

HALOGENURES DE TELLURENYLE—III¹

COUPURE CARBONE AROMATIQUE-TELLURE PAR PROTODETELLURATION ET CARBODETELLURATION INTRAMOLECULAIRE

JEAN-LOUIS PIETTE, PHILLIPPE THIBAUT et MARCEL RENSON*

Université de Liège, Institut de Chimie Organique, Sart-Tilman par B-4000 Liège 1, Belgique

(Received in France 3 May 1977; Received in the UK for publication 16 September 1977)

Résumé—Au cours d'essais de cyclisation électrophile, le chlorure d'*o*-phényl telluro benzoyl ne se cyclise pas en telluroxanthone, mais s'isomérise en halogénure de tellurényle, l'*o*-chlorotelluro benzophénone, due à une carbodételluration intramoléculaire. Une coupure de la même liaison C_{aromatique}-tellure se réalise aussi par protonolyse. Cette dernière réaction conduit à une méthode préparative de synthèse de l'acide ditellurosalicilylique, base de nombreux hétérocycles tellurés benzocondensés.

Abstract—In the course of electrophilic cyclisation attempts, *o*-phenyltellurobenzoyl-chloride did not cyclise to telluroxanthone, but isomerised to 2-chloro tellurobenzophenone through intramolecular carbodetelluration. A breaking of the same C_{aromatic}-Te bond is also realized by protonolysis. This last reaction leads to a preparative method of synthesis of ditellurosalicilylic acid, a starting material for synthesis of benzocondensed tellurium heterocycles.

Les halogénures de tellurényle Ar-Te-X, dérivés du tellure à l'état d'oxydation +2, constituent des intermédiaires peu connus et peu stables d'halogénéation des ditellurures aromatiques.²⁻⁴

Ces halogénures sont cependant fortement stabilisés par formation d'un dipole intramoléculaire, lorsqu'ils sont substitués en ortho par un carbonyle.^{1,5-8} Ils se forment alors plus aisément par coupure acide d'une liaison tellure-carbone aliphatique.^{1,5,9}

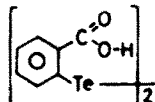
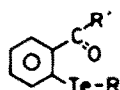
De manière assez inattendue, nous avons observé la formation d'halogénures de tellurényle stabilisés similaires par rupture tellure-carbone aromatique, dans plusieurs dérivés de l'acide *o*-phényltellurobenzoïque 1a. Ce dernier avait été préparé dans le cadre général de la synthèse de nouveaux hétérocycles tellurés,⁹⁻¹² en vue de l'obtention de la telluroxanthone encore inconnue. Nous avons pu mettre en évidence, d'une part une réaction d'isomérisation du chlorure d'acide 4a, d'autre part l'obtention rapide et préparative de l'acide ditellurosalicilylique 6. Ce dernier, qui est un chaînon important pour la formation d'hétérocycles tellurés benzocondensés, avait été obtenu jusqu'ici par une méthode longue et onéreuse.¹³

Préparation de l'acide *o*-phényltellurobenzoïque 1a

L'acide 1a a été préparé après une longue mise au point à partir du diazoïque de l'acide anthranilique et du tellurophénolate de sodium. La seule modification importante au mode opératoire décrit pour ce dernier,¹⁴ qui s'est avérée nécessaire pour assurer la reproductibilité des rendements en acide 1a, a été le remplacement du solvant benzénique par le tétrahydrofurane. Cette réaction constitue un des rares exemples connus d'obtention d'un dérivé telluré aromatique à partir d'un diazoïque.^{15,17}

L'acide 1a a pu être transformé en son ester méthylique 2a par le diazométhane, en son chlorure d'acide 4a par le butyldichlorométhyléther¹⁶ à température ordinaire; par l'intermédiaire de ce dernier, nous avons obtenu son amide 5a, son ester éthylique 3a et son ester méthylique 2a, ce dernier identique à celui obtenu ci-dessus à partir de l'acide.

Cette dernière réaction confirme la structure du chlorure d'acide 4a, qui présente par ailleurs une fréquence $\nu_{C=O}$ relativement basse en IR (1715 cm⁻¹, CCl₄), et semblable à celle du chlorure d'*o*-méthyltellurobenzoyl 4f déjà connu. L'ester 2a a donné avec le chlore un dérivé dichloré caractéristique sur le tellure.¹⁷



6

- | | |
|--|------------------------|
| 1: R' = OH | a: R = phényl |
| 2: R' = OCH ₃ | b: R = p-tolyl |
| 3: R' = OC ₂ H ₅ | c: R = thiényl-3 |
| 4: R' = Cl | d: R = Cl |
| 5: R' = NH ₂ | e: R = Br |
| | f: R = CH ₃ |

Schéma 1.

Formation d'halogénures de tellurényle par coupure carbone aromatique-tellure en milieu acide

Les esters 2a et 3a, traités par l'acide bromhydrique dans l'acide acétique, sont transformés par coupure carbone aromatique-tellure en bromures de tellurényle correspondants 2e et 3e; ces derniers sont caractérisés par un abaissement important désormais classique de la fréquence du carbonyle en IR,^{5,18} ainsi que par la transformation de 3e en ditellurosalicylate d'éthyle au moyen du disulfite de sodium.

Alors que par contre l'acide 1a réagit mal, son chlorure d'acide 4a se coupe dans les mêmes conditions au même niveau et donne après hydrolyse l'acide *o*-bromotellurobenzoïque 1e. La structure de ce dernier est prouvée chimiquement par l'analyse élémentaire C, H, ainsi que

par sa transformation en acide ditellurosalcicylique ⁶¹³ par le disulfite de sodium, réaction classique de la fonction halogénure de tellurényle. Elle est prouvée spectroscopiquement par la spectrométrie de masse: ion moléculaire à $m/e = 332$ basé sur ¹³⁰Te et ⁸¹Br, rapport isotopique correct.¹⁹ première fragmentation importante correspondant à la perte de brome³ (rapport isotopique correct du fragment telluré à $m/e = 251$, pic de base), perte subséquente de CO₂H, mise en évidence également d'une perte de HBr. De même, la spectrométrie IR indique l'absorption caractéristique des hydroxyles des acides carboxyliques entre 2500 et 3500 cm⁻¹ et une fréquence $\nu_{C=O}$ acide abaissée (1620 cm⁻¹, CHCl₃) par formation du dipôle intramoléculaire classique avec l'halogénure de tellurényle.

La coupure de la liaison tellure-carbone aromatique des telluroéthers phényles *o*-carbonylés en milieu acide protonique, s'avère spécifique de la série tellurée. Elle est cependant moins aisée que pour une liaison tellure-carbone aliphatique similaire⁷ et doit se réaliser dans des conditions plus énergiques.

Vu la facilité d'obtention de l'acide 1a, cette réaction constitue une étape importante pour la préparation rapide, en grandes quantités et avec bons rendements de l'acide ditellurosalcicylique.

Isomérisation acidocatalysée du chlorure d'*o*-phényltellurobenzoyle 4a

La telluroxanthone n'a jamais pu être obtenue dans les différentes conditions de cyclisation réalisées sur l'acide 1a (acide polyphosphorique, acide méthane sulfonique: perte de tellure) ou sur son chlorure 4a. Par le réactif de Rieche (butyldichlorométhyl éther + ZnCl₂²⁰) à chaud, le chlorure 4a se transforme avec bon rendement en une substance nouvelle se présentant sous forme d'aiguilles oranges, qu'on obtient directement aussi à partir de l'acide 1a dans les mêmes conditions.

Le spectre de RMN de cette substance ne présente pas la relative simplicité habituelle observée dans les thio²¹ et sélénoxanthones, où les deux noyaux aromatiques sont symétriques. De plus, la séparation des massifs aromatiques y est moins marquée. En outre, le produit obtenu de manière similaire à partir de l'acide deutérié *o*-phényl[d₅] tellurobenzoyle présente un spectre RMN du proton nettement simplifié par rapport au dérivé non deutérié, ce

qui ne serait pas le cas si la substance était un dérivé cyclique symétrique.

Enfin, les rapports d'intégration ne correspondent pas à un dérivé de cyclisation.

Le spectre de masse (température 230°) montre une répartition isotopique qui correspond à la présence d'un atome de chlore et d'un atome de tellure par molécule,²² et donne un pic moléculaire basé sur ¹³⁰Te et ³⁵Cl à $m/e = 346$ (54% du pic de base). Il indique donc une structure isomère du chlorure 4a. La perte aisée très caractéristique d'un atome de chlore comme première fragmentation dans le spectre de masse ($m/e = 311$, pic de base, (M-Cl)⁺), confirmée par un métastable ($M^* = 278$, Calc. 277.9), la position très basse de la fréquence $\nu_{C=O}$ en IR (1580 cm⁻¹, CCl₄), la couleur même de la substance sont en faveur d'une fonction chlorure de tellurényle; les différentes fragmentations en spectrométrie de masse sont en accord avec la structure de l'*o*-chlorotellurobenzophénone 9a: $m/e = 282$ (27%) (M-HCOCl)⁺; 206 (8%) (PhTe)⁺; 181 (20%) (M-Cl-Te)⁺, ion benzophényonium; 152 (41%) (M-Cl-CO-Te)⁺; 105 (27%) (PhCO)⁺; 76 (72%) (C₆H₅)⁺.

La présence de la fonction chlorure de tellurényle et la structure proposée sont confirmées chimiquement par les transformations classiques suivantes de cette fonction: (a) transformation par le cyanure d'argent en tellurocyanat (*o*-cyano tellurobenzophénone 10), structure confirmée par la spectrométrie de masse (température 130°): $m/e = 337$ basé sur ¹³⁰Te (58%); 311 (47%) (M-CN)⁺, $M^* = 287$, calc. 287; suite de la fragmentation très semblable à celle du chlorure de tellurényle précédent 2a: m/e 282 (7%); 206 (3%); 181 (9%); 152 (30%); 130 (6%); 105 (88%); 76 (100%). (b) Transformation par le diméthylcadmium en *o*-méthyltellurobenzophénone 11, identifiée à celle obtenue par voie sûre à partir du chlorure d'*o*-méthyltellurobenzoyle et de diphenylcadmium. (c) Transformation en dérivé Te-trichloré 12 par addition de chlore. (d) Transformation en *o*-ditellurobenzophénone 13a par la potasse alcoolique ou le disulfite de sodium; cette dernière structure est confirmée par la spectrométrie de masse (température 230°), dont les fragmentations sont caractéristiques d'un ditellure aromatique:¹⁹ m/e 622 (9%) (M⁺ basé sur ¹³⁰Te, amas isotopique conforme à la présence de deux atomes de tellure par molécule¹⁹); 492 (3%) (M-Te)⁺; ArTeAr⁺; 311 (100%) (ArTe)⁺; 181 (5%) (Ar⁺), ainsi que les pics clas-

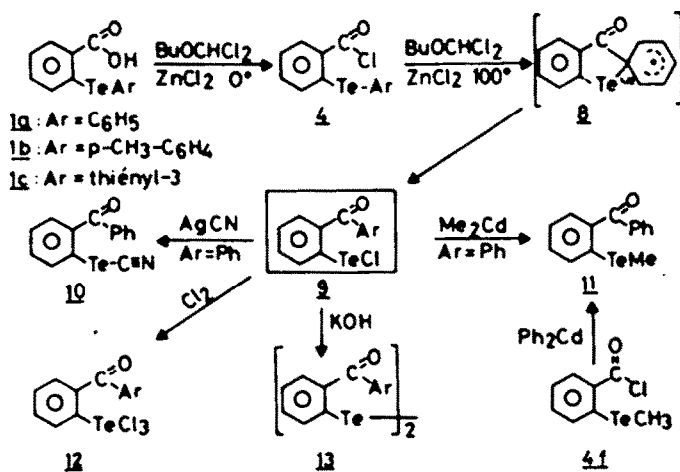


Schéma 2.

siques de la fragmentation de l'ion 311 déjà rencontré plus haut: *m/e* 282 (23%); 152 (46%); 105 (46%) et 76 (90%).

Il y a donc eu isomérisation acidocatalysée du chlorure d'acide **4a** en halogénure de tellurényle.

Une réaction parallèle a été réalisée sur l'acide *o*-(*p*-tolyltelluro) benzoïque **1b**. La structure de l'halogénure de tellurényle **9b** correspondant a été confirmée par spectrométrie de masse également (200°) (M^+ = 360 basé sur ^{130}Te et ^{35}Cl (30%)).

Le dérivé **9b** a été transformé également en ditellure **13b** correspondant, dont le spectre de masse est conforme à l'attente, avec notamment un pic moléculaire à *m/e* = 650 (65%) et un pic de base à *m/e* = 325 (ion demi-ditellure). L'absence d'un pic notable à *m/e* = 221, qui correspondrait à l'ion $(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Te})^+$ confirme que le tellure n'est pas lié au second noyau aromatique portant le CH_3 .

En série sélénée, nous avons signalé accessoirement²³ une anomalie de comportement de l'acide *o*-phénylsélenobenzoïque correspondant en présence de ce même réactif de Rieche, et nous avons émis l'hypothèse de la formation d'un "chlorhydrate de sélénoxanthone". En fait, à la lumière de ces nouveaux résultats, la réaction s'avère parallèle à celle étudiée ici en série tellurée, et il s'agit donc de l'*o*-chlorosélenobenzophénone isomère. Cette structure est prouvée définitivement par synthèse par voie sûre par chlorodéméthylation au chlorure de thionyle²⁴ de l'*o*-méthylsélénobenzophénone obtenue partir du chlorure d'*o*-méthylsélénobenzoyle et du diphenylcadmium.

La différence essentielle avec la série tellurée réside dans le fait que, contrairement au chlorure de tellurényle **9a** correspondant, l'*o*-chlorosélenobenzophénone cyclise ultérieurement en sélénoxanthone par AlCl_3 . Cette différence pourrait être liée à la stabilité effectivement plus grande²⁵ du dipole intramoléculaire en série tellurée.

Discussion de la réaction d'isomérisation

On ne peut retenir l'hypothèse d'un passage par la telluroxanthone suivi d'une ouverture de cette dernière en halogénure de tellurényle. En effet (a) l'halogénure de tellurényle issu de l'acide *o*-phényl (**d**) tellurobenzoïque présente en RMN une intégration relative des massifs aromatiques qui correspond bien à un total de quatre protons mais ne correspondrait pas à un proton supplémentaire qui résulterait de l'ouverture de la telluroxanthone, (b) alors qu'on obtient également un halogénure de sélénényle par le même réactif, la sélénoxanthone est stable en milieu acide de Lewis et peut d'ailleurs se préparer dans ces conditions.²³

Le premier argument précédent et l'application en série thiophénique décrite plus loin montrent en plus que le carbonyle ne s'est pas fixé sur la position ortho par rapport à celle occupée antérieurement par le tellure.

L'hypothèse la plus plausible consiste donc à postuler la fixation directe du cation oxocarbenium sur le carbone aromatique porteur du tellure. Cette fixation constituerait un nouvel exemple d'attaque "ipso",²⁶ avec formation d'un complexe σ intermédiaire spirocyclique.²⁷ Dans le cas présent, l'attaque électrophile "ipso" pourrait être favorisée en raison de la faible électronégativité du tellure par rapport au carbone, et de sa forte polarisabilité. Un dérivé spirocyclique du type **8** peut évoluer: (a) soit par glissement 1,2 du tellure sur la position ortho avec perte de proton, ce qui conduirait à un réarrangement aromatique (des exemples de glissement 1,2 du soufre sont bien connus²⁸); ce n'est pas le cas ici car on

obtiendrait une telluroxanthone; (b) soit par départ électrofuge du tellure, qui conduirait au dérivé tellurényle attendu. La facilité de départ électrofuge augmente notamment avec la taille de l'élément dans une même famille, comme cela a été prouvé pour la famille voisine des halogènes ($\text{I}^- \sim \text{H}^+ > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ ²⁹). Le groupement RTE^+ doit donc être un bon groupement partant, comme le montrent d'ailleurs les réactions de protodételluration décrites dans la première partie du travail. Il n'est pas illogique de penser que ce départ puisse être par ailleurs assisté par la stabilisation intramoléculaire du dérivé tellurénilyque obtenu.

Application en série thiophénique

Nous avons essayé de favoriser l'attaque ortho au détriment de l'attaque ipso en tentant la cyclisation du chlorure d'*o*-(thiényl-3) tellurobenzoyle **4c**. Il est bien connu en effet que la réactivité du sommet 2 du thiophène vis-à-vis des électrophiles est nettement plus élevée que celle du sommet 3,³⁰ à tel point que des cyclisations résultant d'attaques ipso en sens inverse ont été signalées dans cet hétérocycle. Ainsi en est-il de la cyclisation d'acides thiényl-2 thioacétiques.³¹

Cependant, le chlorure **4c** lui-même donne également un halogénure de tellurényle (analyse C, H, spectre de masse: *m/e* = 352 (M^+ relatif à ^{130}Te et ^{35}Cl), et non un analogue thiophénique de la telluroxanthone. Dans ce dérivé tellurénilyque, le tellure n'est plus fixé sur le thiophène (présence de trois protons thiophéniques à δ = 8.1 (un proton) et 7.53 ppm (deux protons, solvant pyridine d_4); absence d'un pic $\text{Te-C}_6\text{H}_4\text{S-CO}$ ou $\text{Te-C}_6\text{H}_4$ en spectrométrie de masse). De plus, il s'agit bien encore une fois d'une attaque ipso, bien que cette position soit la position 3 défavorisée. En effet, les constantes de couplage des protons thiophéniques, déterminées avec l'aide de la technique INDOR, sont de 1.55 Hz et 2.15 Hz, ce qui correspond respectivement aux couplages 2.4 et 2.5 dans le thiophène.

Le proton 2 est d'ailleurs visible puisqu'il se retrouve sous forme d'un doublet de doublet à 8.1 Hz. Le dérivé obtenu a donc la formule **9c** avec le C=O fixé en 3 sur le cycle thiophénique.

La carbodételluration intramoléculaire de telluroéthers aromatiques *o*-carbonylés semble donc être une réaction très générale.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les microanalyses, réalisées au moyen d'un appareil Hewlett-Packard, ont donné des résultats conformes aux formules moléculaires indiquées, pour les éléments C, H, N à $\pm 0.2\%$. Sauf indications contraires, les spectres de RMN sont déterminés à l'aide d'un appareil Varian T-60, du Centre de RMN de l'Université de Liège, dans le deutériochloroforme (référence interne HMDS). Les spectres IR sont déterminés à l'aide d'un appareil Beckman IR 20 A, dans les conditions précisées. Les spectres de masse, réalisés en partie par l'intermédiaire de Messieurs P. Jacquignon et A. Croisy de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles à Gif-sur-Yvette, et que nous remercions vivement, ont été enregistrés à 70 eV en utilisant la méthode d'introduction directe des échantillons. La température de la sonde est donnée entre parenthèses. Pour l'autre partie, ils ont été réalisés sur un appareil Varian MAT 112, en utilisant des conditions opératoires similaires.

Acide *o*-phényltellurobenzoïque **1a**

Une solution de 27.2 g (0.2 mole) d'acide anthranilique dans 25 ml d'acide chlorhydrique concentré et 70 ml d'eau est diazotée dans les conditions habituelles par une solution de 13.8 g de nitrite de sodium dans 20 ml d'eau. Le pH est alors rendu basique

au moyen de bicarbonate de sodium. La solution ainsi obtenue est alors ajoutée rapidement à une solution chaude de tellurophénolate de sodium, obtenue par réduction à chaud d'une solution de 23 g (0.056 mole) de ditellure de diphenyle¹⁴ dans 30 ml d'éthanol et 60 ml de tétrahydrofurane, au moyen d'une solution de 2.3 g de borohydrure de sodium dans 33 ml de soude 1 N, puis addition de 10 ml de soude normale. Après un important dégagement d'azote, la solution chaude, qui reprend une teinte rougeâtre due à la reformation partielle du ditellure de diphenyle, est extraite au benzène puis versée sur la glace. Le sel sodique de l'acide 1a ainsi précipité est filtré et traité par l'acide chlorhydrique 1 N.

L'acide obtenu par précipitation est d'excellente pureté. R_d : 28.2 g (43%) F: 185° (toluène). IR (KBr) ν_{OH} = 2500–3500 cm^{-1} ; $\nu_{C=O}$ = 1660 cm^{-1} . Les acides 1b (F: 212°, 30%) et 1c (F: 205°, 15%) ont été préparés par une méthode similaire à partir des ditellures de di-p-tolyle¹⁴ et de dithienyle-3,3'.¹²

Dérivés de l'acide o-phényltellurobenzoïque

Les esters 2a et 3a, ainsi que l'amide 5a ont été préparés et purifiés par application de méthodes connues. 2a: F: 96° (hexane-benzène, 72% à partir du chlorure d'acide); $\nu_{C=O}$ (KBr) = 1690 cm^{-1} . RMN: δ = 3.83 ppm (s, OCH₃); 6.9–7.4 (m, 6 H arom.); 7.7–8.1 (m, 3 H arom.) dérivé Te-dichloré: F: 141° (heptane, quantitatif); $\nu_{C=O}$ (KBr) = 1680 cm^{-1} . 3a: F: 118° (hexane). RMN: δ = 1.30 (t, CH₃); 4.3 (qu, CH₂). 6a: F: 208–210° (acide acétique, 90%); $\nu_{C=O}$ = 1630 cm^{-1} ; ν_{NH} = 3260 et 3320 cm^{-1} . Le chlorure d'acide 4a est préparé d'une suspension de 16.2 g (0.05 mole) d'acide 1a dans 80 ml de dichlorométhane, refroidie à 0°; 12 ml de butyldichlorométhyléther et 0.2 g de chlorure de zinc sont additionnées.¹⁴ Après dissolution complète de l'acide à température ordinaire (environ une heure), la solution est traitée au noir animal, filtrée et évaporée. Le résidu, recristallisé dans l'hexane-benzène, pèse 11 g (64%) F: 89–91° $\nu_{C=O}$ (CCl₄) = 1715 cm^{-1} . RMN: δ = 7–7.55 ppm (m, 6 H); 7.5–8.5 ppm (m, 3 H).

o-Bromotellurobenzoate de méthyle 2a

Une solution de 7.2 g (0.02 mole) d'o-phényltellurobenzoate de méthyle 2a dans 50 ml d'acide bromhydrique dissous dans l'acide acétique, diluée par 50 ml d'acide acétique, est portée à reflux pendant 24 hr. Le précipité obtenu par refroidissement à température ordinaire et filtration pèse 6.25 g (87%), F: 127–128° (éthanol) $\nu_{C=O}$ (CCl₄) = 1620 cm^{-1} ; RMN: δ = 3.8 ppm (s, OCH₃); 6.9–7.5 (m, H_a, H_b); 7.65–8.0 (m, H_c, H_d).

Par une méthode identique à partir de l'ester 3a, on obtient l'ester 3e, F: 112° $\nu_{C=O}$ (CCl₄) = 1620 cm^{-1} ; RMN: δ = 0.8 ppm (t, CH₃); 3.6 (qu, CH₂, J = 8 Hz).

Acide o-bromotellurobenzoïque 1e

Par un mode opératoire similaire au précédent à partir de 5 g du chlorure 4a et après un reflux 2 hr, on isole 3.1 g (64%) d'acide 3a F: 184°.

Acide ditellurosalcicylique 6

A une suspension de 10 g (0.03 mole) d'acide 1e dans 100 ml d'eau, on ajoute en agitant une solution aqueuse à 10% de disulfite de sodium jusqu'à décoloration. Le précipité obtenu, purifié par redissolution dans le bicarbonate de sodium et reprécipitation, est filtré et séché. Il est suffisamment pur pour les opérations ultérieures. F: 216° (déc.). Rdt: 4.1 g (52%). Par une méthode similaire à partir de l'ester 3e, on obtient le ditellurosalcicylate d'éthyle, F: 116° (80%) $\nu_{C=O}$ (KBr) = 1680 cm^{-1} .

o-Chlorotellurobenzophénone 9a

Dans un tricol, on traite 6.5 g (0.02 mole) d'acide 1a par 5 ml (0.03 mole) de butyldichlorométhyléther et 0.2 g de chlorure de zinc anhydre, pendant deux heures au bain d'eau chaude. La solution, diluée au tétrachlorure de carbone, est filtrée en présence de noir animal et évaporée. Le résidu, recristallisé dans

l'hexane-benzène, fournit 6.3 g (80%) d'aiguilles oranges F: 113–114°. RMN: δ = 7.4–7.8 ppm (m, 7 H); 8–8.5 ppm (m, 2 H). Par réaction avec le chlore, on obtient un dérivé trichloré sur le tellure F: 212°. Par une méthode analogue, on prépare les dérivés substitués correspondants 9b (F: 116°, Rdt 80%) et 9c (F: 165°, Rdt 53%).

o-Cyanotellurobenzophénone 10

On chauffe au bain d'huile jusqu'à fusion un mélange intime de 1.65 g (0.005 mole) de dérivé 9a, et 1.5 g de cyanure d'argent anhydre. On extrait alors au chloroforme, filtre, élimine le solvant et recristallise; Rdt: 1.3 g (80%), F: 135° (hexane-benzène). RMN: δ = 7.3–7.7 ppm (m, 7 H); 7.85–8.5 ppm (m, 2 H).

o-Méthyltellurobenzophénone 11

On traite 9 g (0.026 mole) du chlorure de tellurényle 9a par une solution étherée renfermant 0.015 mole de diméthylcadmium. Après les purifications habituelles, on prélève par distillation la fraction entre 190 et 200° sous 0.1 mm. Le distillat se solidifie et est recristallisé dans l'hexane. Rdt: 4.2 g (50%), F: 75° $\nu_{C=O}$ (CCl₄) = 1638 cm^{-1} . RMN: δ = 1.9 (s, TeCH₃, J_{Te-CH₃} = 16 Hz); 7–7.8 (m, 9 H). A partir du chlorure d'o-méthyltellurobenzoyle et de diphenylcadmium, le Rdt est de 52%.

o-Ditellurobenzophénone 13a

On chauffe une solution de 16.5 g (0.048 mole) du chlorure de tellurényle 9a dans 200 ml d'une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium, jusqu'à disparition de la coloration rougeâtre. La solution, où apparaît un abondant précipité de KCl, est alors versée dans l'eau, extraite au chloroforme et cet extrait isolé de la manière habituelle. Rdt: 12.3 g (83%), F: 139° (benzène). RMN: δ = 7.2–7.88 ppm (m, 16 H); 8.21–8.35 (m, 2 H). On obtient de même à partir du chlorure de tellurényle 9b l'analogue 13b, F: 178° (benzène).

Remerciements—Nous remercions vivement le Fonds de la Recherche Fondamentale Collective (F.R.F.C.) pour l'aide accordée à notre laboratoire, et notamment l'octroi d'un subside qui nous a permis d'acquérir le spectromètre de masse VARIAN MAT 112.

BIBLIOGRAPHIE

- Partie II: J.-L. Piette, A. Petit et M. Renson, *C. R. Acad. Sci.* C276, 1035 (1973).
- G. Vicentini, E. Giesbrecht et L. Pitombo, *Chem. Ber.* 92, 40 (1959).
- P. Schulz et G. Klar, *Z. Naturforsch.* 30b, 40 (1975).
- P. Schulz et G. Klar, *Ibid.* 30b, 43 (1975).
- J.-L. Piette, R. Lysy et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3359 (1972).
- M. Bairvir, G. Llabres, J. Denoel et J.-L. Piette, *Mol. phys.* 25, 1 (1973).
- M. Bairvir, G. Llabres, O. Dideberg, L. Dupont et J.-L. Piette, *Acta Crystallogr.* B30, 139 (1974).
- J.-M. Talbot, J.-L. Piette et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 294 (1976).
- J.-L. Piette et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges* 80, 521 (1971).
- J.-L. Piette et M. Renson, *Ibid.* 80, 669 (1971).
- J.-L. Piette, J.-M. Talbot, J.-C. Genard et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2468 (1973).
- N. Dereu, J.-L. Piette, J. van Coppenolle et M. Renson, *J. Heterocycl. Chem.* 12, 423 (1975).
- J.-L. Piette et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges* 79, 367 (1970).
- J.-L. Piette et M. Renson, *Ibid.* 79, 353 (1970).
- W. Farrar, *Research (London)* 4, 177 (1951).
- A. Ruwet et M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belges* 78, 157 (1966).
- K. Ingolic, *The Organic Chemistry of Tellurium*, p. 143, Gordon & Breach, London (1975).

- ¹⁸M. Renson et J.-L. Piette, *Spectrochim. Acta*, **20**, 1847 (1964).
¹⁹K. Irgolic et W. Haller, *Int. J. Sulfur Chem. A*, **2**, 268 (1972).
²⁰A. Rieche et H. Gross, *Chem. Ber.* **92**, 83 (1959); A. Rieche et E. Hoff, *Ibid.* **93**, 88 (1960).
²¹R. H. Martin, N. Defay, F. Geerts-Evrard, P. Given, J. Jones et R. Wedel, *Tetrahedron* **21**, 1833 (1965).
²²M. Albeck et S. Ghalk, *J. Organomet. Chem.* **91**, 307 (1975).
²³M. Renson et L. Christiaens, *Bull. Soc. Chim. Belges* **79**, 511 (1970).
²⁴M. Renson et J.-L. Piette, *Ibid.* **73**, 507 (1964).
²⁵R. Lesser et R. Weiss, *Chem. Ber.* **57**, 1077 (1924).
²⁶C. Perrin et G. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3389 (1971).
²⁷M. Newman, *Accounts Chem. Res.* **5**, 354 (1972).
²⁸G. Capozzi, G. Melloni et G. Modena, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2250 (1973), et références citées.
²⁹C. Perrin, *J. Org. Chem.* **36**, 420 (1971).
³⁰Voir par exemple K. Halvarson et L. Melander, *Arkiv. Kemi.* **8**, 29 (1955).
³¹S. Gronowitz et P. Moses, *Acta Chem. Scand.* **16**, 155 (1962).
³²N. Dereu et J.-L. Piette, Université de Liège, résultats non publiés.