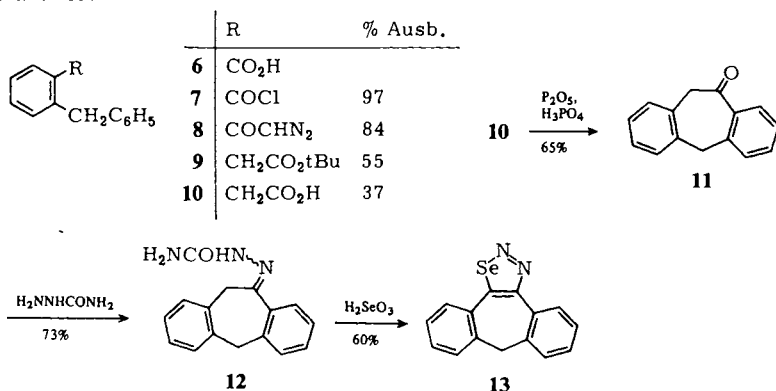


Zur Gewinnung von gespannten Cycloalkinen hat sich die Fragmentierung von 1,2,3-Selenadiazolen besonders bewährt^{10,11}. Dabei stehen eine Reihe von Varianten zur Verfügung, die ganz unterschiedliche Arbeitsbedingungen erlauben.

Synthese und spektroskopische Charakterisierung der 1,2,3-Selenadiazole

Eine geeignete Vorstufe für 10,11-Didehydro-5*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten (**4**) ist das Selenadiazol **13**. Bei der Synthese gingen wir von 2-Benzylbenzoesäure (**6**) aus. Für die Arndt-Eistert-Homologisierung wird über das Säurechlorid **7** mit Diazomethan im Überschuß das Diazoketon **8** hergestellt. Zur Gewinnung der 2-Benzylbenzoesäure (**10**) empfiehlt sich der Umweg über den *tert*-Butylester **9**¹². Die Wolff-Umlagerung selbst wird dabei nach *Newman* und *Beal*¹³ mit Silberbenzoat und Triethylamin durchgeführt.

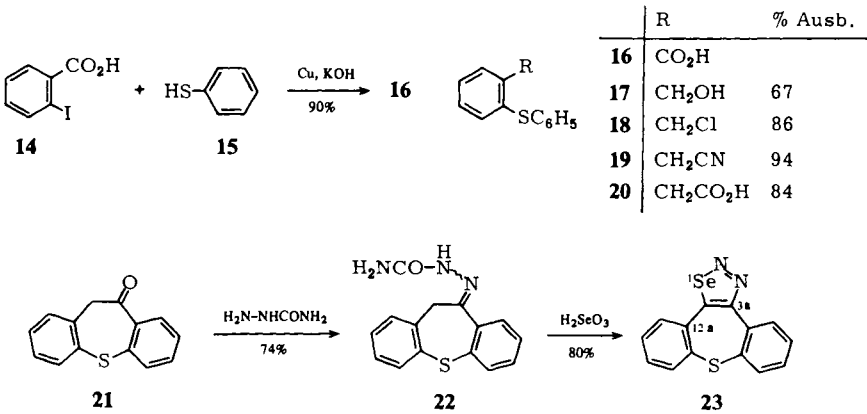
Nach der Esterhydrolyse **9** → **10** mit *p*-Toluolsulfonsäurehydrat wird der Ringschluß zum 5,11-Dihydro-10*H*-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-10-on (**11**) in Polyphosphorsäure vorgenommen. Über das Semicarbazon **12** erhält man schließlich das gewünschte Selenadiazol **13**.



Im UV-Spektrum von **13** beobachtet man drei intensitätsstarke Maxima bei $\lambda = 333$ nm ($\log \epsilon = 3.7$), 284 (3.85), 206 (4.65) und eine breite Schulter bei 245 (4.15). Das IR-Spektrum zeigt typische Streck- und Ringerüstschwingungen bei 1490, 1430 und 1310 cm^{-1} und die CH-Beugeschwingung von *o*-disubstituierten Benzolringen bei 763 cm^{-1} . In der ¹H-Kernresonanz findet man neben dem Multipllett der aromatischen Protonen ($7.5 \geq \delta \geq 7.2$) ein scharfes Singulett für die CH₂-Gruppe bei $\delta = 3.77$. Beim Abkühlen verbreitert sich dieses Signal zunächst, spaltet bei 271 K auf und geht bei 233 K in ein AB-System mit normaler Linienbreite über. Die geminale Kopplungskonstante J_{AB} beträgt dabei 13.4 Hz. Dieses Verhalten läßt sich auf die mit sinkender Temperatur langsamer werdende Ringinversion zurückführen. Bei der eingefrorenen energieärmsten Konformation von **13** hat man in der Methylengruppe ein pseudoaxiales und ein pseudoäquatoriales Proton, die chemisch nicht äquivalent sind. Aus der Koaleszenztemperatur läßt sich für die Inversionsbarrieren ein ΔG^* -Wert von 56 kJ/mol abschätzen. Beim 7-Ringketon **11** spalten die beiden Methylen-Singulets ($\delta = 4.20$ für H₂C-11 und 4.06 für H₂C-5) bei 233 K noch nicht in AB-Systeme auf, d. h. die Inversionsbarriere ist für **11** wesentlich niedriger.

Im Massenspektrum von **13** erscheint die Molekülpeakgruppe mit dem typischen Selen-Isotopenmuster mit nur ganz geringer Intensität. Die elektronenstoß-induzierte Fragmentierung liefert das $[M - N_2 - H]^+$ -Fragment als Basispeak ($m/e = 269$). Im nächsten Schritt wird unter Bildung von $C_{15}H_9^+$ (mit $m/e = 189$) Selen eliminiert.

Zur Synthese des Schwefel-analogen Systems **23** geht man von 2-Iodbenzoesäure (**14**) und Thiophenol (**15**) aus. In der ersten Stufe erhält man 2-(Phenylthio)benzoesäure (**16**), die über den Alkohol **17**, das Chlorid **18** und das Nitril **19** zur Carbonsäure **20** homologisiert wird. Der Ringschluß zu Dibenzo[*b,f*]thiepin-10(11*H*)-on (**21**) erfolgt wiederum in Polyphosphorsäure. Dieser Syntheseprozess geht auf Jilek et al.¹⁴⁾ zurück und wurde von uns nur geringfügig modifiziert.

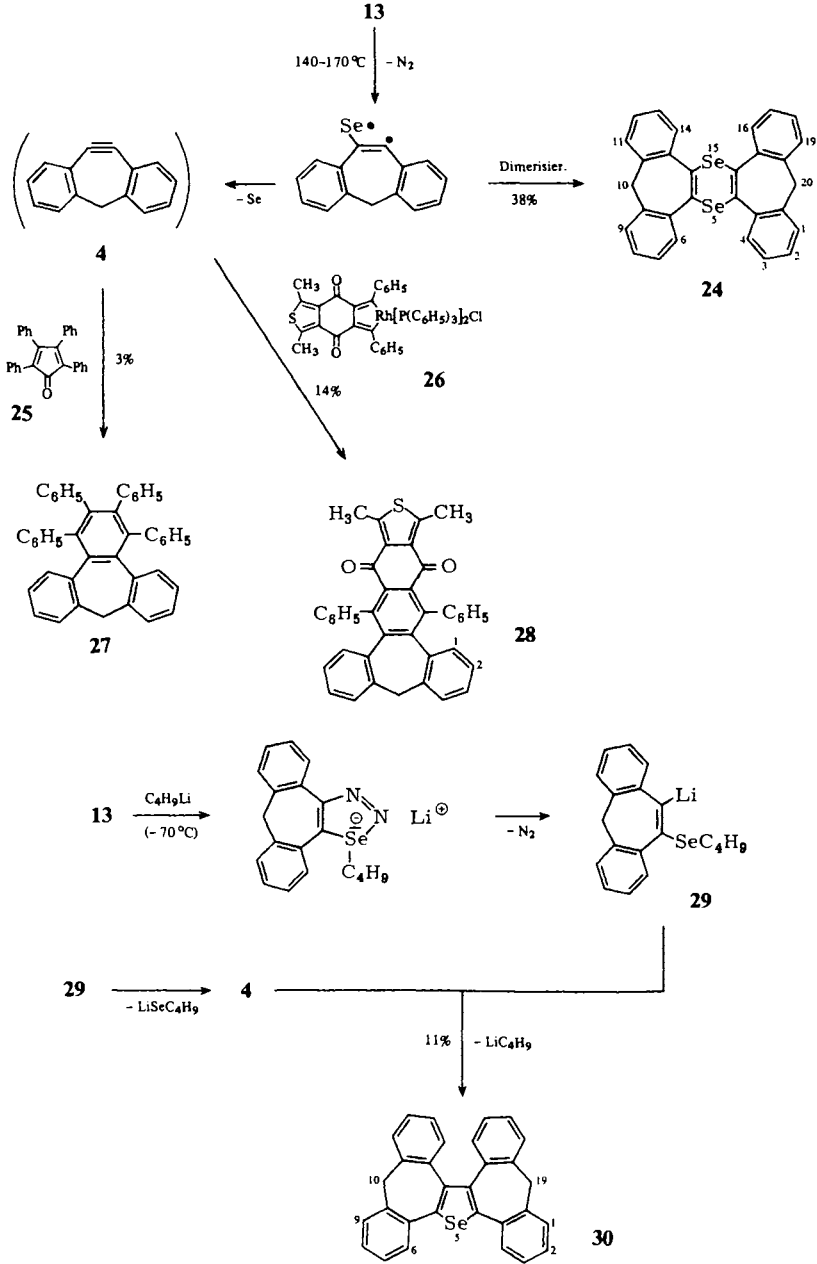


Im Massenspektrum von **23** tritt die Molekülpeakgruppe wie bei **13** nur ganz schwach auf. Das $[M - N_2]^{+}$ -Fragment mit dem typischen Selen-Isotopenmuster hat bei $m/e = 288$ maximale Intensität (77%). Der 100%-Peak wird für das Fragment $[M - N_2 - Se]^{+}$ bei $m/e = 208$ gefunden. Dabei handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um das Molekül-Ion des Cycloalkins **5**.

Das IR-Spektrum von **23** zeigt Streck- und Ringgerüstschwingungen bei 1470, 1423 und 1308 cm^{-1} und die CH-Beugeschwingung von *o*-disubstituierten Benzolringen bei 750 cm^{-1} . In der ¹³C-Kernresonanz erscheinen die 12 benzolischen C-Atome zwischen $\delta = 128.9$ und 135.6. Bei tieferem Feld liegen die durch Heteroatome substituierten Kohlenstoffatome: C-3a bei $\delta = 160.3$ und C-12b bei 157.5.

Thermische und alkalische Fragmentierungen

Beim Erhitzen spaltet **13** praktisch vollständig molekularen Stickstoff ab. Das entstehende Primärfragment kann sich zum 1,4-Diselenin **24** dimerisieren oder unter Selen-Eliminierung in das Cycloalkin **4** übergehen. Der Aufbau der hohen Ringspannung ist energetisch so ungünstig, daß der Eliminierungsweg mit relativ geringen Ausbeuten abläuft. **4** läßt sich mit Tetraphenylcyclopentadienon (**25**) zum Tribenzocycloheptenderivat **27** abfangen. Besser bewährt sich der Rhodiumkomplex **26**¹⁵⁾. Die Spaltung der C-Se-Bindung wird dabei durch die Se-P-Wechselwirkung erleichtert¹⁶⁾. Man erhält als Abfangprodukt das Chinonsystem **28**.

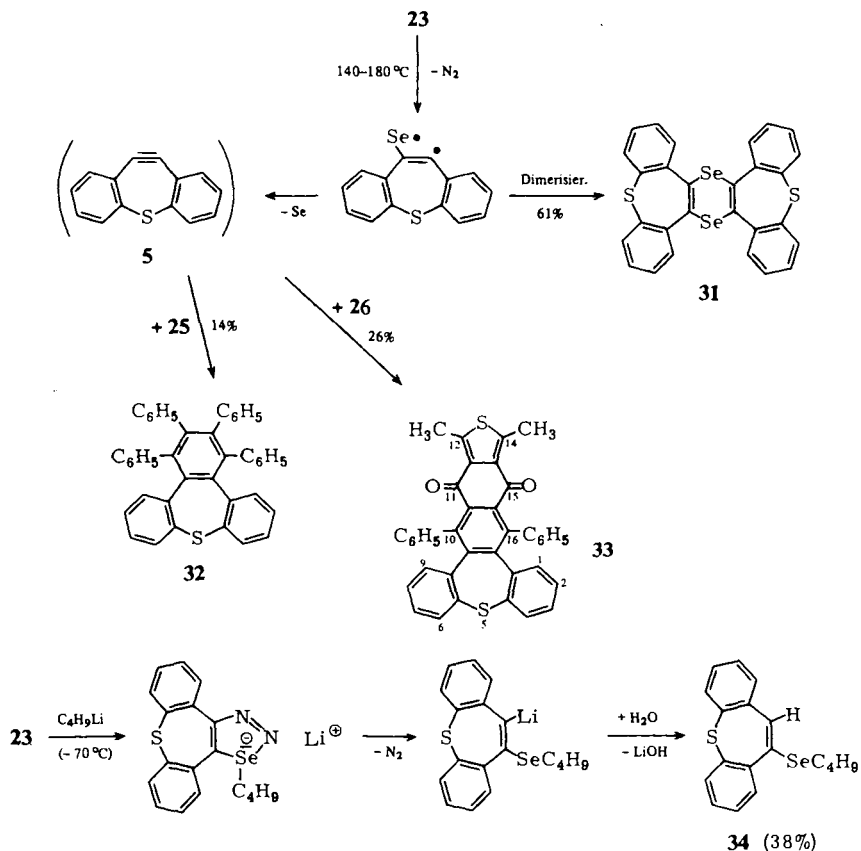


Um die hohen Thermolysetemperaturen zu vermeiden, haben wir **13** bei -70°C mit *n*-Butyllithium in THF versetzt. Neben geringen Mengen einer Verbindung, bei der es sich um den hydrolysierten Selenether **29** (H anstelle von Li) handeln könnte, isoliert

man das polycyclische Selenophen **30**. Dieses ist kein Folgeprodukt des 1,4-Diselenins **24**, vielmehr ist eine Addition von **29** an **4** anzunehmen, wobei sich unter Cyclisierung *n*-Butyllithium absplattet¹⁷⁾.

Auch bei **30** sind die Protonen der Methylengruppen bei Raumtemperatur chemisch äquivalent ($\delta = 3.87$, scharfes Singulett), obwohl im Vergleich zu **13** die Ringinversion sterisch stark behindert ist.

Die Thermolyse von **23** läuft ganz ähnlich ab wie die thermische Fragmentierung von **13**. Hauptreaktion der Primärfragmente ist wiederum die Dimerisierung. Das Cycloalkin **5** entsteht jedoch, wie die Abfangreaktionen mit Tetraphenylcyclopentadienon (**25**) und dem Rhodiumkomplex **26** zeigen, in größerem Umfang.



Bei der Butyllithiumspaltung von **23** entsteht nicht das zu **30** analoge Selenophen, sondern man isoliert nach der Hydrolyse den Selenether **34**.

Schlußbetrachtung

Die Cycloalkine **4** und **5** können durch thermische Fragmentierung der 1,2,3-Selenadiazole **13** und **23** erzeugt und „in situ“ umgesetzt werden. Durch die zweifache

Anellierung von Benzolringen ist die geometrische Ringspannung gegenüber den Grundkörpern erheblich gesteigert. Der Einbau von Schwefel bewirkt, daß **5** etwas weniger gespannt ist als **4**. Dennoch reicht auch bei **5** die kinetische Stabilisierung durch die von den Benzolkernen bewirkte sterische Abschirmung der Dreifachbindung nicht aus, um **5** in reiner Form zu isolieren¹⁸. Bei den alkalischen Spaltungen von **13** und **23** wird das Selen nicht oder nur teilweise eliminiert. Gerade bei der Lösung der C–Se-Bindung muß die Ringspannung aufgebaut werden! Die Aktivierungsbarriere für diesen Schritt wird damit so hoch, daß Ausweichreaktionen bevorzugt sind. Zum Vergleich sei daran erinnert, daß Cyclooctin aus dem entsprechenden Selenadiazol mit Butyllithium nahezu quantitativ in Freiheit gesetzt wird¹⁹.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: In Cyclohexan, Beckman Acta VII und Cary 118c. – IR-Spektren: In KBr bzw. reiner Phase, Perkin-Elmer-Spektrometer 21. – PFT-¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren: WP 80 und HFX 90 Geräte der Firma Bruker. Deuteriochloroform als Lösungsmittel, δ -Werte auf TMS als internem Standard bezogen. – Massenspektren: MAT 711 Instrument der Firma Varian, Ionisierungsenergie 70 eV. – Schmelzpunkte: unkorrigiert.

2-Benzylbenzoesäure (10): Die Lösung von 20 g (0.090 mol) 2-Benzylbenzoesäure (**6**) in 100 ml wasserfreiem Ether wird mit 3 Tropfen Pyridin und 15 ml (ca. 25 g, 0.21 mol) Thionylchlorid versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend erhitzt man 15 min unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Danach wird das Lösungsmittel und das überschüssige Thionylchlorid im Rotationsverdampfer abgezogen. Das Säurechlorid **7** bleibt als gelbes Öl zurück. Man gibt es in 100 ml absol. Petrolether (30–50 °C), schüttelt die Lösung einige min bei Raumtemp. und filtriert dann den ungelösten Rückstand ab. Beim Stehenlassen über Nacht bei –65 °C scheidet sich das halb feste Säurechlorid **7** ab (Rohausb. 21.1 g, 97%). Es kann ohne zusätzliche Reinigung weiterverarbeitet werden.

Zu einer aus 30.9 g (0.30 mol) *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff gewonnenen Lösung von Diazomethan in 600 ml Ether tropft man bei 0 °C unter Rühren langsam die Lösung von **7** in 50 ml wasserfreiem Ether. Die Temp. steigt dabei leicht an. Danach läßt man die Reaktionsmischung bei Raumtemp. stehen. Um das überschüssige Diazomethan zu vertreiben, leitet man einen kräftigen Stickstoffstrom durch die Lösung. Der Ether wird dann im Rotationsverdampfer bei 25 °C abgezogen. Das Diazoketon **8** bleibt als gelber Festkörper zurück und wird aus Ether umkristallisiert. Ausb. 18.1 g (84%), Schmp. 71 °C.

8 wird in 280 ml wasserfreiem *tert*-Butylalkohol gelöst. Unter Rühren tropft man innerhalb 1 h die Lösung von 0.5 g trockenem Silberbenzoat in 5 ml frisch destilliertem Triethylamin zu¹⁹). Nach einer kurzen Induktionsperiode läuft die Reaktion unter milder Stickstoff- und Wärmeentwicklung ab. Wenn das ganze Silberbenzoat zugegeben ist, wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und dann über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Die Lösung wird mit 25 ml Wasser behandelt, durch Celite filtriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Um die letzten Spuren von *tert*-Butylalkohol zu entfernen, gibt man 50 ml Benzol zu und zieht das Solvens erneut im Rotationsverdampfer ab. Die Lösung des Rückstands in 125 ml Ether wird mit Wasser, 10proz. Salzsäure, gesättigter NaHCO₃-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Man trocknet mit Magnesiumsulfat und destilliert zunächst bei Normaldruck den Ether ab. Der 2-Ben-

zylbenzoesigsäure-*tert*-butylester (**9**) wird dann im Hochvak. über eine kurze Kolonne destilliert. Ausb. 12.5 g (55%), Sdp. 122 °C/0.03 Torr.

Die Lösung des Esters **9** in 65 ml Benzol wird mit 0.63 g *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 2 h unter Rückfluß gekocht. Die Benzollösung wird nach Abkühlen dreimal mit Wasser säurefrei gewaschen, getrocknet, das Benzol i. Vak. entfernt und der feste Rückstand in der Hitze in Ethanol mit Aktivkohle behandelt. Danach läßt man ihn aus *n*-Hexan auskristallisieren. Reinausbeute 3.75 g (37%) **10**, Schmp. 90 °C²⁰.

5,11-Dihydro-10H-dibenzo[a,d]cyclohepten-10-on (**11**): Aus **10** mit Polyphosphorsäure nach der Literatur²¹.

5,11-Dihydro-10H-dibenzo[a,d]cyclohepten-10-on-semicarbazidhydrochlorid (**12**): 3.0 g Semicarbazidhydrochlorid werden mit 3.0 g wasserfreiem Natriumacetat verrieben und in 50 ml Ethanol aufgekocht. Das dabei ausfallende Natriumchlorid wird abfiltriert. Das heiße Filtrat wird mit 1.4 g (7 mmol) **11** versetzt und 1 h auf 60 °C erhitzt. Die Lösung wird mit wenig Wasser bis zu einer leichten Trübung versetzt. Beim Abkühlen kristallisiert das Semicarbazon aus. Es wird aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (73%), Schmp. 254 °C.

8H-Dibenzo[3,4:6,7]cyclohepta[1,2-d]-1,2,3-selenadiazol (**13**): 600 mg (2.3 mmol) **12** werden in 30 ml Dioxan gelöst und unter Lichtausschluß mit einer gesättigten, wäßrigen Lösung von 0.50 g (4.5 mmol) Selendioxid versetzt. Man rührt bei Raumtemp. und gibt nach 24 h nochmals 100 mg (0.90 mmol) festes fein pulverisiertes Selendioxid zu. (Der Reaktionsverlauf wird dünn-schichtchromatographisch verfolgt.) Nach etwa 40 h ist die Reaktion beendet. Man entfernt das Lösungsmittel bei 30 °C im Rotationsverdampfer, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und extrahiert mehrmals gründlich mit Ether. Die über Natriumsulfat getrocknete Etherphase wird vom Solvens befreit, der Rückstand mit wenig Benzol versetzt und an Kieselgel mit Benzol als Elutionsmittel chromatographiert. Als erste Fraktion erhält man Spuren einer nicht näher untersuchten Verbindung, danach das Selenadiazol **13**, das aus Ether/Petrolether (30 – 50 °C) umkristallisiert wird. Ausb. 420 mg (59%), Schmp. 133 °C. – UV (Cyclohexan): 333 nm (log ϵ = 3.7), 284 (3.85), 245 breite Schulter (4.15), 206 (4.65). – IR (KBr): 1490, 1430, 1310, 895, 773, 763, 733 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.5 – 7.2 (m, 8H, arom. H), 3.77 (s, 2H, CH₂). – MS (70 eV): *m/e* = 298 (1%, M⁺, Selenmuster), 270 (62, [M – N₂]⁺, Selenmuster), 269 (100, [M – N₂ – H]⁺, Selenmuster), 189 (33, C₁₅H₉⁺), 176 (26, C₁₄H₈⁺), 163 (11, C₁₃H₇⁺).

C₁₅H₁₀N₂Se (297.2) Ber. C 60.60 H 3.37 N 9.43 Se 26.60
Gef. C 60.49 H 3.22 N 9.41 Se 26.78

2-(Phenylthio)benzoesigsäure (**20**)

2-(Phenylthio)benzoesäure (**16**) wurde nach Literaturdaten hergestellt und über die Stufen **17**, **18** und **19** zu **20** homologisiert¹⁴. Die Ausbeuten (s. bei der Formel) differieren etwas von den Literaturwerten¹⁴.

Dibenzo[b,f]thiepin-10(11H)-on (**21**)²²: 12 g (50 mmol) **20** werden mit 48 g Polyphosphorsäure 1 h unter Rühren auf 125 °C erhitzt. Nach Abkühlen verdünnt man mit 140 ml Wasser und extrahiert mit Benzol. Die Benzolphase wird mit 5proz. Natronlauge gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Solvens verbleibt ein öliges Rückstand, der an einer Kieselgelsäule (60 × 4 cm) mit Benzol chromatographiert wird. Als erste Fraktion erhält man geringe Mengen eines nicht näher untersuchten Öls. Als zweite Fraktion wird **21** eluiert, das aus Ethanol umkristallisiert wird. Ausb. 6.6 g (60%), Schmp. 73 °C.

Dibenzo[b,f]thiepin-10(11H)-on-semicarbazon (**22**): 12 g Semicarbazidhydrochlorid werden mit 12 g wasserfreiem Natriumacetat verrieben, in 200 ml Ethanol aufgekocht und heiß filtriert.

Zum Filtrat gibt man 6.0 g (30 mol) **21** und erhitzt 1.5 h unter Rückfluß. Beim Abkühlen kristallisiert das Semicarbazon aus, das aus Ethanol umkristallisiert wird. Ausb. 5.5 g (74%), Schmp. 243 °C.

$C_{15}H_{13}N_3OS$ (283.4) Ber. C 63.58 H 4.62 N 14.82 O 5.67 S 11.31
Gef. C 63.94 H 4.67 N 15.07 O 5.45 S 10.87

Dibenzo[2,3:6,7]thiopyno[4,5-dj]-1,2,3-selenadiazol (23): 4.0 g (14 mmol) **22** und eine gesättigte, wäßrige Lösung von 2.0 g Selendioxyd werden in 150 ml Dioxan gegeben und unter Lichtausschluß bei Raumtemp. gerührt. (Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt.) Nach 24 h werden weitere 200 mg festes SeO_2 zugefügt. Nach ca. 3 Tagen hat sich das gesamte Semicarbazon umgesetzt. Man destilliert das Dioxan im Rotationsverdampfer ab, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und extrahiert gründlich mit Ether. Die über $MgSO_4$ getrocknete Etherphase wird vom Solvens befreit, und der feste Rückstand aus Petrolether (30–50 °C)/Ether umkristallisiert. Ausb. 3.5 g (80%), Schmp. 138 °C. – IR (KBr): 1470, 1423, 1308, 893, 765, 750, 701 cm^{-1} . – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 160.3$ (C-3a), 157.5 (C-12b), 135.6, 135.6, 135.4, 134.2, 134.2, 133.8, 132.9, 131.1, 130.7, 129.9, 128.9, 128.9 (12 arom. C). – MS (70 eV): $m/e = 316$ (4%, M^{+} , Selenmuster), 288 (77, $[M - N_2]^{+}$, Selenmuster), 208 (100, $[M - N_2 - Se]^{+}$).

$C_{14}H_8N_2SSe$ (315.3) Ber. C 53.34 H 2.56 N 8.88 S 10.17 Se 25.05
Gef. C 53.12 H 2.41 N 8.87 S 10.31 Se 25.29

Thermolyse von 13 ohne Abfangreagenz: 400 mg (1.35 mmol) **13** werden, mit 2 g Glaspulver vermischt, in das Thermolysegefäß gebracht. Man spült mit Stickstoff, evakuiert auf 10 Torr und taucht in ein 170 °C heißes Siliconbad. Die Reaktion ist nach etwa 1 h beendet. Das Gemisch wird mit Benzol extrahiert, die Lösung eingeengt und an einer Kieselgelsäule (60 × 3 cm) mit Benzol als Eluierungsmittel chromatographiert. Als erste Fraktion erhält man *10H,20H-Bisdibenzo[3,4:6,7]cyclohepta[1,2-b:1',2'-ej][1,4]diselenin (24)*, das bei etwa 340 °C (Zers.) schmilzt. Ausb. 140 mg (38%). – IR (KBr): 1560, 1480, 1440, 750 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 540$ (11%, M^{+} , Se_2 -Muster), 460 (44, $[M - Se]^{+}$, Se-Muster), 380 (100%, $[M - 2Se]^{+}$).

$C_{30}H_{20}Se_2$ (538.4) Ber. C 66.93 H 3.74 Se 29.33 Gef. C 66.78 H 3.67 Se 29.55

Thermolyse von 13 in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon (25): 200 mg **13** (≈ 0.7 mmol) und 1.2 g **25** werden in 7 ml Xylol bei etwa 140 °C unter Rückfluß gekocht. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 4 Tagen hat sich das Selenadiazol fast vollständig zersetzt. Die Xylollösung wird eingeengt und über Al_2O_3 (neutral, Aktivitätsstufe I) mit Petrolether (50–70 °C)/Benzol (7:3) filtriert. Man erhält damit das Abfangprodukt *1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[a,c,e]cyclohepten (27)*, das aus Petrolether (60–90 °C) umkristallisiert wird. Es beginnt sich oberhalb von 355 °C zu zersetzen. Ausb. 10 mg (3%).

$C_{42}H_{30}$ (546.7) Ber. C 94.47 H 5.53 Gef. C 94.47 H 5.53

Thermolyse von 13 in Gegenwart des Rhodiumkomplexes 26: 50 mg (0.17 mmol) **13** und 346 mg (0.34 mmol) **26**¹⁵⁾ werden in 10 ml 1,2,4-Trimethylbenzol gelöst und unter Stickstoff auf ca. 180 °C erhitzt. Die dünnschichtchromatographische Verfolgung zeigt, daß nach 2.5 h das Selenadiazol praktisch vollständig zersetzt ist. Das Reaktionsgemisch wird dann auf eine Kieselgelsäule (2 × 40 cm) aufgetragen. Mit Petrolether (60–90 °C) wird das 1,2,4-Trimethylbenzol eluiert. Mit Benzol erhält man als erste Fraktion, wie oben beschrieben, das Diselenin **24**, als zweite Fraktion das intensiv gelbe Abfangprodukt **28**, das mit Triphenylphosphanselenid verunreinigt ist. Eine zweite Säulenchromatographie unter denselben Bedingungen liefert 13 mg (14%) *12,14-Dimethyl-10,16-diphenyl-5H-dibenzo[3',4':6',7']cyclohepta[1',2':6,7]naphtho[2,3-c]thiophen-11,15-dion (28)*, das aus Ether/Benzol (1:1) umkristallisiert wird. Schmp. ≈ 370 °C (Zers.).

$C_{39}H_{26}O_2S$ (558.7) Ber. C 83.84 H 4.69 S 5.74 O 5.73
Gef. C 83.95 H 4.61 S 5.61 O 5.83

Zersetzung von 13 mit n-Butyllithium: 300 mg (1.0 mmol) **13** werden in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Unter Stickstoff gibt man bei -70°C mit einer Spritze durch ein Septum langsam unter Rühren 0.6 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan hinzu. Der Reaktionsansatz verfärbt sich gelb, und man beobachtet eine Stickstoffentwicklung. Sofort nach ihrer Beendigung spritzt man ein Gemisch aus 10 ml Wasser und 10 ml Methanol ein, um überschüssiges Butyllithium zu zerstören, läßt auf Raumtemp. erwärmen, destilliert das Solvens im Rotationsverdampfer ab und chromatographiert den Rückstand an einer Kieselgel-Säule (60×3 cm) mit Petrolether ($60-90^{\circ}\text{C}$). Nach einer geringen Vorfraktion isoliert man das Selenophen **30**, das aus Petrolether ($60-90^{\circ}\text{C}$) umkristallisiert wird.

10,19-Dihydro-bisdibenzof[3,4:6,7]cyclohepta[1,2-b:1',2'-d]selenophen (30): Ausb. 25.5 mg (11%), Schmp. 300°C (Zers.). – IR (KBr): 1490, 1430, 1110, 1040, 770, 750, 735, 710 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.6-7.5$ (m, 16 arom. H), 3.87 (s, 4H, CH_2). – MS (70 eV): $m/e = 460$ (M^{++} , Selenmuster).

$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{Se}$ (459.5) Ber. C 78.26 H 4.36 Se 17.38 Gef. C 78.07 H 4.38 Se 17.55

Thermolyse von 23 ohne Abfangreagenz: 500 mg (1.6 mmol) **23** werden, mit 3 g Glaspulver vermischt, in das mit Stickstoff gespülte Thermolysegefäß gebracht. Man legt Wasserstrahlvakuum an und taucht das Gefäß in ein 170°C heißes Siliconbad. Die Stickstoffentwicklung ist nach ca. 1 h beendet. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen, die Lösung filtriert und an einer Kieselgelsäule (60×2.5 cm) mit Benzol chromatographiert. Man eluiert das **31**, das aus Benzol/Petrolether ($60-90^{\circ}\text{C}$) (1:1) umkristallisiert wird.

[1,4]Diselenino[2,3-d:5,6-d']bisdibenzof[b,f]thiepin (31): Ausb. 275 mg (61%), Schmp. 320°C (Zers.). – IR (KBr): 1580, 1460, 1425, 755, 740 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 576$ (7%, M^{++} , Se_2 -Muster), 496 (7, $[\text{M} - \text{Se}]^{++}$, Selenmuster), 416 (13, $[\text{m} - 2\text{Se}]^{+}$), 368 (44), 366 (40), 364 (25), 288 (58), 286 (31), 208 (100, $[\text{C}_{14}\text{H}_8\text{S}]^{+}$).

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{Se}_2$ (574.5) Ber. C 58.54 H 2.81 S 11.16 Se 27.49
Gef. C 58.28 H 2.84 S 11.74 Se 27.14

Thermolyse von 23 in Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon (25): Die Lösung von 200 mg (0.63 mmol) **23** und 730 mg (1.9 mmol) **25** in 10 ml Xylol wird unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach ca. 50 h ist das gesamte Selenadiazol zersetzt. Man gibt die Reaktionsmischung auf eine Säule (40×2 cm) mit Al_2O_3 (Akt. I) und eluiert mit Benzol/Petrolether ($60-90^{\circ}\text{C}$) (3:7) das analysenreine Abfangprodukt **32**.

1,2,3,4-Tetraphenyltribenzof[b,d,f]thiepin (32): Ausb. 50 mg (14%), Schmp. $>360^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{S}$ (564.8) Ber. C 89.32 H 4.99 S 5.67 Gef. C 88.96 H 4.93 S 6.08

Thermolyse von 23 in Gegenwart des Rhodiumkomplexes 26: Die Lösung von 50 mg (0.16 mmol) **23** und 325 mg (0.30 mmol) **26** in 15 ml 1,2,4-Trimethylbenzol wird unter Stickstoff bei kräftigem Rühren auf 180°C erhitzt. Die Dünnschichtchromatographie zeigt, daß die Reaktion nach 3 h beendet ist. Bei der anschließenden Chromatographie an einer Kieselgelsäule (20×2 cm) erhält man nach zwei Vorfraktionen, die unter anderem Triphenylphosphansenid enthalten, das intensiv gelbe Chinon **33**.

12,14-Dimethyl-10,16-diphenyldibenzof[b,f]thieno[3',4':6,7]naphtho[2,3-d]thiepin-11,15-dion (33): Ausb. 23 mg (26%), Schmp. 310°C (aus Ether/Benzol).

$\text{C}_{38}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_2$ (576.7) Ber. C 79.14 H 4.19 S 11.12 O 5.55
Gef. C 78.94 H 4.16 S 11.48 O 5.42

Zersetzung von 23 mit n-Butyllithium: 150 mg (0.48 mmol) **23** und 0.3 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan werden, wie oben bei **13** beschrieben, umgesetzt. Die Chromato-

graphie an einer Kieselgelsäule (40 × 2 cm) mit Petrolether (60–90 °C)/Benzol (1:1) liefert ein gelbliches Öl (34), das keine Neigung zur Kristallisation zeigt. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Dibenzo[b,f]thiepin-10-ylbutylselenid (34): Ausb. 63 mg (38%).

$C_{18}H_{18}S_2Se$ (345.4) Ber. C 62.60 H 5.25 S 9.28 Se 22.86
Gef. C 62.32 H 5.08 S 9.56 Se 23.04

- 1) H. Meier, M. Layer, W. Combrink und S. Schniepp, Chem. Ber. **109**, 1650 (1976).
- 2) Vgl. H. Meier, H. Petersen und H. Kolshorn, Chem. Ber. **113**, 2398 (1980).
- 3) G. Seitz, L. Pohl und R. Pohlke, Angew. Chem. **81**, 427 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 447 (1969).
- 4) A. Krebs, J. Odenthal und H. Kimling, Tetrahedron Lett. **1975**, 4663.
- 5) H. Meier und H. Gugel, Synthesis **1976**, 338.
- 6) H. Meier, H. Gugel und H. Kolshorn, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1270 (1976).
- 7) W. Tochtermann, Angew. Chem. **74**, 432 (1962).
- 8) W. Tochtermann, K. Oppenländer und U. Walter, Chem. Ber. **97**, 1318, 1329 (1964).
- 9) W. Tochtermann, K. Oppenländer und M. N. D. Hoang, Liebigs Ann. Chem. **701**, 117 (1967).
- 10) Vgl. z. B. H. Meier und K.-P. Zeller, Angew. Chem. **89**, 876 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 835 (1977).
- 11) H. Petersen und H. Meier, Chem. Ber. **113**, 2383 (1980).
- 12) Zur direkten Homologisierung in wäßrigem Medium vgl. J. Rigaudy und L. Nedelec, C. R. Acad. Sci. **236**, 1287 (1953).
- 13) M. S. Newman und P. F. Beal, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5163 (1950).
- 14) J. O. Jílek, V. Seidlová, E. Svátek, M. Protiva, J. Pomykáček und Z. Šedivý, Monatsh. Chem. **96**, 182 (1965).
- 15) E. Müller und W. Winter, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 605.
- 16) Vgl. H. Gugel und H. Meier, Chem. Ber. **113**, 1431 (1980).
- 17) Vgl. M. Barth, H. Bühl und H. Meier, Chem. Ztg. **101**, 452 (1977).
- 18) Zum Vergleich sei darauf hingewiesen, daß 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin in reinem Zustand isolierbar ist. A. Krebs und H. Kimling, Tetrahedron Lett. **1970**, 761.
- 19) Vgl. M. S. Newman und P. F. Beal, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5163 (1950).
- 20) Zur Identifizierung vgl. Lit. ¹²⁾.
- 21) N. J. Leonard, A. J. Kresge und M. Oki, J. Am. Chem. Soc. **77**, 5078 (1955).
- 22) Die Arbeitsvorschrift (Lit. ¹⁴⁾) für diese Stufe wurde modifiziert.

[388/80]