

β-Теллураокролеины и β-теллурувинилкетоны: синтез, реакции и строение

И.Д.Садеков

Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Ростовского государственного университета
344090 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/2, факс (863) 243–4667

Систематизированы и обобщены данные по синтезу, реакциям и строению новых теллуруорганических синтонов — β-теллурувинилкарбонильных соединений. Особое внимание обращено на использование этих соединений для получения теллуросодержащих гетероциклов.
Библиография — 57 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1051
II. Методы синтеза и реакции β-теллурувинилкарбонильных соединений	1052
III. Строение и спектральные характеристики β-теллурувинилкарбонильных соединений	1061
IV. Заключение	1062

I. Введение

β-Теллураокролеины и β-теллурувинилкетоны представляют большой интерес в качестве исходных веществ для получения теллуросодержащих гетероциклов различных типов и металл-хелатов с координационными узлами MO_2Te_2 и MN_2Te_2 (M — металл). Однако химия этих соединений была исследована весьма слабо. Первые представители β-арилтеллураокролеинов и β-теллурувинилкетонов были получены реакцией нуклеофильного присоединения арентеллурилат-анионов ArTe^- к α-ацетиленовым альдегидам и кетонам (выходы 65–75%).¹ Аналогично нуклеофильным присоединением теллурид-аниона Te^{2-} к α-ацетиленовым кетонам осуществлен синтез ди(β-ацилвинил)теллуридов (выходы 3–11%)² (причины низких выходов кетонов будут обсуждены ниже). Два других типа β-теллурувинилкарбонильных соединений — арил(β-хлортеллурувинил)кетоны и арил(β-тригалогентеллурувинил)кетоны получены в 1980-х гг.³ Первые были синтезированы в четыре стадии; на заключительной стадии осуществляют перегруппировку 3-(арилтеллуру)-пропеноилхлоридов (выходы 50–95%).³ Арил(β-тригалогентеллурувинил)кетоны получены с хорошими выходами при окислении теллуруенилгалогенидов галогенами.⁴

β-Теллурувинилкарбонильные соединения были ранее использованы только для получения теллурофенов, содержащих в положении 2 сильные электроноакцепторные группировки (NO_2 , CHO, COMe, CO_2Et),⁵ а также 1,6-диокса-6а-теллурапенталенов.⁶

И.Д.Садеков. Доктор химических наук, заведующий лабораторией теллуруорганических соединений НИИФХХ РГУ.
Телефон: (863) 243–3894, e-mail: sadek@ipoc.rnd.runnet.ru
Область научных интересов: синтез, реакционная способность и строение ароматических и гетероциклических соединений теллура, химия σ- и π-теллуранов, внутримолекулярная координация $\text{O(N)} \rightarrow \text{Te}$.

Дата поступления 24 июня 2002 г.

Существенный прогресс в области химии β-теллураокролеинов и β-теллурувинилкетонов был достигнут в последние 8–10 лет благодаря разработке методов их синтеза. Синтезирован новый тип β-теллурувинилкарбонильных соединений — (β-формилвинил)метилтеллуридгалогениды, которые оказались удобными исходными веществами для получения (β-галогентеллурувинил)карбонильных производных и неизвестных ранее (β-галогентеллурувинил)альдиминов. На основе β-теллурувинилкарбонильных соединений разработаны препаративные методы получения разнообразных теллуросодержащих гетероциклов.

Для теллуруорганических соединений характерно образование внутримолекулярных координационных связей гипервалентного типа между атомом кислорода или азота и атомом теллура ($\text{O(N)} \rightarrow \text{Te}$), длины которых меняются в широких пределах, приближаясь в ряде случаев к длинам обычных ковалентных связей. Подобного рода связи изучены в основном для ароматических производных, в которых различные теллуруцентрированные группировки (TeHal , TeOR , TeOCOR , TeSCN , TeR , Te(R)Hal_2 , TeHal_3 и др.) находятся в орто-положении по отношению к заместителям, содержащим sp^2 - или sp^3 -гибридизованные атомы кислорода или азота (CHO , COR , CO_2R , NO_2 , $\text{CH}=\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$, CH_2NR_2).^{7–9} Внутримолекулярная координация $\text{O(N)} \rightarrow \text{Te}$ стабилизирует различные теллуруорганические соединения и, прежде всего, производные дикоординированного теллура, термодинамически и кинетически неустойчивые в отсутствие таких связей, и существенно влияет на реакционную способность. Получение арентеллуруенилгалогенидов,^{7–10} -азидов,^{8,10} -ацилатов,^{7,8,10} -алкоксидов^{8,10} в чистом виде возможно, если они содержат координационные связи $\text{O(N)} \rightarrow \text{Te}$. Теллуруцентрированные цикlopentadiены устойчивы, если в них в качестве теллуросодержащих заместителей выступают фрагменты или *o*-телланилформилбензола, или азометинов на его основе.¹¹ Однако данные РСА в ряду β-теллурувинилкарбонильных соединений и (β-галогентеллурувинил)альдиминов с внутримолекулярными координационными связями $\text{O(N)} \rightarrow \text{Te}$ весьма немногочисленны.

II. Методы синтеза и реакции β -теллурувинилкарбонильных соединений

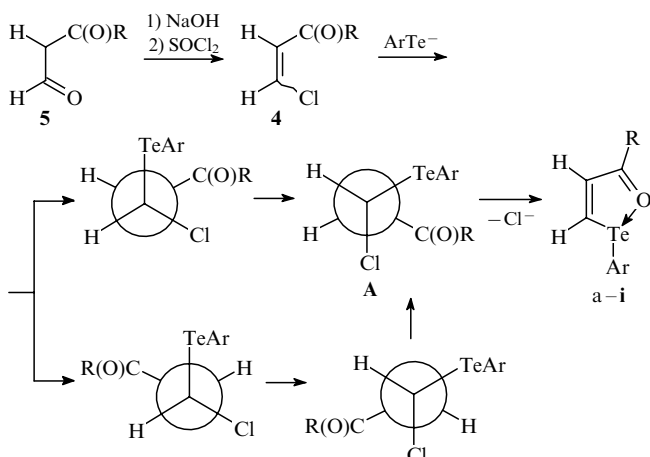
Синтез и реакции β -теллууроакролеинов и аналогичных кетонов в настоящем обзоре рассматриваются отдельно для каждого типа β -теллурувинилкарбонильных соединений. Обсуждены реакции, характерные для карбонильных групп и теллуросодержащих заместителей (реакции по двойным связям до настоящего времени неизвестны), а также трансформации, в результате которых β -теллурувинилкарбонильные соединения и продукты их реакций образуют теллуросодержащие гетероциклы.

1. Синтез β -алкил(арил)теллууроакролеинов и β -алкил(арил)теллурувинилкетонов

Для синтеза β -замещенных теллууроакролеинов и соответствующих кетонов общей формулы $\text{RTeC(R}^1\text{)=C(R}^2\text{)COR}^3$ существуют два основных метода: нуклеофильное замещение атомов хлора в β -хлорвинилкарбонильных соединениях теллуролят-анионами RTe^- и нуклеофильное присоединение RTe^- к тройной связи α -ацетиленовых альдегидов и кетонов. Первая из этих реакций носит более общий характер, поскольку позволяет осуществить синтез соединений с широким набором заместителей в углеродной триаде C=C-C(O) . Реакцией нуклеофильного присоединения можно получить только β -теллурувинилкарбонильные производные, у которых отсутствуют заместители в α -положении.

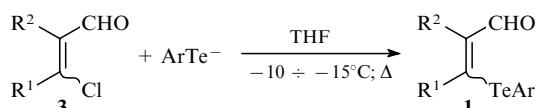
β -Арилтеллууроакролеины (**1**) и β -арилтеллурувинилкетоны (**2**) были получены в результате реакции β -хлорвинилкарбонильных соединений **3**, **4** с арентеллуролят-анионами,^{12–15} которые генерировали взаимодействием ариллития с порошкообразным теллуром в ТГФ или восстановлением диарилдителлуридов литием в ТГФ в присутствии каталитических количеств нафталина (табл. 1, 2).

Стереохимия реакций нуклеофильного замещения атома хлора в β -хлорвинилкарбонильных соединениях арентеллуролят-анионами была изучена на примере β -хлорвинилкетонов **4** ($\text{R} = \text{Ph}$, $4\text{-MeC}_6\text{H}_4$, $4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$),^{12, 14, 15} поскольку конфигурация заместителей при двойной связи этих соединений, равно как и получаемых из них теллурувинилкетонов **2**, могла быть легко определена по величинам констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) олефиновых протонов. Кетоны **4** синтезированы действием SOCl_2 на натриевые соли β -кетальдегидов **5**. Они являются смесью *Z*- и *E*-изомеров с существенным преобладанием последних.



Согласно данным работ^{14, 15} в хлорвинилкетонах **4** соотношение *Z*- и *E*-изомеров зависит от природы заместителя в положении 4 арильного кольца и составляет 0:1 ($\text{R} = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$), 1:12 ($\text{R} = \text{Ph}$), 1:5 ($\text{R} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$), 1:1.5 ($\text{R} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$). В то же время полученные из них арил(β -арилтеллурувинил)кетоны **2a–i** являются исключительно

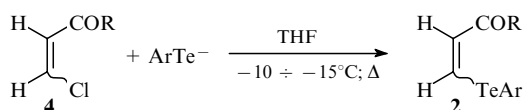
Таблица 1. Синтез β -арилтеллууроакролеинов **1** из β -хлорвинилальдегидов **3**.



Соединение 1	R^1	R^2	Ar	Выход, %	Соотношение <i>Z</i> : <i>E</i>	Ссылки
a	Ph	H	Ph	37	1:0	12–15
b	Ph	H	4-EtOC ₆ H ₄	45	1:0	14, 15
c	Ph	Me	Ph	60	1:2	14, 15
d	Ph	Me	4-EtOC ₆ H ₄	52	1:9	14, 15
e	Ph	Et	Ph	65	1:19	14, 15
f	Ph	Et	4-MeOC ₆ H ₄	58	1:10	14, 15
g	(CH ₂) ₄	Ph	Ph	57	1:0	13–15
h	(CH ₂) ₄	4-MeC ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	52	1:0	14–16
i	(CH ₂) ₄	4-EtOC ₆ H ₄	4-EtOC ₆ H ₄	37	1:0	12–16

Примечание. Соотношение *Z*-, *E*-изомеров определено по спектрам ЯМР ¹H.

Таблица 2. Синтез β -арилтеллурувинилкетонов **2** из β -хлорвинилкетонов **4**.



Соединение 2	R	Ar	Выход, %	Ссылки
a	Ph	Ph	47	12–15
b	Ph	4-MeOC ₆ H ₄	45	12, 14–16
c	Ph	4-EtOC ₆ H ₄	52	13–15
d	4-MeC ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	39	14, 15
e	4-MeC ₆ H ₄	4-EtOC ₆ H ₄	53	14–16
f	4-MeOC ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	45	12, 14, 15
g	4-MeOC ₆ H ₄	4-EtOC ₆ H ₄	39	12, 14–16
h	4-BrC ₆ H ₄	4-MeC ₆ H ₄	55	12, 14, 15
i	4-BrC ₆ H ₄	4-EtOC ₆ H ₄	47	14, 15

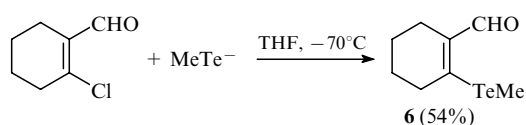
Z-изомерами.^{12, 14, 15} Таким образом, при замещении атома хлора на ArTe^- происходит полное обращение конфигурации в случае *E*-изомеров арил(β -хлорвинил)кетонов **4** и полное сохранение ее в случае *Z*-изомеров. Полученный стереохимический результат был интерпретирован с помощью двустадийного механизма винильного нуклеофильного замещения (реакция винильного замещения через присоединение–элиминирование).¹⁷ Первой стадией процесса является присоединение высоконуклеофильных арентеллуролят-анионов¹⁸ к двойной связи хлорвинилкетонов, электрофильность двойной связи в которых повышена за счет наличия оксогрупп. Из возможных конформеров, возникающих при вращении образующихся карбанионов относительно простой связи, наиболее устойчивым будут очевидно конформеры **A** — стабилизированные координационной связью $\text{O} \rightarrow \text{Te}$. Последующее элиминирование хлорид-иона из конформеров **A** приводит к *Z*-изомерам арил(β -арилтеллурувинил)кетонов **2a–i**, которые дополнительно стабилизируются за счет координации $\text{O} \rightarrow \text{Te}$.^{14, 15}

β -Фенил- β -хлорпропаналь, полученный в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров в соотношении 9:1,¹⁹ при взаимодействии с арентеллуролят-анионами образует исключительно *Z*-изомеры соединений **1a,b**.^{14, 15} Реакция арентеллуролят-анионов с 2-хлорциклогекс-1-ен-1-карбальдегидом происходит с тем

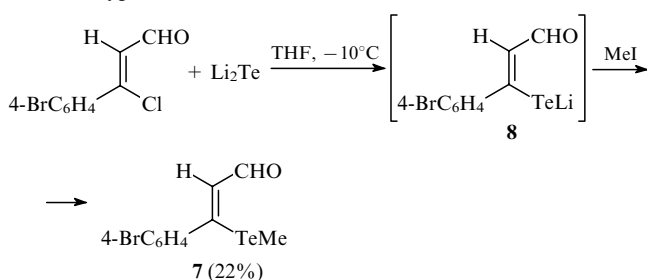
же самым стехиометрическим результатом: образуются только *Z*-изомеры соединений **1g–i** (см. табл. 1).^{14, 15}

В противоположность незамещенным в α -положении хлоракролеинам и аналогичным кетонам соединения **3** ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Me}$, Et) реагируют с аренеллуролат-анионами, давая смеси *E*- и *Z*-изомеров соединений **1c–f**: при этом соотношения изомеров меняются в широких пределах (см. табл. 1). В этом случае взаимодействие $\text{O} \rightarrow \text{Te}$, стабилизирующее конформеры **A**, конкурирует со стерическим отталкиванием объемных фенильных и алкильных групп, что приводит к потере стереоспецифичности реакции.^{14, 15}

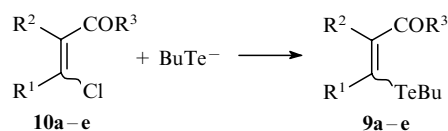
Среди β -алкилтеллурувинилкарбонильных соединений первыми были синтезированы теллурзамещенные альдегиды реакцией нуклеофильного замещения атома хлора в β -хлорвинилкарбонильных производных.^{14, 15, 20} Так, 2-метилтеллурициклогекс-1-ен-1-карбальдегид **6** получен при взаимодействии β -хлорциклогекс-1-ен-1-карбальдегида с метантеллурилатом лития, генерированным из метиллития и теллура в ТГФ; реакция гладко протекает только при -70°C .



Подход к получению β -метилтеллураокролеина **7** основан на взаимодействии эквивалентных количеств соответствующего β -хлорвинилальдегида с теллуридом лития с последующим алкилированием промежуточно образующегося теллурилата лития **8** иодистым метилом.²¹



β -Бутилтеллурувинилкетоны **9a–e** синтезированы реакцией нуклеофильного замещения атома хлора в соответствующих β -хлорвинилкетонах **10a–e** при взаимодействии с бутантеллурилат-анионом, генерированным восстановлением дибутилдителирида диизобутилламинийгидридом.²² Соединения **9a–e** получают в виде смесей *E*- и *Z*-изомеров,²² однако их соотношения не указываются.

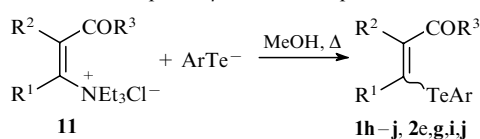


$R^1 = R^3 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$ (**a**); $R^1 - R^3 = (\text{CH}_2)_2$, $R^2 = \text{H}$ (**b**);
 $R^1 - R^3 = (\text{CH}_2)_3$, $R^2 = \text{H}$ (**c**); $R^1 = \text{Me}$, $R^2 - R^3 = (\text{CH}_2)_3$ (**d**);
 $R^1 = \text{Me}$, $R^2 - R^3 = (\text{CH}_2)_4$ (**e**).

Для синтеза β -арилтеллураокролеинов **1** и аналогичных кетонов **2** вместо β -хлорвинилкарбонильных соединений можно использовать хлориды β -ацилвинилтриэтиламмония **11**, которые получают с высокими выходами при обработке хлорвинилкарбонильных производных триэтиламин.²³ Реакции соединений **11** с теллурофенолятами натрия, полученными восстановлением диарилдителиридов боргидридом натрия, проводят в метаноле с последующим кратко-временным кипячением реакционной смеси (табл. 3).

Этот метод получения β -арилтеллурувинилкарбонильных соединений более удобен, чем метод с использованием хлорвинилкарбонильных соединений: аммониевые соли более устойчивы при хранении по сравнению с их хлорными

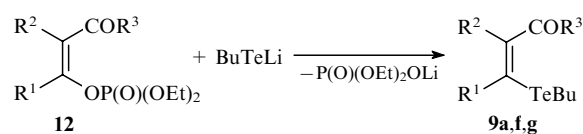
Таблица 3. Синтез β -арилтеллураокролеинов и β -арилтеллурувинилкетонов из хлоридов β -ацилвинилтриэтиламмония **11**.



Соединение	R^1	R^2	R^3	Ar	Выход, %	Ссылки
1h	$(\text{CH}_2)_4$	H		4-MeC ₆ H ₄	71	14–16
1i	$(\text{CH}_2)_4$	H		4-EtOC ₆ H ₄	70	12–16
1j	$(\text{CH}_2)_4$	H		4-ClC ₆ H ₄	79	14–16
2e	H	H	4-MeC ₆ H ₄	4-EtOC ₆ H ₄	79	14–16
2g	H	H	4-MeOC ₆ H ₄	4-EtOC ₆ H ₄	83	12, 14–16
2i	H	H	4-BrC ₆ H ₄	4-EtOC ₆ H ₄	85	14, 15
2j	H	H	Ph	4-MeC ₆ H ₄	86	12, 14–16

аналогами, методика генерирования аренеллуролат-анионов проще в препаративном отношении, а выходы продуктов реакции, как правило, выше.

В качестве исходных соединений при получении β -замещенных теллурувинилкарбонильных соединений были использованы также енолфосфаты **12**.²⁴ Их взаимодействие с бутантеллурилатом лития, приготовленным из бутиллития и порошкообразного теллура в ТГФ, приводит к (β -бутилтеллурувинил)метилкетонам **9a, f, g**.



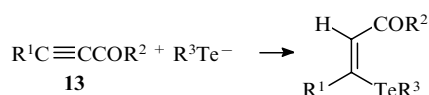
$R^1 = R^3 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$ (**a**); $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Me}$ (**f**);
 $R^1 - R^2 = (\text{CH}_2)_3$, $R^3 = \text{Me}$ (**g**)

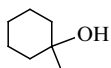
Большое число незамещенных в α -положении теллурувинилкарбонильных соединений было получено реакцией нуклеофильного присоединения алкан(арен)теллурилат-анионов, генерированных восстановлением диалкил(арил)дителиридов боргидридом натрия в метаноле или этаноле, к тройной связи ацетиленовых альдегидов или кетонов **13**.^{1, 14, 15, 25, 26} Реакция протекает в мягких условиях и приводит к β -алкил(арил)теллураокролеинам и соответствующим кетонам с выходами 60–90% (табл. 4).

Стереохимия реакции нуклеофильного присоединения аренеллуролат-анионов к тройной связи была исследована для ацетиленовых производных **13**, где $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{H}$, Ph .^{14, 15, 26} Оказалось, что во всех случаях с высокими выходами образуются *Z*-изомеры. Для (β -арилтеллурувинил)-фенилкетонов **2b, c** величины КССВ олефиновых протонов $^3J_{\text{HH}}$ составляют 8.79 Гц, что соответствует их *cis*-расположению. *Z*-Конфигурация заместителей в β -фенилтеллураокролеине (**1k**) была также установлена на основании спектров ЯМР ^1H .

В то же время взаимодействие бутантеллурилат-аниона с пропаргильным альдегидом приводит к смеси *Z*- и *E*-изомеров альдегида **9h** в соотношении 89:11.²⁶ Причина этого заключается, вероятно, в меньшей электроотрицательности бутильного заместителя по сравнению с фенильным. Действительно, согласно данным квантово-химических расчетов,^{27–30} длина, а следовательно, и прочность внутримолекулярных координационных связей $\text{O}(\text{N}) \rightarrow \text{Te}(\text{II})$ определяется электроотрицательностью заместителей при атоме теллура. Чем выше эта величина, тем короче координационная связь. Ослабление координационной связи при переходе от $R = \text{Ph}$ к $R = \text{Bu}$ приводит к частичному разрыву этой связи в бутильном производном и появлению в растворе *E*-изомера соединения **9h**.

Таблица 4. Синтез β-алкил(арил)теллурувинилкарбонильных соединений присоединением теллурилат-анионов к ацетиленовым альдегидам и кетонам.

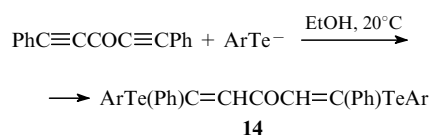


Соединение	R ¹	R ²	R ³	Выход, %	Соотношение Z : E	Ссылки
1a	Ph	H	Ph	90	1 : 0 ^a	14, 15, 25
1b	Ph	H	4-EtOC ₆ H ₄	61	1 : 0 ^a	14, 15
1k	H	H	Ph	80	1 : 0 ^b	26
1l	Ph	H	4-MeC ₆ H ₄	76	—	25
1m	Ph	H	4-MeOC ₆ H ₄	68	—	25
3b	H	Ph	4-MeC ₆ H ₄	86	1 : 0 ^b	14, 15
3c	H	Ph	4-EtOC ₆ H ₄	89	1 : 0 ^b	14, 15
3j	H	Ph	4-MeOC ₆ H ₄	71	—	1
3k	Bu	Ph	4-MeOC ₆ H ₄	68	—	1, 25
3l	Bu	Me	4-MeOC ₆ H ₄	71	—	1
3m		Ph	Ph	84	—	25
3n	Ph	Ph	Ph	86	—	25
3o	Ph	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	74	—	1
9h	H	H	Bu	84	89 : 11	26

^a Отнесение сделано на основании идентичности полученных соединений и синтезированных из β-хлоракролеинов.

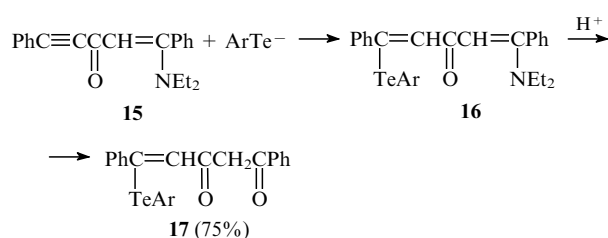
^b Отнесение сделано на основании величин КССВ олефиновых протонов в спектрах ЯМР ¹H.

Арентеллурилат-анионы, которые являются наиболее сильными нуклеофилами в ряду структурно родственных анионов ArM[−] (M = O, S, Se, Te),¹⁸ образуют при взаимодействии с симметричными диацетиленовыми кетонами только диаддукты **14** (выходы 84–88%).²⁵ В то же время спирты и фенолы могут присоединяться по одной или обоим тройным связям в зависимости от условий реакции.



Ar = Ph, 4-MeC₆H₄.

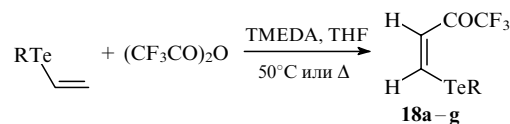
Вследствие относительно низкой электрофильности тройной связи в β-аминовинилэтилкетонах **15** они не реагируют с такими нуклеофилами, как амины, спирты, фенолы. Однако арентеллурилат-анионы довольно легко присоединяются к соединениям **15**. Так, кетон **16** был получен с выходом 68%.²⁵ При кислотном гидролизе этого кетона отщепляется диэтиламин и образуется дикетон **17**.²⁵




Ar = 4-MeC₆H₄.

Специфический метод синтеза был использован для получения β-трифторацетилвинилтеллуридов **18a–g**.³¹ Подобно другим гетерозамещенным олефинам (винилсульфидам, виниловым эфирам, N-виниламидам, карбазолам и др.) (см. ссылки в ³¹), винилтеллуриды RTeCH=CH₂ взаимодействуют с трифторуксусным ангидридом в ТГФ, давая кетоны **18a–g** с выходами 50–84%. Однако в отличие от приведенных выше гетерозамещенных олефинов в этом слу-

чае необходимо использование катализаторов. Наиболее эффективным из них является N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (TMEDA). При этом выходы алкилвинилтеллуридов **18a–d** выше, чем выходы соединений **18e–g**.



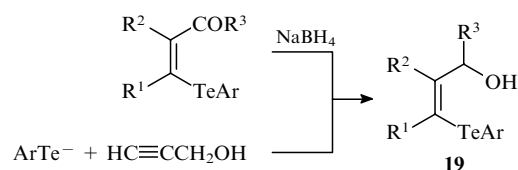
R = Buⁿ (**a**), Buⁱ (**b**), EtO₂C(CH₂)₂ (**c**), NC(CH₂)₂ (**d**), Ph (**e**),

 NCH₂CH=CH₂ (**f**), PhCH=CH (**g**).

Следует отметить, что 1,1-дизамещенный винилтеллурид — 1-бутилтеллуридо-1-фенилэтилен — в эту реакцию не вступает.³¹

2. Реакции β-алкил(арил)теллурукарбонильных соединений

Реакции β-алкил(арил)теллурувинилкарбонильных соединений изучены довольно слабо. Подобно другим альдегидам и кетонам, они восстанавливаются боргидридом натрия в 3-арилтеллуридопроп-2-ен-1-олах **19**¹³ — исходные соединения для синтеза 5H-оксателлуридов-1,2. Соединения **19** (R¹ = R² = H) были получены также реакцией нуклеофильного присоединения арентеллурилат-анионов к тройной связи пропаргильного спирта.^{13, 32, 33}

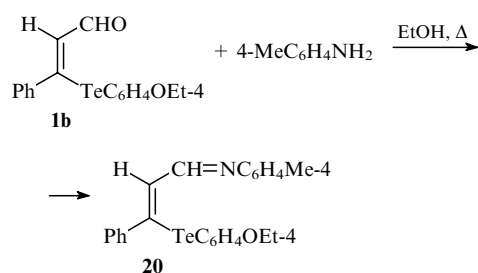


R¹ = R² = H, R³ = Ar = Ph; R¹ = Ph, R² = R³ = H; Ar = Ph,

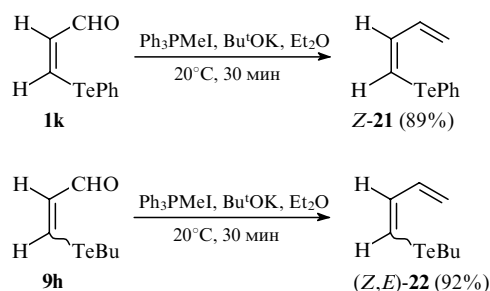
4-EtOC₆H₄; R¹–R² = (CH₂)₄, R³ = H; Ar = Ph, 4-EtOC₆H₄;

R¹ = R² = R³ = H; Ar = Ph, 4-MeOC₆H₄, 4-EtOC₆H₄.

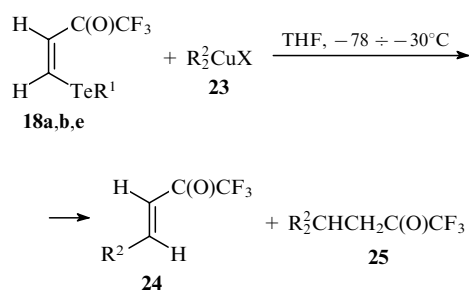
Азометин **20** получен конденсацией β -арилтеллууроакролеина **1b** с *n*-толуидином.¹⁵



β -Алкил(арил)теллууроакролеины, в частности соединения **1k** и **9h**, вступают в реакцию Виттига с трифенилметилфосфораном, генерируемым *in situ*, с образованием диенилтеллуридов **21** и **22**.²⁶ Реакция протекает с сохранением конфигурации исходных олефинов.



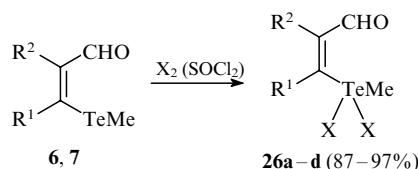
(*Z*)- β -Алкил(арил)теллурувинилтрифторметилкетоны **18a,b,e** при низких температурах ($-78 \div -30^\circ\text{C}$) реагируют с цинккупратами **23**, образуя *E*-изомеры α,β -ненасыщенных трифторметилкетонов **24**.³⁴ Однако высокие выходы соединений **24** достигаются только при использовании купратов **23**, в которых $\text{R}^2 = \text{Ar}$, $\text{CH}=\text{CHPh}$. В случае алкилцинккупратов выход кетонов **24** не превышает 70%; в качестве побочных продуктов образуются диалкилированные кетоны **25** (выходы 11–19%).³⁴



$\text{R}^1 = \text{Bu}^n$ (**a**), Bu^i (**b**), Ph (**e**); $\text{R}^2 = \text{Ph}$, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-EtO₂CC₆H₄, PhCH=CH, C₈H₁₇, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅; X = (CN)(ZnCl)₂, ZnCl.

Следует отметить, что при взаимодействии медьорганических производных Ph₂CuLi, Ph₂CuMgBr, Ph₂Cu(CN)Li₂, Ph₂Cu(CN)(MgBr)₂ с кетонами **18a,b,e** преимущественно образуются дифенильные производные **25**, тогда как кетоны **24** являются побочными продуктами реакции.³⁴

К настоящему времени описана только одна реакция теллурамещенных α,β -ненасыщенных альдегидов, в которой участвует дикоординированный атом теллура. Как и другие винилтеллуриды,³⁵ соединения **6, 7** в мягких условиях (PhH, 0–5°C) окисляются галогенами или тионилхлоридом в производные тетракоординированного теллура **26a–d**.^{15, 20, 21}



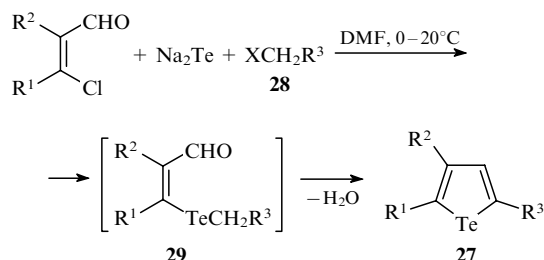
$\text{R}^1 - \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$, X = Cl (**a**), Br (**b**), I (**c**); $\text{R}^1 = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{H}$, X = Br (**d**).

3. Синтез теллуросодержащих гетероциклов

а. Теллурофены

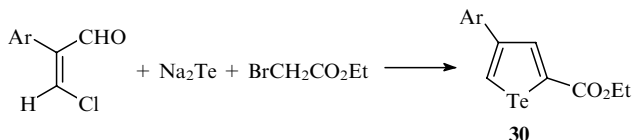
Ряд замещенных теллурофенов **27**, содержащих в положении 2 сильные электроакцепторные группировки, был синтезирован взаимодействием α,β -ненасыщенных β -хлорзамещенных альдегидов с теллуридом натрия и α -галогенметильными производными **28**.^{5, 36, 37}

Реакция протекает в мягких условиях и приводит к гетероциклам **27** с выходами 25–30%. Очевидно, что промежуточными продуктами в этой реакции являются теллурамещенные альдегиды **29**.



$\text{R}^1 = \text{Bu}^i$, $\text{R}^2 = \text{H}$; $\text{R}^3 = \text{CHO}$, COMe, CO₂Et, NO₂;
 $\text{R}^1 = 3\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, 4-MeOC₆H₄; $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{CO}_2\text{Et}$;
 $\text{R}^1 - \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$; $\text{R}^3 = \text{COMe}$, CO₂Et, NO₂;
 $\text{R}^1 - \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_5$, $\text{R}^3 = \text{CO}_2\text{Et}$; X = Cl, Br.

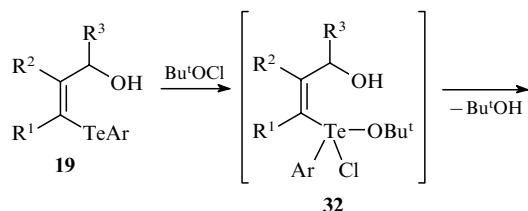
При использовании α -арил- β -хлорахролеинов были синтезированы 2,4-дизамещенные теллурофены **30**.³⁸

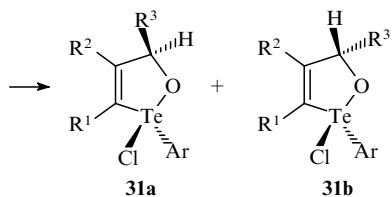


Описанные выше методы получения теллурофенов подобны реакциям, применяемым для синтеза замещенных тиофенов и селенофенов.

б. 2-Арил-2-хлор-5H-оксателлуролы-1,2

3-Арилтеллуропроп-2-ен-1-олы **19**^{13, 32, 33} были использованы в качестве исходных веществ для получения тетракоординированных производных 5H-оксателлуурола-1,2.^{13, 33} Так, 2-арил-2-хлор-5H-оксателлуурола-1,2 **31a,b** синтезированы с выходами 44–82% окислением спиртов **19** Bu^tOCl. Реакция протекает, вероятно, через промежуточное образование δ -теллуранов **32**, которые, элиминируя молекулу Bu^tOH, превращаются в гетероциклы **31a,b**.¹³





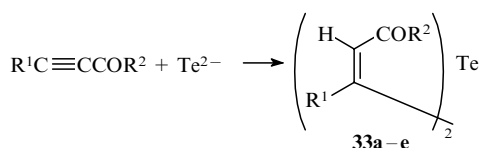
$R^1 = R^2 = R^3 = H$; Ar = Ph, 4-MeOC₆H₄, 4-EtOC₆H₄; $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Ar = Ph$; $R^1 = Ph$, $R^2 = R^3 = H$; Ar = Ph, 4-EtOC₆H₄.

Оксателлулолы **31**, содержащие заместители в положении 5 гетероцикла, получают в виде смеси двух изомеров, о чем свидетельствуют спектры ЯМР ¹H этих соединений. Так, сигнал метиновых протонов 2,5-дифенил-2-хлор-5H-оксателлулолов-1,2 наблюдается в виде двух синглетов при $\delta = 6.02$ и 6.27 м.д.

4. Ди(β-ацилвинил)теллуриды

Изучены только методы получения ди(β-ацилвинил)теллуридов; данные об их реакциях, строении и использованию в синтезе теллуросодержащих гетероциклов в литературе практически отсутствуют.

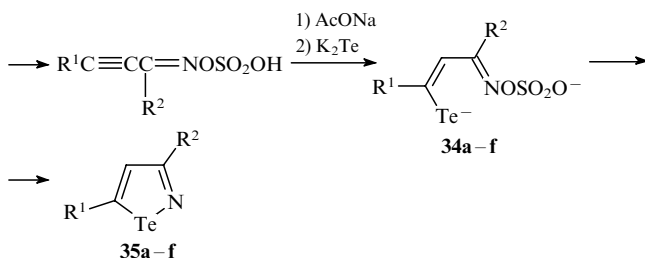
Для синтеза ди(β-ацилвинил)теллуридов **33a–e**, как и для получения β-алкил(арил)теллуороакролеинов и β-алкил(арил)теллурувинилкарбонильных, были использованы реакции нуклеофильного присоединения теллурида калия к тройной связи α-ацетиленовых кетонов.² Реакцию осуществляют взаимодействием ацетиленовых кетонов с теллуридом калия и гидросиламин-О-сульфоновой кислотой в водном растворе ацетата натрия.



$R^1 = H$; $R^2 = Me$ (**a**, 11%), Et (**b**, 6%), Pr (**c**, 3%);

$R^1 = R^2 = Me$ (**d**, следы); $R^1 = Ph$, $R^2 = Me$ (**e**, 3%).

Низкие выходы кетонов **33a–e** обусловлены тем, что приведенная выше реакция конкурирует с реакцией гетероциклизации промежуточных оксимов **34** в изотеллуразолы **35**.^{2, 39} При этом 3-моно- (**35a–c**) и 3,5-дизамещенные изотеллуразолы (**35d–f**) получают примерно с теми же выходами (3–10%), что и кетоны **33**.



35: $R^1 = H$; $R^2 = Me$ (**a**, 6%), Et (**b**, 5%), Ph (**c**, 4%);

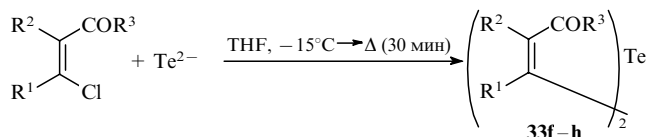
$R^1 = R^2 = Me$ (**d**, 10%); $R^1 = Ph$, $R^2 = Me$ (**e**, 7%);

$R^1 = CH_2 = CH$, $R^2 = Me$ (**f**, 5%).

Этот метод неприменим для синтеза изотеллуразолов, не замещенных в положении 3, поскольку при использовании α-ацетиленовых альдегидов вместо кетонов единственными продуктами реакции являются ди(β-циановинил)теллуриды (NCCH=CR)₂Te, где R = H (20%), Ph (14%).

Препаративным методом получения кетонов и альдегидов типа **33** является реакция нуклеофильного замещения

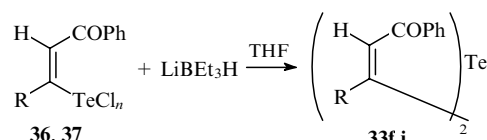
атома хлора теллурид-анионом в β-хлорвинилкарбонильных производных.^{14, 15} Теллурид лития, полученный из лития и элементарного теллура в ТГФ в присутствии каталитических количеств нафталина, дает при взаимодействии с β-хлорвинилкарбонильными соединениями теллуриды **33f–h** с выходами 39–60%.^{14, 15}



$R^1 = R^2 = H$; $R^3 = Ph$ (**f**), 4-MeC₆H₄ (**g**);

$R^1 - R^2 = (CH_2)_4$, $R^3 = H$ (**h**).

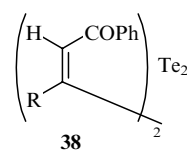
Для получения ди(β-бензоилвинил)теллуридов **33f,i** были использованы (β-хлортеллурувинил)фенилкетоны **36** и (β-трихлортеллурувинил)фенилкетоны **37**.⁴ При восстановлении первых триэтилборгидридом лития в ТГФ кетоны **33f,i** образуются с выходами 53–92%; во втором случае выходы не указаны.



R = H (**33f**), Ph (**33i**); n = 1 (**36**), 3 (**37**).

Учитывая, что хлортеллурупроизводные **36** получают в четыре стадии исходя из эфиров α-ацетиленкарбонильных кислот,³ а трихлортеллурувинилкетоны образуются при их окислении, очевидно, что этот метод получения кетонов **33f,i** малоперспективен.

Следует отметить необычное протекание реакций восстановления соединений **36**, **37**. Теллурурилгалогениды⁴⁰ и теллурутригалогениды,⁴¹ в которых отсутствует координация O(N) → Te, восстанавливаются в соответствующие дителлуриды. В случае хлортеллурупроизводных **36** дителлуриды **38** образуются в незначительных количествах, что может быть связано с наличием в исходных теллурурилхлоридах сильных внутримолекулярных координационных связей O → Te.



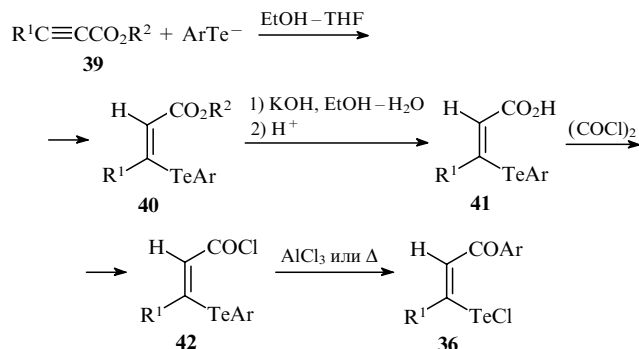
На основании спектра ЯМР ¹H кетона **33f**^{14, 15} (десятипротонный мультиплет ароматических протонов при $\delta = 7.24$ –8.10 м.д. и АХ-система (два двухпротонных дублета олефиновых протонов при $\delta = 8.36$ и 9.14 м.д., ³J_{HH} = 9.67 Гц)) можно сделать вывод, что бензоилвинильные фрагменты этого соединения находятся в конформации, отвечающей *cis*-расположению атомов водорода.

5. β-Галогентеллурувинилкарбонильные соединения и их аналоги; β-галогентеллурувинилальдимины

а. Синтез

Среди β-теллурувинилкарбонильных соединений XTeC(R¹)=C(R²)COR³, где X — электроотрицательный заместитель, наиболее изученными являются арил(β-хлортеллурувинил)кетоны **36**. Они были получены в четыре стадии, исходя из эфиров α-ацетиленкарбонильных кислот **39**.^{3, 4, 42–44} На первой стадии происходит нуклеофильное присоединение арилтеллурулят-анионов, генерированных восстановлением соответствующих диарилдителлуридов

боргидридом натрия в смеси EtOH–THF, к эфирам **39**. При этом образуются метил(этил)-3-арилтеллурупропеноаты **40** с выходами 58–95% (преимущественно *Z*-изомеры).³ Однако эфир **40** ($R = H$, $Ar = Ph$) получается в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров в отношении 13:1.³ Гидролиз эфиров **40** действием KOH с последующим подкислением реакционной смеси дает β-(арилтеллуру)акриловые (**41**, $R = H$) или β-(арилтеллуру)коричные кислоты (**41**, $R = Ph$) с выходами 68–95%. Обработка кислот **41** оксалилхлоридом приводит к 3-(арилтеллуру)пропеноилхлоридам **42**. Последние при кипячении в дейтерохлороформе или при действии $AlCl_3$ перегруппировываются в кетоны **36** с выходами 31–96%.^{3, 4, 42–44} В некоторых случаях наряду с кетонами **36** образуются теллурафлавоны (см. ниже).⁴²

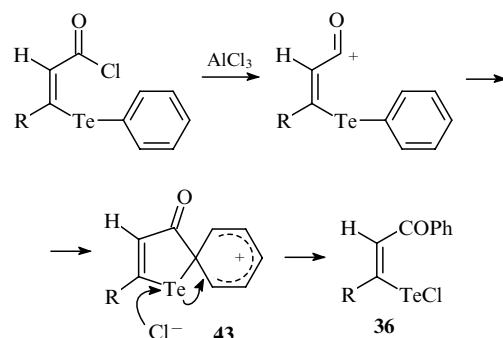


$R^2 = Me, Et$.

R^1	Ar	Выход, %	Ссылки
H	Ph	82	3
Me	Ph	76	3, 43
Me	4-FC ₆ H ₄	—	43
Me	4-MeOC ₆ H ₄	—	43
Me	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	31	4, 43
Ph	Ph	81	3, 4
Ph	2-MeC ₆ H ₄	75	3
Ph	3-MeC ₆ H ₄	92	42
Ph	4-MeC ₆ H ₄	92	3
Ph	4-MeOC ₆ H ₄	96	3, 4
Ph	3-FC ₆ H ₄	78	42
Ph	3-MeOC ₆ H ₄	4	42
Ph	4-MeCOC ₆ H ₄	50	3
Ph	1-C ₁₀ H ₇	82	3
4-MeOC ₆ H ₄	Ph	—	4
2,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	Ph	70	44
4-Bu ^t C ₆ H ₄	Ph	—	4

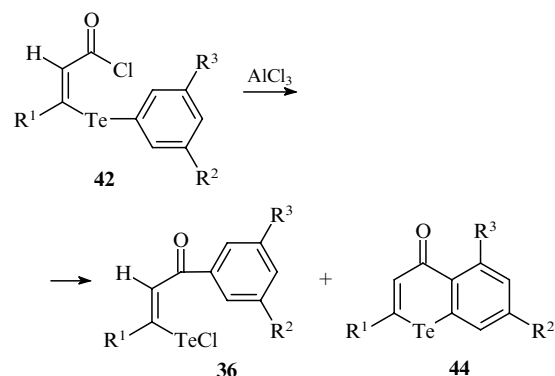
Скорости как термической, так и каталитической перегруппировок соединений **42** определяются электронной природой пара-заместителей в арильных ядрах.³ Так, в случае β-(фенилтеллуру)циннамоилхлоридов соединение **42** ($R = Ph$, $Ar = 4-MeOC_6H_4$) вообще не было выделено, поскольку даже при 20°C оно перегруппировывается в кетон **36** ($R = Ph$, $Ar = 4-MeOC_6H_4$) с почти количественным выходом. Перегруппировка хлорангидрида **42** ($R = Ph$, $Ar = 4-MeC_6H_4$) протекает в кипящем CDCl₃ с временем полупревращения 1 ч, а время полупревращения соединения **42** ($R = Ar = Ph$) в тех же условиях составляет 30 ч. При наличии сильного электроноакцепторного заместителя ($Ar = 4-MeCOC_6H_4$) термическая перегруппировка практически полностью ингибируется (при кипячении в CDCl₃ в течение 72 ч выход кетона **36** ($R = Ph$, $Ar = 4-MeCOC_6H_4$) < 1%).

Возможный механизм каталитической перегруппировки хлорангидридов **42** в соединения **36** включает атаку ацилиевого катиона на ароматический атом углерода, связанный с теллуrom (ипсо-ацилирование), что приводит к спироциклическому σ-комплексу **43**. В результате последующей нуклеофильной атаки хлорид-иона по атому теллура образуются кетоны **36**.



Следует отметить, что перегруппировка подобного рода впервые наблюдалась на примере *o*-(арилтеллуру)бензоилхлоридов *o*-ClCOC₆H₄TeAr ($Ar = Ph, 4-MeC_6H_4, 2-C_4H_3S$). Нагреванием этих соединений с ZnCl₂ с высокими выходами были получены (*o*-хлортеллуру)бензофеноны *o*-ClTeC₆H₄COAr.^{45–47}

Строение продуктов перегруппировки ароилхлоридов **42** зависит от положения и природы заместителей во фрагментах ArTe. В случае пара-замещенных β-(арилтеллуру)пропеноилхлоридов **42** единственными продуктами реакции являются кетоны **36**.³ Однако введение донорных заместителей в мета-положение арильных заместителей активирует орто-положения к электрофильной атаке и препятствует ипсо-ацилированию, что приводит к образованию смеси кетонов **36** с теллурафлавонами **44** или только к последним.^{42, 44}



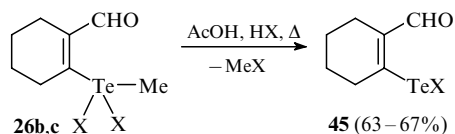
R^1	R^2	R^3	Выход 36 , %	Выход 44 , %	Ссылки
Ph	Me	H	92	0	3
Ph	F	H	78	5	3, 42
Ph	F	F	—	18	42
Ph	OMe	H	4	78	3
Ph	OMe	OMe	0	90	3
4-MeOC ₆ H ₄	OMe	H	5	44	44
3,4-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	OMe	H	5	68	44
2,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	OMe	H	5	—	44
4-MeOC ₆ H ₄	OMe	OMe	0	52	44
3,4-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	OMe	OMe	0	57	44
2,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	OMe	OMe	0	72	44

Описанный выше метод получения кетонов **36** имеет определенные ограничения: он многостадийный, с его помощью возможно синтезировать лишь ароильные производные, не замещенные в α-положении.

Этих недостатков в значительной мере лишен метод получения β-галогентеллурувинилкарбонильных производных, в котором в качестве исходных веществ применяют β-метилдигалогентеллурувинилкарбонильные соединения **26**. Хотя до сих пор соединения этого типа применяли в основном для получения 2-галогентеллуруциклогекс-1-ен-1-карбальдегидов **45**,^{15, 20} несомненно, что они могут быть

использованы для синтеза винилтеллурилгалогенидов с широким набором заместителей в углеродной триаде.

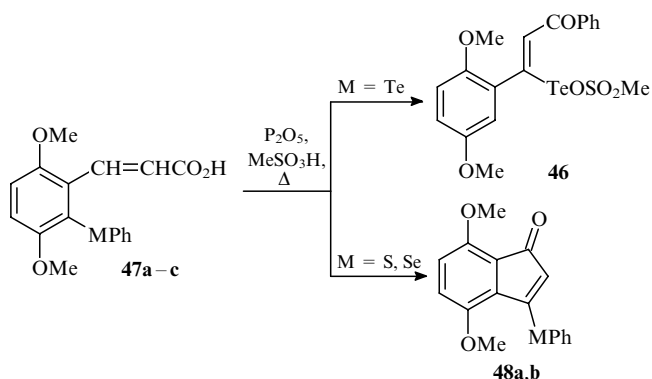
Соединения **26**, синтез которых описан в разделе II.2, подобно 2-формилфенилалкилтеллурдибромидам,⁴⁸ подвергаются реакции восстановительного элиминирования метилгалогенида при кипячении в уксусной кислоте в присутствии каталитических количеств соответствующих галогеноводородных кислот.^{15, 20}



X = Br, I.

Следует отметить, что реакция восстановительного элиминирования метилгалогенидов весьма чувствительна к наличию примесей в применяемых реагентах и поэтому плохо воспроизводится.

Из теллурильных производных, содержащих иные, чем атомы галогена, электроотрицательные заместители, прямой реакцией было синтезировано мезилатное производное **46**.⁴⁴ Это соединение, представляющее собой нестабильное масло, получено нагреванием смеси β-(фенилтеллури)-2,5-диметоксикоричной кислоты (**47c**), фосфорного ангидрида и метансульфокислоты. Следует отметить, что серный (**47a**) и селеновый аналоги (**47b**) в тех же условиях циклизируются в бензоциклопентеноны **48a,b**.⁴⁴

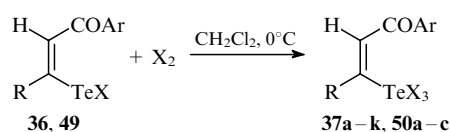


M = S (a), Se (b), Te (c).

6. Реакции

Реакции (β-галогентеллури)винилкарбонильных соединений, обусловленные наличием в их составе дикоординированного атома теллура, изучены в основном на примере арил(β-галогентеллури)винил)кетонов **36**.

Кетоны **36** вступают в реакции восстановления, окисления и обмена атомов хлора на другие анионоидные заместители. Арил(β-хлортеллури)винил)кетоны **36** и их бромные аналоги **49** в мягких условиях (CH₂Cl₂, 0°C) подвергаются реакциям окислительного присоединения хлора и брома соответственно, образуя арил(β-трихлортеллури)винил)кетоны **37a-k** и арил(β-трибромтеллури)винил)кетоны **50a-c**.⁴

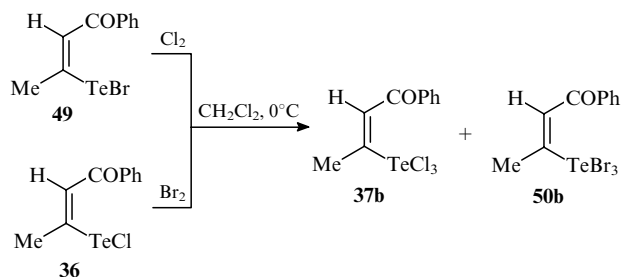


37: X = Cl; R = H, Ar = Ph (**a**, 70%); R = Me: Ar = Ph (**b**, 74%), 4-FC₆H₄ (**c**, 92%), 4-Me₂NC₆H₄ (**d**, 39%); R = Ph: Ar = Ph (**e**, 66%), 3-FC₆H₄ (**f**, 88%), 4-FC₆H₄ (**g**, 88%), 2-MeC₆H₄ (**h**, 82%), 4-MeOC₆H₄ (**i**, 55%); R = 4-MeOC₆H₄, Ar = Ph (**j**, 85%); R = 4-Bu^tC₆H₄, Ar = Ph (**k**, 79%).

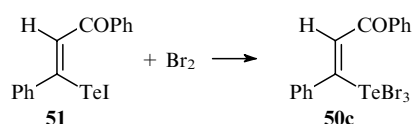
50: X = Br; Ar = Ph: R = H (**a**, 52%), Me (**b**, 70%), Ph (**c**, 89%).

Иод, который обладает наиболее слабыми по сравнению с другими галогенами окислительными свойствами, не окисляет теллуриениодиды. Так, фенил(β-иодтеллури)-β-фенилвинил)кетон ITeC(Ph)=CHCOPh не превращается в соответствующий теллуртрииодид при взаимодействии с иодом.

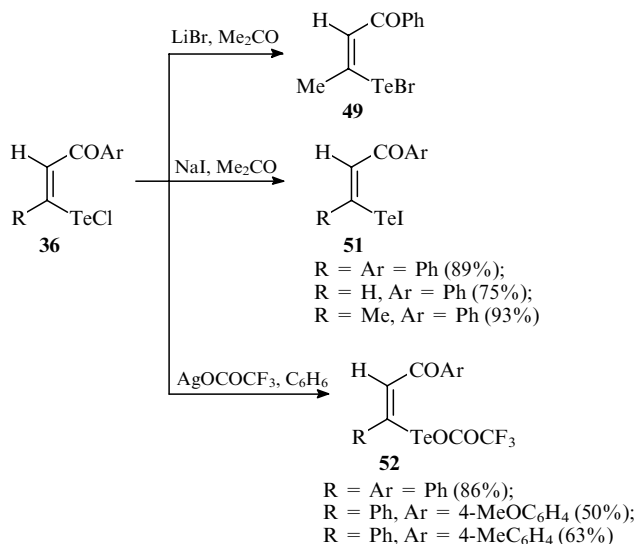
Попытки получения смешанных теллуртригалогенидов были безуспешны. Так, при взаимодействии теллуриенилбромиды **49** (R = Me, Ar = Ph) с хлором была получена смесь теллуртрихлорида **37b** и теллуртрибромиды **50b** в соотношении 2 : 1, а при обработке теллуриенилхлорида **36** (R = Me, Ar = Ph) бромом — смесь тех же теллуртригалогенидов, но в соотношении 1 : 2.⁴



В то же время реакция теллуриениодида **51** с бромом приводит к теллуртрибромиду **50c**.⁴

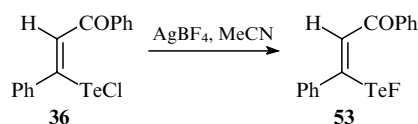


Атомы хлора в теллуриенилхлоридах **36** весьма подвижны и легко обмениваются на другие анионы (Br⁻, I⁻, CF₃COO⁻),

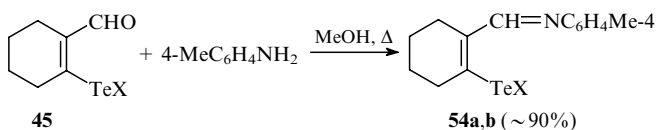


что приводит к теллуриенильным производным **49**, **51**, **52** с высокими выходами.³

Неожиданные результаты были получены при взаимодействии β-хлортеллури)виниларилкетона **36** (R = Ar = Ph) с AgBF₄ (см.³). Вместо ожидаемого тетрафторбората был выделен β-фтортеллури)винилфенилкетон **53**. Очевидно, что в процессе реакции происходит распад комплексного иона BF₄⁻; однако причины подобного распада не выяснены.

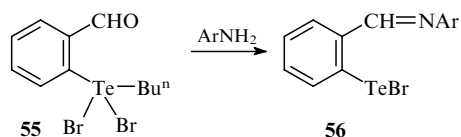


Из реакций (β -галогентеллурувинил)карбонильных соединений **45**, протекающих по карбонильной группе, изучена лишь конденсация альдегидов **45** с ароматическими аминами, которая происходит при кипячении эквимольных количеств реагентов и приводит к азометинам **54a,b**.^{15,20}



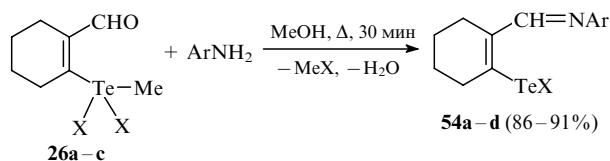
X = Br (**a**), I (**b**).

Ранее¹⁰ было показано, что при взаимодействии *o*-бутилдибромтеллуробензальдегида (**55**) с ароматическими аминами происходит восстановительное элиминирование молекулы бутилбромида и образуются азометины **56**.



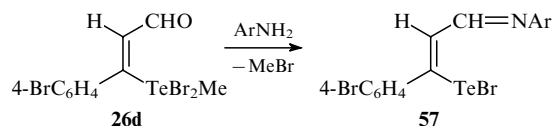
Ar = Ph, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄.

Аналогичным образом реагируют с ароматическими аминами 2-метилдигалогентеллуороциклогекс-1-ен-1-карбальдегиды **26a-c** и альдегид **26d**. Выходы азометин **24a-d**, **57** составляют 86–91%.^{15,20,21}



Ar = 4-MeC₆H₄; X = Cl (**54a**), Br (**54b**), I (**54c**);

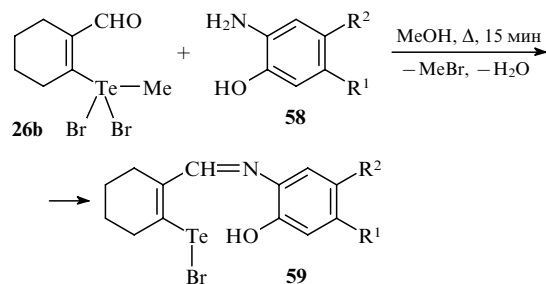
Ar = 4-MeOC₆H₄; X = Br (**54d**).



Ar = 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄.

Этот метод синтеза азометин имеет определенные преимущества над описанным выше, поскольку исключает стадию превращения альдегидов **26** в теллурильные производные **45**.

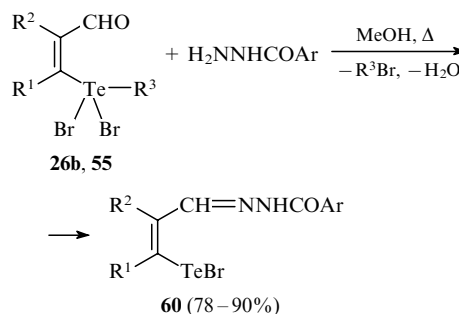
Подобным образом реагируют с альдегидом **26b** *o*-аминофенолы **58**: выходы азометин **59** составляют 78–85%.⁴⁹



R¹ = R² = H; R¹ = H, R² = Me; R¹ = NO₂, R² = H.

Взаимодействие 2-метилдибромтеллуороциклогекс-1-ен-1-карбальдегида (**26b**) и *o*-бутилдибромтеллуробензальдегида (**55**) с гидразидами ароматических кислот протекает так же, как с ароматическими аминами. При кратковремен-

ном (10 мин) кипячении эквимольных количеств реагентов получают *N*-ароилгидразоны 2-бромтеллуороциклогекс-1-ен-1-карбальдегида или *o*-бромтеллуробензальдегида **60**.⁵⁰



R¹–R² = (CH₂)₄, R³ = Me: Ar = 4-BrC₆H₄, 4-MeOC₆H₄;

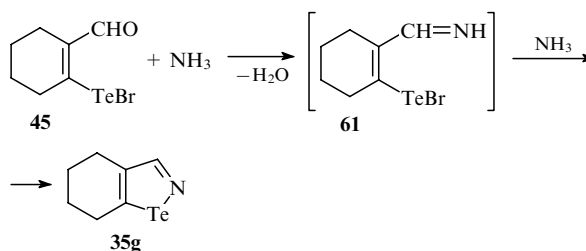
R¹–R² = (CH=CH)₂, R³ = Bu, Ar = 4-MeOC₆H₄.

6. Синтез теллурсодержащих гетероциклов

β -Галогентеллурувинилкарбонильные соединения и их аза-аналоги были использованы в качестве исходных веществ при получении теллурсодержащих гетероциклов, в которых помимо атома теллура, имеется еще один или два гетероатома.

а. Изотеллуразолы

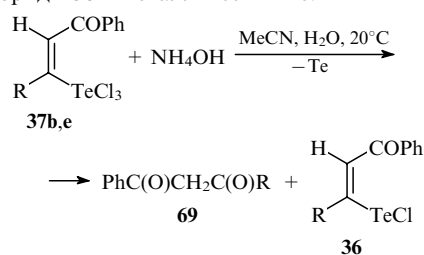
Метод синтеза изотеллуразолов **35a-f** взаимодействием α -ацетиленовых кетонов с гидроксилмин-*O*-сульфоновой кислотой и теллуридом калия (разд. II.4) обладает существенными недостатками: выходы изотеллуразолов очень низкие, а получить соединения этого класса, не замещенные в положении 3, невозможно. Этих недостатков лишен метод синтеза изотеллуразолов с использованием в качестве предшественников соединений типа β -теллураокролеинов.²⁰ Так, 4,5-тетраметилизотеллуразол **35g** был получен с выходом 70% при пропускании аммиака через бензольный раствор 2-бромтеллуороциклогекс-1-ен-1-карбальдегида **45**. Возможный механизм реакции включает промежуточное образование имина **61**, дегидробромирование которого под действием аммиака дает изотеллуразол **35g**.²¹



Более удобным в препаративном отношении является метод синтеза изотеллуразолов, в котором в качестве исходных веществ применяют альдегиды **26**, так как при этом исключается стадия их превращения в теллурильные производные типа **45**. При пропускании аммиака через бензольные растворы теллуридбромидов **26b,d** были получены изотеллуразолы **35g,h** с выходами ~70%.²¹ Основываясь на том, что реакция теллуридбромидов **26b,d** с ароматическими аминами протекает с элиминированием метилбромида, был предложен механизм образования изотеллуразолов.²¹ Первоначально, очевидно, получают имины **62**, которые, элиминируя метилбромид, переходят в имины **61**, (циклизация последних в изотеллуразолы описана выше).

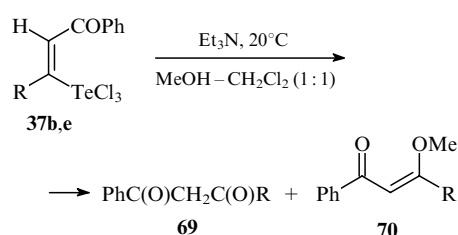
риды **36**.⁴ Обращает на себя внимание поразительное различие в строении продуктов реакций с нуклеофилами арил(β-трихлортеллурувинил)кетонов **37** и производных теллуртрихлоридов, не содержащих внутримолекулярных координационных связей $O \rightarrow Te$.⁴¹ В последних при взаимодействии с нуклеофилами атомы хлора обмениваются на другие анионидные заместители или происходит восстановление теллуртрихлоридов до дителлуридов; при этом реакции дителлурирования не протекают. Кетоны **37** присоединяют нуклеофильный агент по типу реакции Михаэля к еноновому фрагменту с элиминированием атома теллура; в ряде случаев они восстанавливаются до теллурунилхлоридов.

При взаимодействии теллуртрихлоридов **37b,e** с водным раствором аммиака образуются дикетоны **69**, теллурунилхлориды **36** и металлический Te .⁴



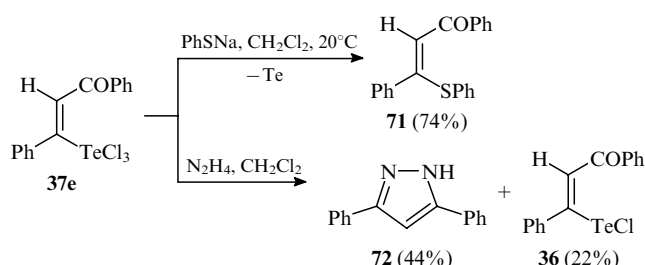
Соединение 37	R	Выход 69, %	Выход 36, %
b	Me	56	13
e	Ph	63	36

Продуктами реакции теллуртрихлоридов **37b,e** с триэтиламином являются кетоны **69** и метиловые эфиры енолов **70** (смесь *Z*- и *E*-изомеров).⁴



Соединение 37	R	Выход 69, %	Выход 70, %
b	Me	38	56
e	Ph	15	80

Реакция теллуртрихлорида **37e** с тиофенолятом натрия, протекающая с элиминированием атома теллура, приводит к *Z*-изомеру (β-фенил-β-фенилтиовинил)фенилкетона **71**. При взаимодействии теллуртрихлорида **37e** с гидразином образуется смесь пиразола **72** и теллурунилхлорида **36** ($R = \text{Ph}$).⁴



8. β-Метилдигалогентеллураокролеины

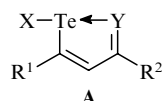
Синтез β-метилдигалогентеллураокролеинов рассмотрен в разделе II.2. Восстановительное элиминирование молекул метилгалогенидов из этих соединений приводит к β-галогентеллураокролеинам. В результате взаимодействия с ароматическими аминами и гидразидами кислот образуются β-галогентеллурувинилальдимины (раздел II.5.6). Примене-

ние β-метилдигалогентеллураокролеинов в синтезе изотеллуразолов рассмотрено в разделе II.6.a.

III. Строение и спектральные характеристики β-теллурувинилкарбонильных соединений

β-Теллурувинилкарбонильные соединения являются удобными объектами для исследования внутримолекулярных координационных связей между атомами O или N и теллуру-содержащими заместителями, а также влияния этих связей на структурные и химические свойства исследуемых соединений.

К настоящему времени методом РСА изучены молекулярные и кристаллические структуры пяти β-теллурувинилкарбонильных соединений общей формулы **A**.^{3, 4, 15, 31} (табл. 5, 6).



Соединения, содержащие дикоординированный атом теллура (карбонильные производные **1b**, **18c**, **36** и азометин **20**) имеют *Z*-конфигурацию связи $\text{C}=\text{C}$, что обеспечивает возможность образования внутримолекулярных координационных связей $\text{O} \rightarrow \text{Te}$ и $\text{N} \rightarrow \text{Te}$. Конфигурация заместителей при атоме Te в перечисленных выше соединениях может быть описана как слабо искаженная Т-образная, поскольку угол $\text{X}-\text{Te}-\text{Y}$ близок к 180° ($164.4-170.9^\circ$). Таким образом, согласно номенклатуре N-X-L ,⁵² эти соединения являются 10-Te-3-теллуранами. Длины связей $\text{C}-\text{Te}$ в производных дикоординированного теллура **1b**, **18c**, **36** и **20** ($2.06-2.119 \text{ \AA}$) и валентные углы $\text{X}-\text{Te}-\text{C}$ ($93.6-98.5^\circ$) имеют значения, характерные для других производных дикоординированного теллура.^{8, 9, 53}

В соединениях **1b**, **20** пятичленные теллуросодержащие кольца практически планарны, причем фенильные ядра в этих соединениях отклонены от плоскости гетероциклов на 57.3° и 60.0° соответственно.

В трифторметильном производном **18c**,³¹ помимо внутримолекулярной координационной связи $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{Te}$ обнаружено взаимодействие карбонильного атома этоксикарбонильной группы с атомом Te . Однако длина этой связи (3.92 \AA) превышает сумму ван-дер-ваальсовых радиусов O и Te (3.70 \AA)⁵⁴ и поэтому ее можно не учитывать при рассмотрении полиэдра атома теллура в данном соединении.

В теллуртрибромиде **50c** — производном тетракоординированного теллура, — координационный полиэдр атома Te (без учета внутримолекулярной координационной связи $\text{O} \rightarrow \text{Te}$) представляет собой тригональную бипирамиду.⁴ В экваториальной плоскости расположены атом Te , винильный фрагмент и один атом брома. Два других атома брома находятся в аксиальных положениях. Связь $\text{Te}-\text{Br}_{\text{экв.}}$ (2.513 \AA) короче, чем связь $\text{Te}-\text{Br}_{\text{акс.}}$ (среднее значение 2.660 \AA). С учетом внутримолекулярной координационной связи $\text{O} \rightarrow \text{Te}$ (2.362 \AA) геометрия связей при атоме теллура может рассматриваться как октаэдрическая. Помимо этого внутримолекулярного взаимодействия, в кристаллах соединения **50c**, как и в арилтеллуртрибромидах,⁵⁵ обнаружен межмолекулярный контакт $\text{Te} \cdots \text{Br}$ (3.757 \AA), благодаря которому отдельные молекулы связываются в полимерные цепочки.

Помимо длин связей, внутримолекулярная $\text{O(N)} \rightarrow \text{Te}$ координация может быть охарактеризована фактором ковалентности (χ), вычисляемым по формуле⁵⁶

$$\chi = \frac{(R_A + R_B) - d_{AB}}{(R_A + R_B) - (r_A + r_B)},$$

где R и r — ван-дер-ваальсовы и ковалентные радиусы валентно не связанных элементов A и B; d_{AB} — расстояние между атомами A и B в молекуле.

Таблица 5. Длины связей в соединениях типа А (в Å).

Соединение	R ¹	R ²	X	Y	C—Te	Te—X	C(R ¹)=CH	CH—C(R ²)	C(R ²)=Y	Y→Te	χ	Ссылки
1b	Ph	H	C ₆ H ₄ OEt-4	O	2.101	2.124	1.368	1.437	1.219	2.725	0.59	15
18c	H	CF ₃	(CH ₂) ₂ CO ₂ Et	O	2.06	2.14	1.34	1.42	1.24	3.22	0.24	31
36	Ph	C ₆ H ₄ OMe-4	Cl	O	2.08	2.47	1.354	1.425	1.27	2.19	0.95	3
20	Ph	H	C ₆ H ₄ OEt-4	NC ₆ H ₄ Me-4	2.119	2.138	1.336	1.442	1.278	2.771	0.58	15
50c	Ph	Ph	Br ₃	O	2.175	2.513 ^a	1.33	1.47	1.26	2.362	0.83	4
						2.660 ^b						

Примечание. χ — фактор ковалентности (см. текст). ^a Длина связи Te—Br_{экв}; ^b среднее значение длины связи Te—Br_{акс}.

Таблица 6. Валентные углы в соединениях типа А (в град).

Соединение	R ¹	R ²	X	Y	X—Te— —C(R ¹)	Te—C(R ¹)= =CH	C(R ¹)=CH— —C(R ²)	CH—C(R ²)= =Y	C(R ²)= =Y→Te	Y→Te— —X	Ссылки
1b	Ph	H	C ₆ H ₄ OEt-4	O	98.5	119.4	122.4	123.7	103.2	168.3	15
18c	H	CF ₃	(CH ₂) ₂ CO ₂ Et	O	94.1	126	112	124	—	—	31
36	Ph	C ₆ H ₄ OMe-4	Cl	O	93.6	113.7	118.6	116.8	114.2	170.9	3
20	Ph	H	C ₆ H ₄ OEt-4	NC ₆ H ₄ Me-4	95.6	120.5	125.1	120.7	104.5	164.4	15
50c	Ph	Ph	Br ₃	O	95.0 ^a	114.0	121.1	118.4	111.9	—	4

^a Угол Br_{экв}—Te—C.

Очевидно, что чем больше величина χ, тем короче связь.

Длины связей Te—Y в β-теллурувинилкарбонильных соединениях, представленных в табл. 5 (о соединении **18c** будет сказано особо), определяются природой заместителя X и возрастают в последовательности: Cl < Br₃ < C₆H₄OEt-4 (для Y = O) ≅ C₆H₄OEt-4 (для Y = NC₆H₄Me-4). Примерно такое изменение длин связей в зависимости от природы X, подтвержденное результатами квантово-химических расчетов,^{27–30} наблюдается и для o-теллурированных фенилкарбонильных производных и (β-галогентеллурувинил)альдиминов.^{7–9}

Особый интерес представляет (2-трифторацетилвинил)-этоксикарбонилэтилтеллурид (**18c**).³¹ Внутримолекулярная координационная связь в этом соединении (3.22 Å, χ = 0.24) является наиболее длинной в ряду теллуруорганических соединений (например, в альдегиде **1b** длина связи O→Te составляет 2.725 Å). Причина значительного удлинения связи O→Te в этоксикарбонильном производном **18c** обусловлена, очевидно, уменьшением электронной плотности на атоме кислорода трифторацетильной группы за счет электроноакцепторных свойств трифторметильного заместителя.

β-Галогентеллурувинилкетон общей формулы RC(TeX)=CHCOAg были изучены методом ЯМР ¹²⁵Te (табл. 7).^{3,57}

Данные табл. 7 позволяют сделать два основных вывода: на величины химических сдвигов атома Te в этих галогентеллурувинильных производных в основном влияет электроотрицательность атома галогена (чем больше электроотрицательность, тем более слабopольным является сигнал ¹²⁵Te); природа заместителей при атомах углерода слабо влияет на величину δ ¹²⁵Te (максимально наблюдаемый сдвиг составляет ~50 м.д.).

IV. Заключение

Приведенные в обзоре данные свидетельствуют о том, что химия β-теллурувинилкарбонильных соединений получила в последние годы значительное развитие. Разработаны препаративные методы синтеза этих соединений, а также азометин на их основе, изучена реакционная способность β-теллурувинилкарбонильных соединений и выявлено влияние внутримолекулярных координационных связей O(N)→Te



на особенности протекания реакций. Использование β-теллурувинилкарбонильных соединений и альдиминов на их основе позволило разработать препаративные методы получения изотеллуразолов и солей N-арилизотеллуразолия и синтезировать новые теллурсодержащие гетероциклы: 5H-оксателлуразолы-1,2,1,6-диокса-6a-теллурапенталены, 1,2,3-теллурадиазины и 1,2,6-оксателлураазоцины.

Дальнейшее развитие исследований в этой области, по-видимому, будет происходить в следующих основных направлениях.

1. Синтез новых типов β-теллурувинилкарбонильных соединений (дителлуридов, теллуруниевых илидов, теллуриимидов, теллуруниевых солей).

2. Более детальное исследование реакций β-теллурувинилкарбонильных соединений, поскольку даже для уже описанных типов этих соединений они изучены недостаточно полно.

Таблица 7. Спектры ЯМР ¹²⁵Te соединений RC(TeX)=CHCOAg в CD₂Cl₂.

R	Ag	X	δ, м.д.	Ссылки
Me	Ph	Cl	1744 ^a	3, 57
Me	Ph	Cl	1726	50
Me	Ph	Br	1691 ^a	3, 57
Me	Ph	Br	1672	50
Me	Ph	I	1510	3
Ph	Ph	Cl	1697	57
Ph	Ph	Br	1672	57
Ph	Ph	I	1501	57
Ph		Cl	1692	57
Ph		Br	1654	57
Ph	2,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃	I	1484	57

^a Эталон — бис(диэтилкарбамато)теллур; δ ¹²⁵Te пересчитаны относительно Me₂Te по формуле δ(Me₂Te) = δ[Te(S₂CNEt₂)₂] + 833.

3. Дальнейшее изучение возможностей применения рассмотренных в обзоре и вновь синтезированных соединений для получения различных теллурсодержащих гетероциклов.

4. Синтез на основе β -теллуриновинилаальдиминов комплексных соединений, в том числе металл-хелатов с координационным узлом MN_2Te_2 .

5. Систематическое изучение влияния природы теллурсодержащих заместителей и донорных центров (COR, CN = NR) на длины и прочность внутримолекулярных координационных связей $O \rightarrow Te$ и $N \rightarrow Te$.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-15-97320) и INTAS (грант 884-01).

Литература

- С.Р.Бузилова, Л.И.Верещагин, И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Журн. общ. химии*, **46**, 932 (1976)
- F.Lucchesini, F.Bertini. *Synthesis*, 824 (1983)
- M.R.Detty, B.J.Murray, D.L.Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 875 (1983)
- M.R.Detty, H.R.Luss, J.M.McKelvey, S.M.Geer. *J. Org. Chem.*, **51**, 1692 (1986)
- P.Cagniant, R.Close, D.Cagniant. *C.R. Seances Acad. Sci., Ser. 2*, **281**, 187 (1975)
- M.R.Detty, H.R.Luss. *J. Org. Chem.*, **48**, 5148 (1983)
- V.I.Minkin, I.D.Sadekov, A.A.Maksimenko, O.E.Kompan, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **402**, 331 (1991)
- W.R.McWhinnie, I.D.Sadekov, V.I.Minkin. *Sulfur Rep.*, **18**, 295 (1996)
- N.Sudha, H.B.Singh. *Coord. Chem. Rev.*, **135/136**, 469 (1994)
- I.D.Sadekov, A.A.Maksimenko, A.G.Maslakov, V.I.Minkin. *J. Organomet. Chem.*, **391**, 177 (1990)
- В.И.Минкин, И.Е.Михайлов, Г.А.Душенко, И.Д.Садеков, А.А.Максименко, Ю.Е.Черныш. *Докл. АН СССР*, **322**, 706 (1992)
- И.Д.Садеков, А.В.Захаров, Б.Б.Ривкин, В.И.Минкин. *Докл. АН*, **339**, 366 (1994)
- И.Д.Садеков, А.А.Максименко, А.В.Захаров, Б.Б.Ривкин. *Химия гетероцикл. соединений*, 266 (1994)
- И.Д.Садеков, Б.Б.Ривкин, А.В.Захаров, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **32**, 1061 (1996)
- V.I.Minkin, I.D.Sadekov, B.B.Rivkin, A.V.Zakharov, V.L.Nivorozhkin, O.E.Kompan, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **536–537**, 233 (1997)
- И.Д.Садеков, А.В.Захаров, Б.Б.Ривкин. *Журн. орг. химии*, **32**, 142 (1996)
- Z.Rappoport. *Acc. Chem. Res.*, **25**, 474 (1992)
- И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Успехи химии*, **64**, 527 (1995)
- М.С.Коробов, Л.Е.Ниворожкин, В.И.Минкин, М.М.Левкович, С.И.Тестоедова. *Журн. орг. химии*, **14**, 788 (1978)
- И.Д.Садеков, В.Л.Ниворожкин, А.В.Захаров, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **32**, 1434 (1996)
- И.Д.Садеков, В.Л.Ниворожкин, А.В.Захаров, В.Р.Мак Винни, В.И.Минкин. *Докл. АН*, **357**, 504 (1997)
- W.L.Lo, J.V.Comasseto. In *The 7th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium. (Abstracts of Reports)*. Vaalsbroek Castle near Aachen, 1997. P. 107
- В.Т.Климко, А.Я.Хорлин, В.А.Михалев, А.П.Сколдинов, Н.В.Кочетков. *Журн. общ. химии*, **27**, 62 (1957)
- R.E.Barrientos-Astigarraga, C.Y.Sumida, P.Castelani, J.V.Comasseto. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 7717 (1999)
- С.Р.Бузилова, И.Д.Садеков, Т.В.Липович, Т.М.Филиппова, Л.И.Верещагин. *Журн. общ. химии*, **47**, 1999 (1977)
- X.S.Mo, Y.Z.Huang. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 3539 (1995)
- В.И.Минкин. *Росс. хим. журн.*, **43**, 11 (1999)
- R.M.Minayev, V.I.Minkin. *Can. J. Chem.*, **76**, 766 (1998)
- V.I.Minkin, R.M.Minayev. *Mendeleev Commun.*, 171 (2000)
- V.I.Minkin, R.M.Minayev. *Chem. Rev.*, **101**, 1247 (2001)
- X.S.Mo, Y.Z.Huang, Y.R.Zhao. *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 2769 (1994)
- S.Uemura, S.Fukuzava, S.R.Patil. *J. Organomet. Chem.*, **243**, 9 (1983)
- И.Д.Садеков, А.В.Захаров, Б.Б.Ривкин. *Журн. орг. химии*, **29**, 1068 (1993)
- X.S.Mo, Y.Z.Huang. *Synth. Lett.*, 180 (1995)
- N.K.Gusarova, T.A.Tatarinova, L.M.Sinegovskaya. *Sulfur Rep.*, **11**, 1 (1991)
- D.Cagniant, G.Kirsch, R.Close, P.Cagniant. *Chem. Scr. A*, **8**, 113 (1975)
- F.Fringuelli, B.Serena, A.Taticchi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 971 (1980)
- G.Kirsch, P.Cagniant, D.Cagniant, C.Backes. *Phosphorus Sulfur*, **6**, 161 (1979)
- F.Lucchesini, V.Bertini, A. De Munno, M.Pocci, N.Ricci, M.Liguori. *Heterocycles*, **26**, 1587 (1987)
- И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **35**, 981 (1999)
- А.А.Максименко, А.В.Захаров, И.Д.Садеков. *Успехи химии*, **69**, 940 (2000)
- M.R.Detty, B.J.Murray. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 883 (1983)
- M.R.Detty, J.H.Perlstein. *Organometallics*, **6**, 1597 (1987)
- M.R.Detty. *Organometallics*, **7**, 2188 (1988)
- J.L.Piette, P.Thibaut, M.Renson. *Chem. Scr. A*, **8**, 117 (1975)
- J.L.Piette, P.Thibaut, M.Renson. *Tetrahedron*, **34**, 665 (1978)
- L.Christiaens, A.Luxen, M.Renson. *J. Organomet. Chem.*, **287**, 81 (1985)
- I.D.Sadekov, A.A.Maksimenko, V.I.Minkin. *Tetrahedron*, **52**, 3355 (1996)
- В.Л.Ниворожкин, А.В.Захаров, И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **36**, 631 (2000)
- В.Л.Ниворожкин, И.Д.Садеков, В.И.Минкин. *Журн. орг. химии*, **34**, 959 (1998)
- R.Wieber, M.Renson. *J. Heterocycl. Chem.*, **10**, 267 (1973)
- C.W.Perkins, J.C.Martin, A.J.Arduego, A.Alegria, J.K.Kochi. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7753 (1980)
- T.H.Allen, D.G.Watson, L.Brammer, A.G.Orpen, R.Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1 (1987)
- L.Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell University Press, Ithaca; New York, 1960
- И.Д.Садеков, Л.Е.Рыбалкина, Д.Я.Мовшович, С.Б.Булгаревич, В.А.Коган. *Успехи химии*, **60**, 1229 (1991)
- A.T.Reed, L.A.Curtis, F.Weinhold. *Chem. Rev.*, **88**, 889 (1988)
- M.R.Detty, W.C.Lenhart, P.G.Gassman, M.R.Callstrom. *Organometallics*, **8**, 889 (1988)

β -TELLUROACROLEINES AND β -TELLUROVINYL KETONES: SYNTHESIS, REACTIONS AND STRUCTURE

I.D.Sadekov

Institute of Physical and Organic Chemistry, Rostov State University

194/2, Prosp. Stachki, 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax +7(863)243–4667

Data on the synthesis, reactivity and structures of new organotellurium synthons, β -tellurovinylcarbonyl compounds, are systematised and generalised. The attention is focused on the use of these compounds in the synthesis of tellurium-containing heterocycles.

Bibliography — 57 references.

Received 24th June 2002