

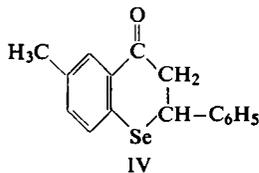
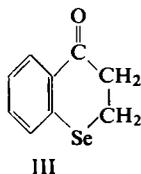
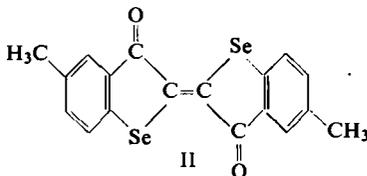
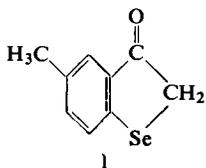
JÜRGEN GOSSELCK*)

Über einige selenhaltige Heterocyclen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen
(Eingegangen am 17. Juli 1958)

Die Darstellung teilweise neuer selenhaltiger Heterocyclen wird beschrieben. Ihre gegenüber den analogen Schwefelverbindungen veränderte Reaktivität wird auf Resonanzschwächung durch das größere Heteroatom zurückgeführt.

Die Mehrzahl der bisher bekannten selenhaltigen Heterocyclen, wie auch ihre Zwischenprodukte, sind präparativ schwerer zugänglich als die entsprechenden Schwefelanalogen. Nach Erfahrungen, die vor allem K. v. AUWERS¹⁾, F. ARNDT²⁾ sowie F. KROLLPFEIFFER³⁾ auf dem Schwefelgebiet gesammelt hatten, gelang es indessen, die Ringsysteme des *Dihydro-selenonaphthenons* (I), *Selenoindigos* (II), *Selenochromanons* (III) und *Selenoflavanons* (IV) (letzteres als Onium-Salz) teilweise erstmalig, teils auf neuen, vereinfachten Wegen aufzubauen.



Während sich die schwefelhaltigen Verbindungen in der Regel glatt und mit guter Ausbeute kondensieren, acylieren, cyclisieren und halogenieren lassen, werden die gleichen Umsetzungen durch das Selen entweder erschwert oder häufig überhaupt anders geleitet.

5,5'-Dimethyl-selenoindigo (II) erhält man, indem zunächst *p*-Tolyl-methyl-selenid (V) (gewonnen durch Verseifen von *p*-Tolylselenocyanat und Methylieren des ent-

*) Auszug aus der Dissertat. J. GOSSELCK, Univ. Gießen 1958.

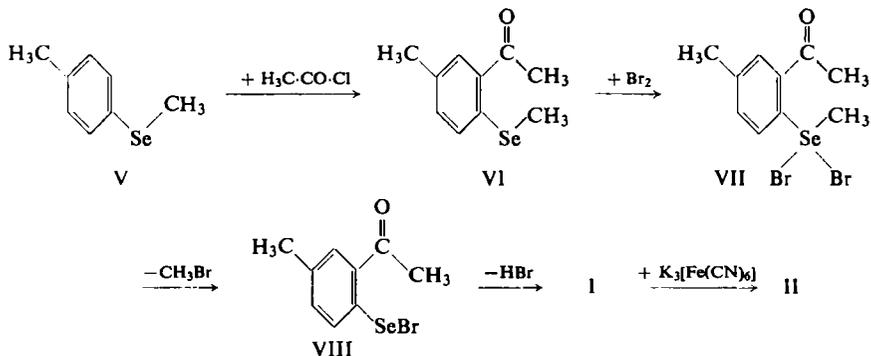
1) K. v. AUWERS und F. ARNDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 537, 2706 [1909].

2) F. ARNDT, W. FLEMMING, E. SCHOLZ und V. LÖWENSOHN, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1269 [1923]; F. ARNDT, W. FLEMMING, E. SCHÖLZ, V. LÖWENSOHN, G. KÄLLNER und B. EISTERT, ebenda **58**, 1612 [1925].

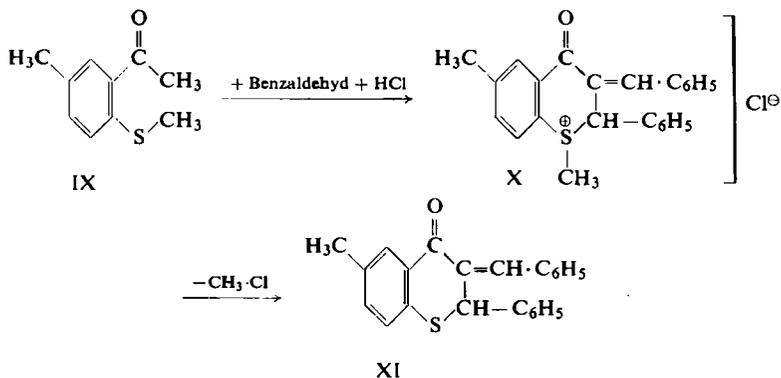
3) F. KROLLPFEIFFER und H. SCHULTZE, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1819 [1923]; F. KROLLPFEIFFER, H. SCHULTZE, E. SCHLUMBOHM und E. SOMMERMEYER, ebenda **58**, 1654 [1925]; F. KROLLPFEIFFER und K. SCHNEIDER, ebenda **61**, 1284 [1928]; F. KROLLPFEIFFER, H. HARTMANN und F. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. **563**, 15 [1949]; F. KROLLPFEIFFER, K. L. SCHNEIDER und A. WISSNER, ebenda **566**, 139 [1950].

standenen *p*-Selenokresols) mit Acetylchlorid nach Friedel-Crafts in die *o*-Acetylverbindung übergeführt wird. Während die gleiche Reaktion in der Schwefelreihe nahezu quantitativ verläuft, entsteht das [*o*-Acetyl-*p*-tolyl]-methyl-selenid (VI) nur in 61-proz. Ausbeute, gleichzeitig bildet sich als Nebenprodukt *p,p'*-Ditolyl-selenid. Phenyl-methyl-tellurid läßt sich überhaupt nicht mehr acylieren⁴⁾: das gesamte Tellur wird ausgeschieden, und im Rückstand kann Acetophenon nachgewiesen werden.

VI ergibt mit Brom quantitativ das Dibromid VII, das bei Raumtemperatur langsam, beim Erhitzen in Äthanol rasch Methylbromid abspaltet und in das [*o*-Acetyl-*p*-tolyl]-selenenylbromid (VIII) übergeht.



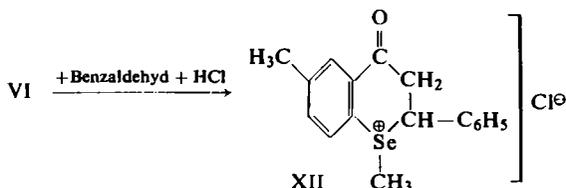
Beim Erwärmen von VIII in Pyridin bildet sich Pyridin-hydrobromid, und nach Wasserdampfdestillation erhält man 5-Methyl-2,3-dihydro-selenonaphthalen-(3) (I), das im Gegensatz zu seinem autoxydablen Schwefelanalogen an der Luft völlig beständig ist und bei der Oxydation mit Kaliumhexacyanoferrat(III) 5,5'-Dimethylselenoindigo (II) ergibt.



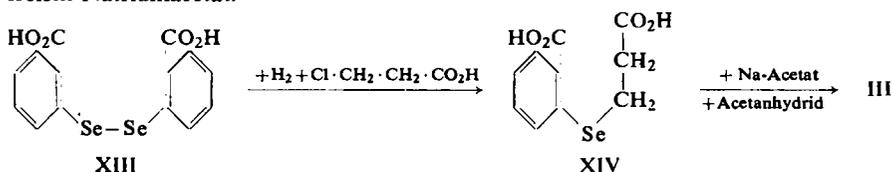
Nach F. ARNDT²⁾ geht [*o*-Acetyl-*p*-tolyl]-methyl-sulfid (IX) mit Benzaldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff glatt in das 6-Methyl-3-benzyliden-thioflavanon (XI) über, eine Reaktion, die — wie F. KROLLPFEIFFER fand — über die Zwischenstufe eines unbeständigen Sulfoniumsalzes (X) verläuft. Die analoge Reaktion mit

⁴⁾ Diplomarb. H. SCHÄFER, Univ. Gießen 1958.

der entsprechenden Selenverbindung (VI) führt dagegen zum sehr hygroskopischen *1.6-Dimethyl-selenoflavanonium-Salz* (XII), das sich als Pikrat isolieren läßt.



Auch der Weg zum *Selenochromanon* (III) unterscheidet sich von demjenigen, der zum Thiochromanon führt, das man leicht durch intramolekulare Kondensation der β -Phenylmercapto-propionsäure erhält. Da der zum Selen orthoständige Wasserstoff des Phenylrestes desaktiviert ist, versagen beim Phenyl- $[\beta$ -carboxy-äthyl]-selenid alle Cyclisierungsversuche. III bildet sich jedoch sowohl bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes des [2-Carboxy-phenyl]- $[\beta$ -carboxy-äthyl]-selenids (XIV) als auch beim mehrstündigen Erhitzen dieser Säure — die durch Reduktion des 2,2'-Dicarboxy-diphenyldiselenids (XIII)⁵⁾ mit Zink in alkalischem Medium und Umsetzen mit β -Chlor-propionsäure erhalten wird — in Acetanhydrid mit wasserfreiem Natriumacetat.



Das voneinander abweichende Verhalten analoger aromatischer Schwefel- und Selenverbindungen erklärt sich dadurch, daß die Fähigkeit der Elektronen der Heteroatome, mit dem aromatischen Rest des Moleküls unter Ausbilden einer Doppelbindung in Resonanz zu treten, unterschiedlich ist. Der Quotient Wirkungsradius/Bindungsradius nimmt in der 6. Vertikalgruppe des Periodensystems vom Sauerstoff zum Tellur ab. Parallel dazu wird auch die gegenseitige Durchdringung der p-Wolken des Kohlenstoffs und der p- oder d-Wolken dieser Heteroatome unter Entstehen einer π -Bindung räumlich zunehmend erschwert⁶⁾.

Aromatische und halbaromatische Sulfide, seien sie offen oder cyclisch gebaut, können eine mesomere Form bilden, die eine Doppelbindung zwischen Heteroatom und aromatischem Rest besitzt. Dadurch wird letzterem in *o*- und *p*-Stellung eine — die elektrophile Substitution begünstigende — erhöhte Elektronendichte induziert. Darüber hinaus lockert der positivierende Effekt des in der aktiven Grenzstruktur onium-artig gebundenen Schwefels, unter gleichzeitigem Abschwächen seiner Basizität (und damit seiner Salzbildungstendenz), auch benachbarte α -ständige C—H-Bindungen aliphatischer Reste⁷⁾. Da die gleichen Effekte bei den Seleno- bzw. Telluro-Analogen aus den oben erwähnten Gründen nicht oder nur stark vermindert auf-

⁵⁾ R. LESSER und R. WEISS, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 1835 [1912].

⁶⁾ G. BADDELEY, J. chem. Soc. [London] 1950, 663.

⁷⁾ H. BÖHME, H. FISCHER und R. FRANK, Liebigs Ann. Chem. 563, 55 [1949].

treten können, resultiert zwangsläufig eine Änderung im reaktiven Verhalten dieser Verbindungen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. KROLLPFEIFFER (†), bin ich für die Überlassung des Themas, Herrn Prof. Dr. F. KRÖHNKE für freundliche Diskussion zu großem Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

p-Tolyl-methyl-selenid (V): 196 g (1 Mol) mit 100 g Zinkstaub und 60 ccm Wasser angeteigtes *p*-Tolyl-selenocyanat wurden unter ständigem Zutropfen von konz. Salzsäure im CO₂-Strom mit Wasserdampf destilliert. Unter gleichzeitiger starker Blausäureentwicklung ging das *p*-Selenokresol in farblosen Blättchen über, die sich an der Luft rasch zum gelben *p,p'*-Ditolyl-diselenid oxydierten. Das Selenokresol wurde abgesaugt, gewogen, in 20-proz. Natronlauge gelöst und mit der berechneten Menge Dimethylsulfat versetzt. Nach Ansäuern mit konz. Salzsäure wurde 1/2 Stde. mit Steigrohr gekocht, nach Erkalten mit Äther ausgeschüttelt, die gelbe Ätherphase mit verd. Ammoniak, dann mehrfach mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Äther hinterließ ein gelbes Öl, das man i. Vak. rektifizierte, wobei eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten wurde, die sich im Sonnenlicht unter Gelbfärbung rasch zersetzte. Sdp._{0,3} 85–86°; Ausb. 120 g (64 % d. Th.).

Methosulfat: Farblose Nadeln aus 5 Tln. Methanol. Schmp. 115–116° (Zers.).

C₁₀H₁₆O₄SSe (311.3) Ber. S 10.30 Se 25.37 Gef. S 10.15 Se 25.38

[*o*-Acetyl-*p*-tolyl]-methyl-selenid (VI): 92.5 g (0.5 Mol) V, 78 g (1 Mol) Acetylchlorid und 200 ccm Schwefelkohlenstoff wurden unter häufigem Schütteln innerhalb von 1 Stde. mit 132 g (1 Mol) fein gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Das Gemisch färbte sich dunkelrot und schied nach einigen Min. ein rotbraunes Addukt ab. Zur Zersetzung wurde es in Eiswasser eingetragen, die Brocken zerkleinert und mit Schwefelkohlenstoff, in dem sich das unreine Produkt mit tiefgrüner Farbe löste, ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde nach dem Abtrennen mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der schwarze, kristalline Rückstand wurde durch Destillation i. Vak. im Säbelkolben gereinigt. Sdp.₄ 134–135°. Aus 10 Tln. Äthanol umgelöst, gelbe, säulenförmige Nadeln. Schmp. 72°. Ausb. 70 g (61 % d. Th.).

C₁₀H₁₂OSe (227.2) Ber. Se 34.76 Gef. Se 34.53

[*o*-Acetyl-*p*-tolyl]-methyl-selenid-dibromid (VII): 22.7 g (0.1 Mol) in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöstes VI wurden unter mechanischem Rühren und unter Außenkühlung mit Eiswasser tropfenweise innerhalb von 1/2 Stde. mit einer auf 0° gekühlten Lösung von 16 g (0.2 Mol) Brom in 40 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt. Das sofort ausgefallene Dibromid wurde abgesaugt und mit reichlich Äther gewaschen. Feine, gelbe Nadeln. Schmp. 65–68° (Zers.); Ausb. 38.2 g (98 % d. Th.).

C₁₀H₁₂Br₂OSe (387.0) Ber. Br 41.30 Gef. Br 41.18

[*o*-Acetyl-*p*-tolyl]-selenenylbromid (VIII): 38.7 g (0.1 Mol) VII wurden in 250 ccm Äthanol 1 Stde. gekocht. Unter Abspalten von Methylbromid bildete sich VIII, das aus der dunkelroten Lösung in feinen, gelben Nadeln ausfiel. Aus 6 Tln. Äthanol umgelöst: Ausb. 24.0 g (82 % d. Th.), Schmp. 107–108° (Zers.).

C₉H₉BrOSe (292.0) Ber. Br 27.36 Gef. Br 27.10

5-Methyl-2,3-dihydro-selenonaphthenon-(3) (I): 5.8 g (0.02 Mol) VIII wurden 1/2 Stde. in 15 ccm wasserfreiem Pyridin auf 50° erwärmt. Nach wenigen Min. schieden sich farblose, derbe Prismen des Pyridin-hydrobromids ab. Man kühlte 1 Stde. auf 5°, saugte ab und wusch

mit wenig Pyridin nach. Das dunkelrote Filtrat wurde mit 40 ccm Wasser versetzt und nach Zufügen von 20 ccm 10-proz. Natronlauge im CO₂-Strom mit Wasserdampf destilliert. Sobald sich das Destillat im Kühler trübte, wurde die Vorlage gewechselt. Das im Auffanggefäß kristallisierende Produkt wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 3.0 g (71 % d. Th.). Aus 30 Tln. Petroläther (Sdp. 66–68°) lange, gelbl. Nadeln, Schmp. 89–90°.

C₉H₈OSe (211.1) Ber. Se 37.40 Gef. Se 37.22

5.5'-Dimethyl-selenoindigo (II): 2.1 g (0.01 Mol) *I*, gelöst in 25 ccm auf 50° erwärmtem Äthanol, wurden mit überschüss. 20-proz. Natronlauge sowie 10-proz. Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung versetzt und 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei sich der Farbstoff abschied. Er wurde heiß abgesaugt, mit verd. Salzsäure, reichlich heißem Wasser, Aceton und Äther gewaschen und auf Ton abgepreßt. Ausb. 1.5 g (71 % d. Th.). Aus 150 Tln. Nitrobenzol dunkelrote, derbe Prismen, Schmp. ca. 380°.

C₁₈H₁₂O₂Se₂ (418.2) Ber. Se 37.77 Gef. Se 37.55

1.6-Dimethyl-selenoflavanonium-pikrat (entspr. XII): In eine Lösung von 2.3 g (0.01 Mol) *VI* in 1.06 g (0.01 Mol) *Benzaldehyd* leitete man 2 Stdn. trockenen Chlorwasserstoff ein, wobei sich das Reaktionsgemisch braunrot färbte. Nachdem der Ansatz 24 Stdn. verschlossen gestanden hatte, verrieb man mit 15 ccm absol. Äther, wobei sich ein Kristallbrei abschied. Nach mehrmaligem Dekantieren und Auswechseln des Äthers wurde der feste, braune Anteil in 30 ccm Wasser gelöst und mit Aktivkohle geschüttelt, bis das Filtrat farblos erschien. Beim tropfenweisen Versetzen mit gesättigter wäbr. Pikrinsäurelösung fielen augenblicklich feine, gelbe Nadeln aus, die aus 10 Tln. Methanol umgelöst wurden. Schmp. 183–185° (Zers.); Ausb. 4.0 g (73 % d. Th.).

C₂₃H₁₉N₃O₈Se (544.4) Ber. N 7.72 Gef. N 7.61

[2-Carboxy-phenyl]-[β-carboxy-äthyl]-selenid (XIV): 10.0 g (0.025 Mol) *2.2'-Dicarboxy-diphenyldiselenid*⁵⁾ und 25 g Zinkstaub wurden mit 30 ccm 15-proz. Natronlauge unter Stickstoffatmosphäre 1/2 Stde. zum Sieden erhitzt. Dann gab man 5 g festes Natriumhydroxyd hinzu und erhitzte weitere 10 Min. Die vorher intensiv gelbe Lösung wurde nahezu farblos. In das Reaktionsgemisch ließ man eine mit 2*n* NaOH neutralisierte Lösung von 5 g (0.05 Mol) *β-Chlor-propionsäure* eintropfen und erhitzte abermals 1/2 Stde. zum Sieden. Dann wurde heiß abgesaugt und das Filtrat unter Rühren mit konz. Salzsäure angesäuert, wobei eine gelbliche Substanz ausfiel, die abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt wurde. Anschließend wurde die Säure mehrmals in 2*n* NaOH gelöst und mit verd. Salzsäure ausgefällt. Ausb. 10.7 g (78 % d. Th.) mikrokristalline, gelbl. Nadeln, Schmp. 193 bis 195° (Zers.). •

C₁₀H₁₀O₄Se (273.1) Ber. Se 28.91 Gef. Se 28.65

Selenochromanon-(4) (III): 27.3 g (0.1 Mol) *XIV* wurden mit 25 g wasserfreiem Natriumacetat und 65 ccm Acetanhydrid 20 Min. zum Sieden erhitzt. Die zunächst gelbe Farbe der Lösung ging dabei langsam in Rot über. Nach dem Erkalten wurde in 100 ccm Eiswasser eingerührt und mit 20 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt, wobei sich ein teilweise verharztes Öl abschied, das abgetrennt und mit Wasserdampf destilliert wurde. Das gelbe Destillat wurde mit Äther ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und nach Verdampfen des Äthers i. Vak. rektifiziert. Sdp.₃ 138–140°. In Eis/Kochsalz-Mischung erstarrte das zähe, gelbe Öl zu gelblichen Nadeln, die aus 3 Tln. Methanol umgelöst wurden. Schmp. 32–34°. Ausb. 6.4 g (30 % d. Th.).

Das *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* des Selenochromanons bildete nach Umlösen aus 6 Tln. Essigester lange, rote Nadeln, Schmp. 237–238°.

C₁₅H₁₂N₄O₄Se (391.2) Ber. N 14.32 Gef. N 14.23