
e $R^1 = \text{NO}_2$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{NH}_2$

В других методах синтеза соединений типа **31** в качестве исходных применяли 2,2'-дилитийдифенилы и ртутьдифенилы [48–51]. Так, дибензотеллурофены **31a,f** получены с выходами 52–54% при взаимодействии дилитиевых производных **34a,b** с TeCl_2 [48, 49, 51]. При использовании вместо TeCl_2 его синтетического эквивалента 1,1-дихлор-2,5-дигидротеллурофена [52] выход гетероцикла **30a** возрастает до 78% [53].

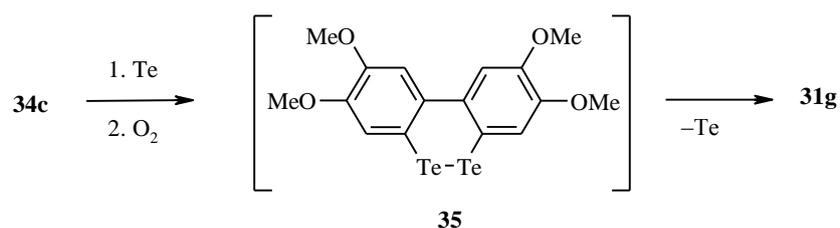


31 f, **34 b** $R = \text{Me}$; **34 a** $R = \text{H}$

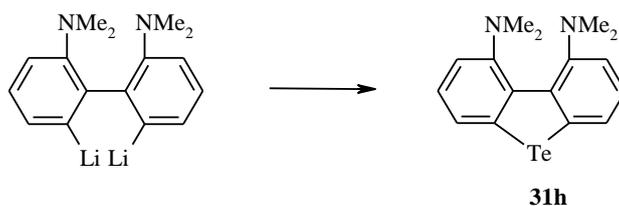
Однако при взаимодействии дилитиевого производного **34c** с 1,1-дихлор-2,5-дигидротеллурофеном продукт **31g** был получен с выходом 13% [53].



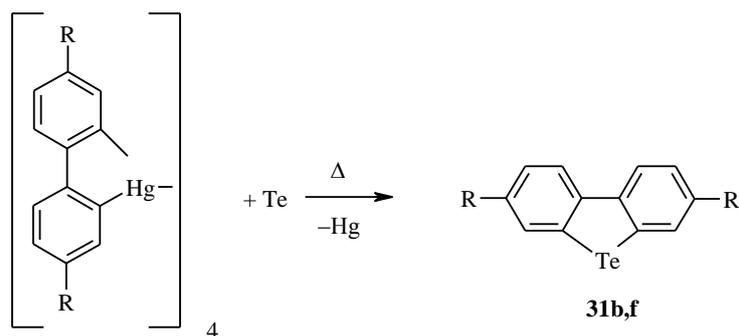
По аналогии с реакцией литийариллов с Te, приводящей после окисления образующихся теллурофенолятов лития ArTeLi к диарилдителлуридам Ar_2Te_2 , можно было ожидать, что обработка дилитиевого производного **34c** теллуром с последующим окислением кислородом воздуха приведет к продукту **35** с шестичленным циклом, включающим два атома Te [53]. Однако единственным продуктом реакции является дибензотеллурофен **31g**, который образуется, вероятно, путем элиминирования атома теллура из соединения **35**.



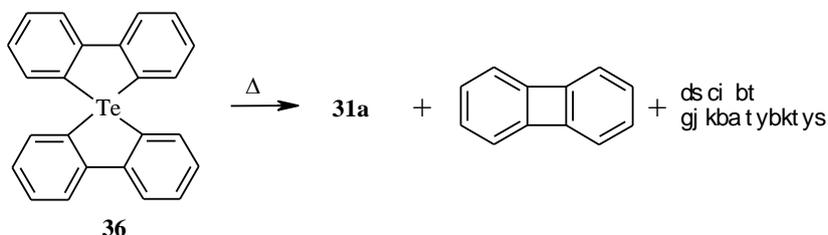
Следует отметить, что селеновый аналог последнего был выделен с выходом всего 4% [53] и крайне низким был выход дибензотеллурофена **31h** [54].



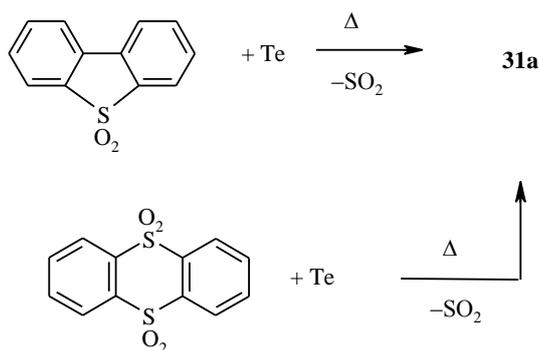
Дибензотеллурофены **31b,f** были получены с достаточно высокими выходами (79–82%) нагреванием Te с тетрамерными 2-ртуть-2,2'-дифениленами [48, 49, 51]. Однако трудная доступность последних делает эту реакцию малоприменимой для препаративного получения продуктов.



То же можно сказать и о получении дибензотеллурофена **31a** термическим разложением бис(2,2'-дифенилен)теллура **36** [48, 49, 51, 55]. Так как предшественником спирана **36** является 2,2'-дилитийдифенил, который может быть прямо превращен в соединение **31a**, эта реакция не имеет существенного синтетического значения.

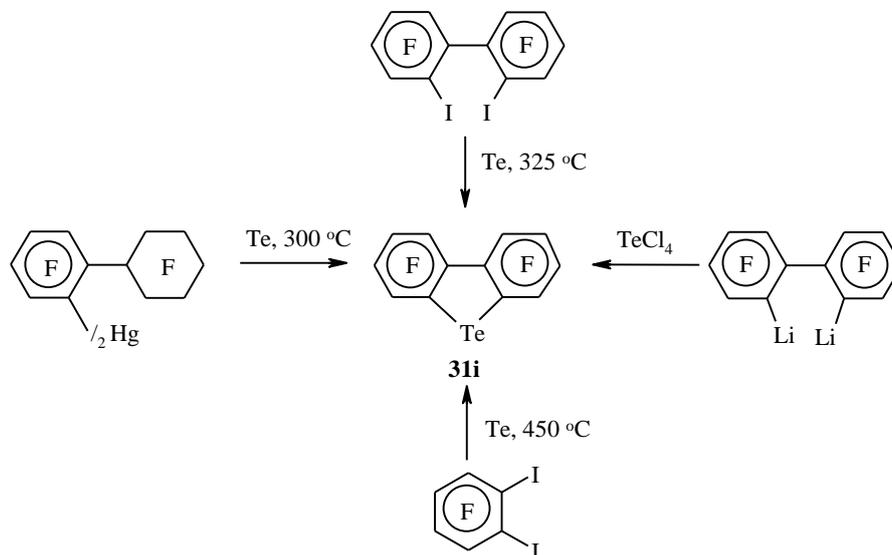


Специфический метод синтеза дибензотеллурофена **31a**, который, очевидно, может быть использован для получения других теллурсодержащих гетероциклов, заключается в нагревании дибензотиофен-S,S-диоксида с порошкообразным теллуrom [56]. Однако выход продукта **31a** всего 10%. Также с малым выходом соединение **31a** было получено и нагреванием 5,5,10,10-тиантентетраоксида с аморфным Te [57].

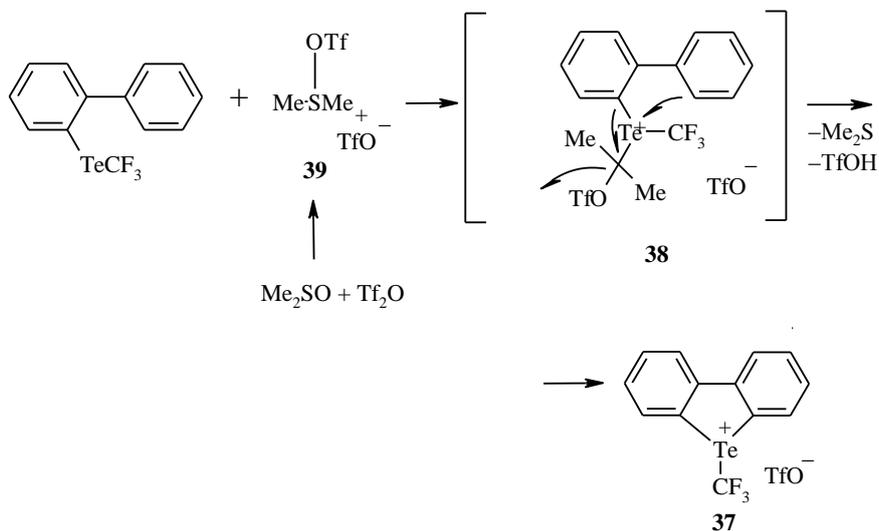


Синтез октафтордибензотеллурофена **31i** был осуществлен высокотемпературным взаимодействием Te с 2,2-диiodоктафтордифенилом (выход 66%) [58], 1,2-диiodтетрафторбензолом (выход 17%) [59, 60] и бис(2-нафтордифенилил)ртуутью (выход 10%) [59]. Тот же продукт был получен

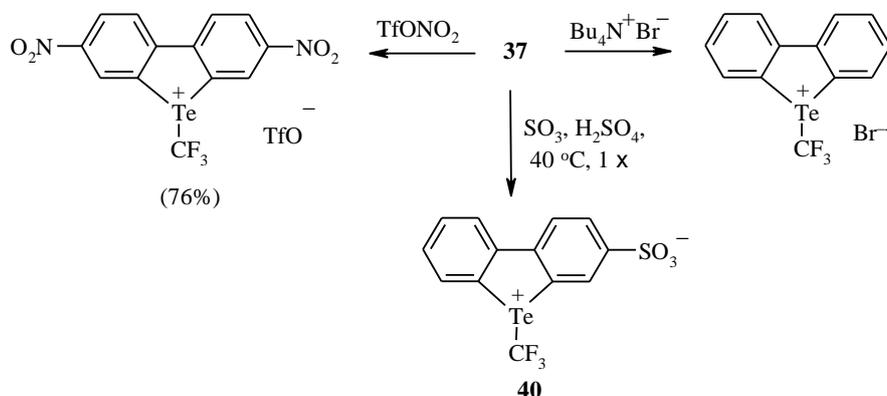
с выходом 17% из 2,2'-дилитийоктафтордифенила и TeCl_4 [58]. Следует отметить, что при взаимодействии 2,2'-дилитийдифенилов **34a** [48, 49] и **34c** [53] с TeCl_4 образуются соответствующие дибензотеллурофен-5,5-дихлориды.



Трифлат Те-(трифторметил)дибензотеллурофения **37** был получен с выходом 84% реакцией 2-дифенилил(трифторметил)теллурида с ДМСО и Tf_2O [61, 62]. Интермедиатом этой реакции является, вероятно, соль **38**, образующаяся путем атаки сульфониевой соли **39** по атому теллура.



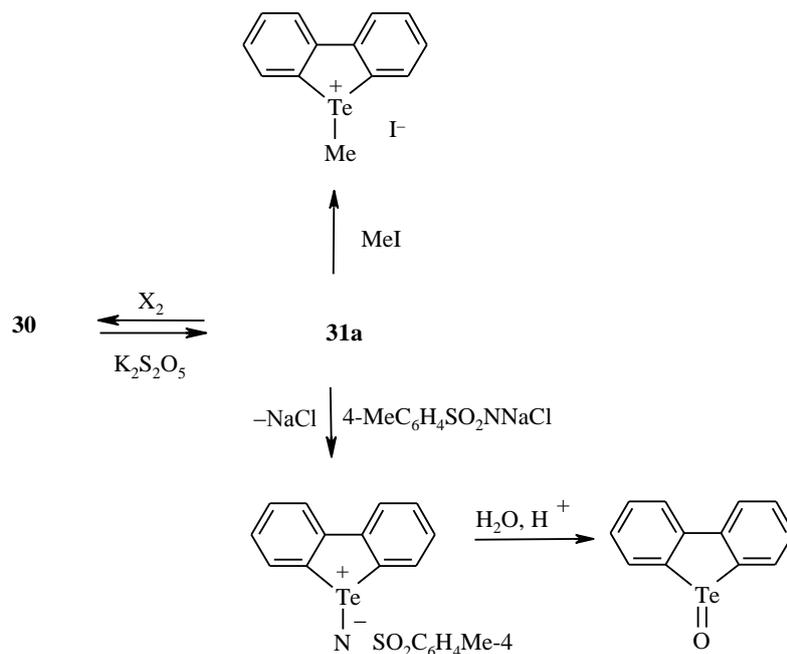
Соль **37** была также получена из 2-дифенил(трифторметил)теллурида и брома в CH_2Cl_2 с последующим введением в реакционную смесь TfOH [62]. Некоторые реакции соли **37** [62, 63] приведены ниже.



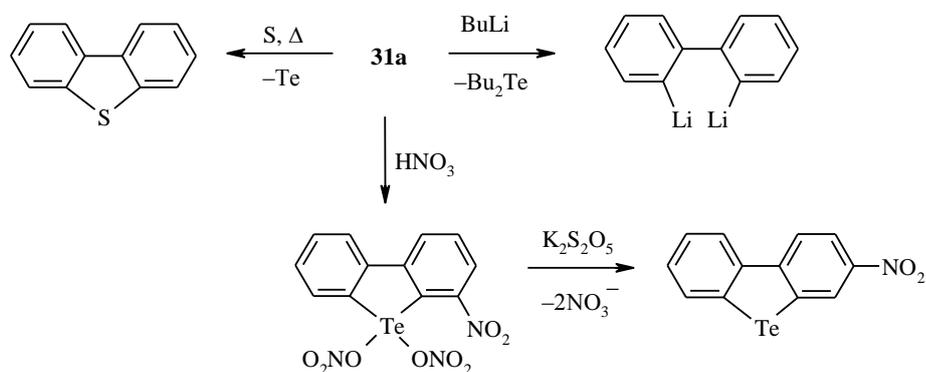
Соль **37**, ее серный и селеновый аналоги являются электрофильными трифторметилирующими соединениями, реакционная способность которых возрастает в порядке $\text{Te} < \text{Se} < \text{S}$ [62]. С практической точки зрения более удобным является использование солей типа **40** [63], поскольку они обладают высокой трифторметилирующей способностью, а побочные продукты реакции – дибензотеллурофен-3-сульфоновая кислота и ее аналоги – растворимы в воде и легко отделяются от продуктов трифторметилирования.

2.2. Реакции дибензо[*b,d*]теллурофена и его производных

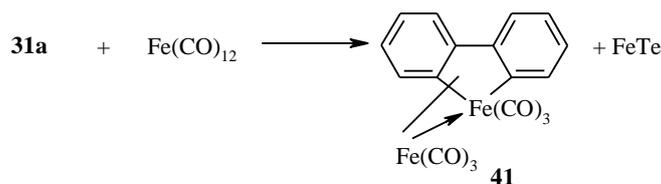
Как и другие теллурсодержащие соединения, дибензо[*b,d*]теллурофен **31a** легко вступает в реакции окислительного присоединения галогенов, образуя дибензотеллурофен-5,5-дигалогениды с высокими выходами [46, 48, 49]. Поскольку последние легко восстанавливаются в исходное соединение **31a** под действием $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, указанные превращения используют для очистки дибензотеллурофена [48, 49]. Реакция с MeI приводит к иодиду Те-метилдибензотеллурофения, который неустойчив и разлагается при нагревании в этаноле. Обработкой дибензо[*b,d*]теллурофена хлорамин-Т был получен 2,2'-бифенилентеллуртозиламин [49, 51]. Гидролиз этого соединения приводит к дибензотеллурофеноксиду [49]. Синтез последнего был осуществлен также гидролизом дибензотеллурофен-5,5-дихлорида [3].



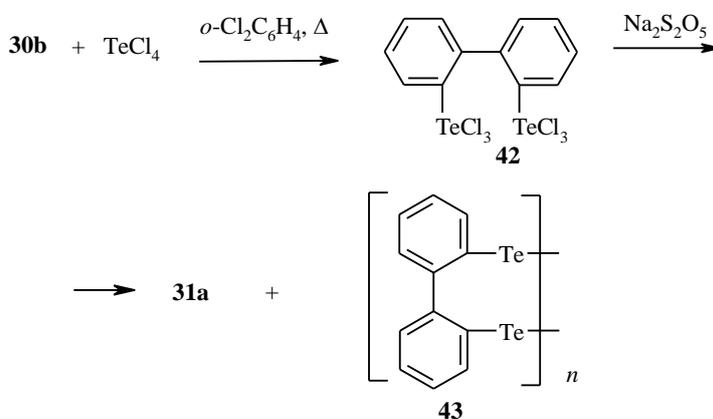
При обработке дибензотеллуурофена **31a** избытком BuLi происходит разрыв обеих связей C–Te, в результате чего образуются 2,2'-дилитийдифенил и дибутилтеллурид [50]. При нагревании соединения **31a** с порошкообразной серой атом теллура замещается на атом серы [3]. Действие концентрированной азотной кислоты приводит к 3-нитродибензотеллуурофен-5,5-динитрату, который при восстановлении дает 3-нитродибензотеллуурофен [57].



С HgCl₂, 1,3,5-тринитробензолом [49], пикриновой кислотой [49, 64] и тетрацианохинодиметаном (ТЦХДМ) [65] дибензотеллуурофен образует стабильные аддукты состава 1:1. Трижелезододекарбонил его детеллурирует, при этом основными продуктами являются дибензоферрол **41**, выделяемый с выходом 28%, и FeTe [66].



Как и нециклические диарилтеллурдихлориды, образующие при взаимодействии с TeCl_4 арилтеллуртрихлориды [67], дибензотеллуорофен-5,5-дихлорид **30b** при кипячении с TeCl_4 в *o*-дихлорбензоле превращается в 2,2-бис(трихлортеллуоро)дифенил **42** (выход 87%) [68]. При восстановлении этого продукта водным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ получается поли(*o*-фенилендителлурид) **43**, загрязненный примесью металлического теллура; побочным продуктом реакции является дибензотеллуорофен **31a**, выделяемый с выходом 8%.



2.3. Молекулярная и кристаллическая структура дибензотеллуорофена и его производных*

Методом РСА изучены молекулярная и кристаллическая структуры дибензотеллуорофена **31a** [69], его комплекса с ТЦХДМ [65] и дибензотеллуорофен-5,5-дииодида [70]. Молекула дибензотеллуорофена практически плоская; диэдральные углы между бензольными кольцами и гетероциклом составляют 1.4 и 0.6°. Длина связи $\text{Te}-\text{C}$ (2.087 Å) находится в пределах, обычных для подобных связей [71]. Валентный угол $\text{C}-\text{Te}-\text{C}$ (81.7°) минимален в ряду родственных гетероциклических систем, содержащих в качестве гетероатомов элементы VIA группы.

Дибензотеллуорофен-5,5-дииодид имеет строение тригональной бипирамиды [70]. Дибензотеллуоровый фрагмент этого соединения показывает большее отклонение от планарности по сравнению с дибензотеллуорофеном: диэдральные углы 3.3°. Длина связи $\text{Te}-\text{C}$ (2.12 Å) и валентный угол $\text{C}-\text{Te}-\text{C}$ (81.8°) почти такие же, как в дибензотеллуорофене. Атомы

* См. также: Э. Лукевиц, П. Арсенян, С. Беляков, О. Пудова, *ХГС*, 867 (2002). – Прим. ред.

иода занимают апикальные положения. Длина связи Те–I составляет 2.936 Å, а угол I–Те–I – 178.5°. Атом Те образует слабые межмолекулярные связи с атомами I двух соседних молекул; длины связей Те...I 3.717 и 3.696 Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов Те и I 4.35 Å [72]). Таким образом, с учетом вторичных связей координационный полиэдр при атоме Те представляет собой октаэдр. Взаимодействия Те...I связывают отдельные молекулы диоида в кристалле в полимерные цепи.

В спектре ЯМР ¹²⁵Те химический сдвиг для дибензотеллуурофена составляет 486.3 м. д. [73]. В работе [74] изучены масс-спектры октафтор-дибензотеллуурофена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 00-15-97320) и INTAS (проект 884-01).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F. Fringuelli, G. Marino, A. Taticchi, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **21**, 119 (1977).
2. M. Renson, in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Eds. S. Patai, Z. Rappoport, J. Wiley, New York etc., 1986, **1**, Ch. 13, p. 400.
3. C. Courtot, M. Bastani, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **203**, 197 (1936).
4. E. H. Braye, W. Hubel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4406 (1961).
5. И. Д. Садеков, В. И. Минкин, *XГС*, 138 (1971).
6. I. D. Sadekov, G. M. Abakarov, E. I. Sadekova, V. I. Minkin, *Sulfur Rep.*, **6**, 15 (1986).
7. F. P. Mazza, E. Melchionna, *Rend. Acad. Sci. Fis. Napoli*, **34**, 54 (1929); *Chem. Abstr.*, **23**, 2955 (1929).
8. W. V. Farrar, *Research*, **4**, 177 (1951).
9. J. L. Piette, M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **80**, 521 (1971).
10. J. L. Piette, M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **79**, 367 (1970).
11. J. L. Piette, J. M. Talbot, J. C. Genard, M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2468 (1973).
12. J. L. Piette, M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **80**, 669 (1971).
13. J. M. Talbot, J. L. Piette, M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **89**, 763 (1980).
14. L. Brandsma, H. Hommes, H. D. Verkruijsse, R. L. P. de Jong, *Rec. Trav. Chim.*, **104**, 226 (1985).
15. H. Sashida, K. Sadamori, T. Takahashi, *Synth. Commun.*, **28**, 713 (1998).
16. M. de M. Campos, N. Petragani, *Tetrahedron*, **18**, 527 (1962).
17. J. Bergman, L. Engman, *J. Organomet. Chem.*, **199**, 377 (1980).
18. J. Bergman, L. Engman, *Tetrahedron Lett.*, 1509 (1979).
19. J. Lalezari, A. Shafiee, H. Goldolab, *J. Heterocycl. Chem.*, **10**, 655 (1973).
20. Н. А. Корчевин, Н. В. Руссавская, Э. Н. Сухомазова, Л. В. Клыба, Э. Н. Дерягина, М. Г. Воронков, *Металлорган. химия*, **2**, 1320 (1989).
21. J. M. Talbot, J. L. Piette, M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 294 (1976).
22. P. Cagniant, R. Close, G. Kirsch, D. Cagniant, *Compt. Rend., Acad. Sci., Ser. C*, **281**, 187 (1975).
23. J. Coppenolle, J. L. Piette, M. Renson, *Chem. Scr.*, **8A**, 116 (1975).
24. N. Dereu, M. Renson, *J. Organomet. Chem.*, **258**, 163 (1983).
25. И. Д. Садеков, В. Л. Ниворожкин, А. А. Ладатко, В. И. Минкин, *XГС*, 1050 (1980).
26. K. Ramasamy, M. Murugesan, P. Shanmugan, *Synthesis*, 842 (1978).
27. A. Maercker, H. Bodenstein, L. Brandsma, *Angew. Chem.*, **104**, 1387 (1992).
28. R. Weber, J. L. Piette, M. Renson, *J. Heterocycl. Chem.*, **15**, 865 (1978).
29. W. Lohner, K. Praefcke, *J. Organomet. Chem.*, **208**, 35 (1981).
30. W. Lohner, K. Praefcke, *J. Organomet. Chem.*, **194**, 173 (1980).

31. J. L. Piette, P. Andre, M. Renson, *Compt. Rend., Acad. Sci.*, **C276**, 1035 (1973).
32. R. Weber, L. Christiaens, M. Renson, *Chem. Scr.*, **8A**, 116 (1975).
33. J. F. Müller, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 2646 (1975).
34. N. P. Buu-Hoi, M. Mangane, M. Renson, J. L. Piette, *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 219 (1970).
35. G. Mille, M. Guilliano, J. Chouteau, *Spectrochim. Acta*, **39A**, 1033 (1983).
36. P. Faller, J. Weber, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3193 (1972).
37. G. Llabres, M. Baiwir, J. L. Piette, L. Christiaens, *Tetrahedron Lett.*, 3177 (1972).
38. T. Drakenberg, A. B. Hornfeldt, S. Gronowitz, J. M. Talbot, J. L. Piette, *Chem. Scr.*, **13**, 152 (1978).
39. W. Lohner, K. Praefcke, *J. Organomet. Chem.*, **208**, 39 (1981).
40. P. J. Black, M. L. Hofferma, *Austral. J. Chem.*, **18**, 353 (1965).
41. K. D. Bartle, D. W. Jones, R. S. Mattheesis, *Tetrahedron*, **27**, 5177 (1971).
42. F. Fringuelli, A. Taticchi, *J. Heterocycl. Chem.*, **10**, 89 (1973).
43. S. Clementi, F. Fringuelli, P. Linda, G. Marino, G. Savelli, A. Taticchi, J. Piette, *Gazz. Chim. Ital.*, **107**, 339 (1977).
44. H. D. K. Drew, *J. Chem. Soc.*, 223 (1926).
45. T. N. Srivastava, S. Mehrotra, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **15**, 709 (1985).
46. J. D. McCullough, *Inorg. Chem.*, **14**, 2285 (1975).
47. H. Suzuki, T. Nakamura, T. Sakaguchi, K. Ohta, *J. Org. Chem.*, **60**, 5274 (1995).
48. D. Hellwinkel, G. Fahrbach, *Tetrahedron Lett.*, 1823 (1965).
49. D. Hellwinkel, G. Fahrbach, *Liebigs Ann. Chem.*, **712**, 1 (1968).
50. D. Hellwinkel, G. Fahrbach, *Chem. Ber.*, **101**, 574 (1968).
51. D. Hellwinkel, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **192**, 158 (1972).
52. J. Bergman, L. Engman, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2715 (1981).
53. L. Engman, *J. Heterocycl. Chem.*, **21**, 413 (1984).
54. H. A. Staab, M. Hone, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 1905 (1988).
55. D. Hellwinkel, *Organomet. Synth.*, **4**, 608 (1988).
56. N. M. Cullinane, A. G. Ross, C. A. Plummer, *J. Chem. Soc.*, 151 (1939).
57. R. Passerini, G. Purello, *Ann. Chim. (Ital.)*, **48**, 738 (1958).
58. S. C. Cohen, M. L. N. Reddy, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.*, **11**, 563 (1968).
59. C. M. Woodward, G. Hughes, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.*, **112**, 9 (1976).
60. S. C. Cohen, M. L. N. Reddy, A. G. Massey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 451 (1967).
61. T. Umemoto, S. Ishihara, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 3579 (1990).
62. T. Umemoto, S. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2156 (1993).
63. T. Umemoto, S. Ishihara, K. Adachi, *J. Fluor. Chem.*, **74**, 77 (1995).
64. N. S. Dance, C. H. W. Jones, *Can. J. Chem.*, **56**, 1746 (1978).
65. H. B. Singh, W. R. McWhinnie, R. F. Ziolo, C. H. W. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1267 (1984).
66. H. B. Singh, W. R. McWhinnie, H. L. Chen, M. Sun, T. A. Hamor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1545 (1996).
67. И. Д. Садеков, А. Я. Бушков, В. И. Минкин, *ЖОХ*, **42**, 129 (1972).
68. И. Д. Садеков, Б. Б. Ривкин, А. Г. Маслаков, В. И. Минкин, *ХГС*, 420 (1987).
69. J. D. McCullough, *Inorg. Chem.*, **14**, 2639 (1975).
70. J. D. McCullough, *Inorg. Chem.*, **14**, 1142 (1975).
71. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1 (1987).
72. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3-rd Ed, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960.
73. C. H. W. Jones, R. D. Sharma, *J. Organomet. Chem.*, **332**, 115 (1987).
74. S. C. Cohen, A. G. Massey, G. F. Lanthier, G. F. Miller, *Org. Mass Spectrom.*, **6**, 373 (1972).

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии РГУ,
Ростов-на-Дону 344090, Россия

Поступило в редакцию 09.10.2002