

9*H*-Cyclopenta[*b*][1]benzoselenin - ein neues heterocyclisches Ringsystem (1,2)

Klaus Praefcke und Dietmar Schmidt

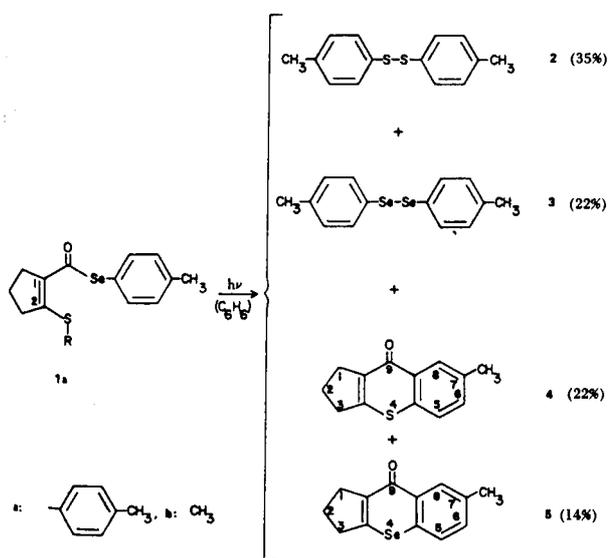
Institut für organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135,
D-1000 Berlin 12, Deutschland
Eingegangen am Januar 9, 1978

By way of a photo-induced selenolester-seleninone rearrangement, the derivative **5** of a new heterocyclic ring system, 9*H*-cyclopenta[*b*][1]benzoselenin, has been formed. This rearrangement occurs *via* a new photosubstitution reaction of S-aryl- in competition with Se-aryl-groups, followed by photocyclization using 2-*p*-tolylthiocyclopentene-1-selenocarbonic acid Se-*p*-tolylester (**1a**) as starting materials. As a competing product in this photo-rearrangement, a second heterocycle, 7-methylcyclopenta[*b*][1]benzothiopyrone (**4**) (**9**) has been formed *via* an intramolecular photochemical Friedel Crafts reaction.

J. Heterocyclic Chem., 16, 47 (1979).

In Fortsetzung unserer Arbeiten über photoinduzierte Heterocyclen-Synthesen ausgehend von Arylthiol- und Arylselenolestern aromatischer carbocyclischer und heterocyclischer Carbonsäuren, die Thiochromon- (**3**), Thioxanthon- (**3-8**) und Selenoxanthon- Derivate (**3,9,10**) geliefert haben, haben wir die Selenolester **1a** und **1b** synthetisiert und belichtet. Bei UV-Bestrahlung von **1a** entstehen parallel gleich zwei Heterocyclen, nämlich **1**) das Thiochromon **4**, welches wir bereits erstmalig photochemisch aus dem Sulfoxid des zu **1b** isoelektronischen Thiolesters erhalten haben (**3**) und **2**) der selenanaloge Heterocyclus **5** bei dem es sich um ein Derivat des bisher nicht bekannten Cyclopenta[*b*][1]benzoselenin Ringsystems handelt (Schema 1).

Schema 1



Das Disulfid **2** und das Diselenid **3** sind durch Dimerisierung der durch C-S-Bindungsbruch bzw. α -Spaltung gebildeten freien Thiyl- und Selenyl- Radikale

entstanden. Interessant ist, dass das Verhältnis der Ausbeuten des Disulfides **2** zum Thiochromon **4** bzw. des Diselenides **3** zum Seleninon **5** in beiden Fällen fast gleich ist (Faktor: 1,57 bzw. 1,59). Beide Heterocyclen sind farblose Verbindungen mit nahezu gleichen Schmelzpunkten; ihre Konstitutionen beruhen auf spektroskopischen Daten (Experimenteller Teil).

Die Bildung des Thiochromons **4** erklären wir durch intramolekulare Photo-Friedel-Crafts-Reaktion (**8**). Dagegen tritt die Genese des Seleninons **5** in Konkurrenz zu **4** durch Substitution des Arylthio-Restes gegen Se-Aryl, über deren Mechanismus keine Aussage gemacht werden kann, und anschließende Photocyclisierung ein.

Für beide Wege derartiger Heterocyclen-Bildungen haben wir bereits früher viele Beispiele gefunden (**3-10**). Interessant ist in diesem Zusammenhang die photoinduzierte Substituierbarkeit von S-Aryl an einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom gegen Se-Aryl, wofür bisher kein Beispiel bekannt war. Wie die UV-Bestrahlung des Selenolesters **1b** mit einer S-Methyl-Gruppe anstelle des S-Aryl-Substituenten in Position 2 zeigt, die neben undefiniertem Material lediglich das Diselenid **3** und nicht auch noch das Seleninon **5** geliefert hat, ist ein S-Alkyl-Rest vermutlich wegen der höheren Elektronen-Donatoreigenschaft (**4,11**) keine geeignete Abgangsgruppe in dieser photoinduzierten Umlagerung.

Unsere Untersuchungen über Selenolester-Seleninon-Umlagerungen und verwandte Reaktionen werden fortgesetzt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Aufnahmebedingungen nachstehend zitierter Spektren: IR: Beckmann IR 9 (wenn nicht anders angegeben in Chloroform); MS: Varian MAT CH 7 oder 711 (Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300 μ A, direkte Probenzufuhr, Verdampfungstemperaturen jeweils in Klammern), die Massenfeinbestimmung von **5** erfolgte am MAT 711: Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 800 μ A, Temperatur der Ionenquelle 280°, direkte Probenzufuhr, Auflösungsvermögen 10^4 (10% Tal-Def.); NMR: Varian A 60, HA 100, XL 100 oder EM 360 (Deuterio-

© HeteroCorporation

chloroform mit TMS als internen Standard).

Darstellung der Ausgangsverbindungen.

2-(4-Methylphenylthio)cyclopenten-1-carbonsäure.

Analog einer Vorschrift von Larsson (12) werden aus 0,5 mol handelsüblichem Cyclopentanon-2-carbonsäureethylester und 1 mol 4-Methylthiophenol und Konzentriertes Salzsäure bei Raumtemperatur durch Rühren über Nacht nach Waschen mit Wasser und Ether 49,1 g. (42%) erhalten, Schmp. 210-223° Zers.; IR (Kaliumbromid): $\nu_{C=O}$ 1650, ν_{OH} (breit) 2200-3400 cm^{-1} ; MS (150°): m/e 234 (M^+ , 85%), 127 ($M^+ - OH$, 17%), 127 (100%).

Anal. Ber. für $C_{13}H_{14}O_2S$ (234,3): C, 66,63; H, 6,02. Gef.: C, 66,40; H, 6,02.

2-(4-Methylphenylthio)cyclopenten-1-carbonsäurechlorid.

2-(4-Methylphenylthio)cyclopenten-1-carbonsäure (0,13 mol) wird mit einem Überschuss (50 ml.) Oxalylchlorid versetzt und bis zur Beendigung der Gasentwicklung bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdampfen des Oxalylchloridüberschusses wird der Rückstand aus Ether umkristallisiert, Ausbeute 26,1 g. (80%), Schmp. 105°; IR: $\nu_{C=O}$ 1680, 1700 cm^{-1} ; MS (85°): m/e 252 (M^+ , 14%), 217 ($M^+ - Cl$, 100%); NMR: Ar-H m δ 7,0-7,5 (4H), 2 CH_2 m 2,6-3,0 (4H), Ar- CH_3 s 2,35 (3H), CH_2 m 1,6-2,0 ppm (2H).

Anal. Ber. für $C_{13}H_{13}ClOS$ (252,7): C, 61,77; H, 5,18. Gef.: C, 61,92; H, 5,32.

2-(4-Methylphenylthio)cyclopenten-1-selenocarbonyl-Se-4-methylphenylester (1a).

Ausgehend von 0,1 mol 2-(4-Methylphenylthio)cyclopenten-1-carbonsäurechlorid werden analog einer Vorschrift von K. Praefcke, et al. (13), 15,5 g. (40%) 1a erhalten, Schmp. 108° (gelbe Nadeln aus Ether); IR: $\nu_{C=O}$ 1640 cm^{-1} ; MS (Raumtemperatur): m/e 388 (M^+ , 23%), 265 ($M^+ - C_7H_7$, 86%), 217 ($M^+ - C_7H_7Se$, 100%); NMR: Ar-H m δ 8,0-8,56 (8H), 2 CH_2 m 2,7-3,0 (4H), 2 Ar- CH_3 2s 2,34 und 2,36 (je 3H), CH_2 m 1,7-2,1 ppm (2H).

Anal. Ber. für $C_{20}H_{20}OSSe$ (387,4): C, 62,00; H, 5,20. Gef.: C, 61,93; H, 5,00.

2-Methylthio-cyclopenten-1-selenocarbonyl-Se-4-methylphenylester (1b).

Ausgehend vom ungereinigten, unbekanntem 2-Methylthio-cyclopenten-1-carbonsäurechlorid, das aus der entsprechenden Carbonsäure (14) dargestellt worden ist, werden analog einer Vorschrift von K. Praefcke, et al. (13), 8,6 g. (29%) 1b erhalten, Schmp. 102° (gelbe Kristalle aus Benzin (30-70°)/Ether); IR: $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1} ; MS (85°): m/e 312 (M^+ , <1%), 141 ($M^+ - C_7H_7Se$, 100%); NMR: Ar-H m δ 7,0-7,5 (4H), 2 CH_2 m 2,5-3,0 (4H), Ar- CH_3 und SCH_3 2s 2,32 oder 2,30 (je 3H), CH_2 m 1,8-2,15 ppm (2H).

Anal. Ber. für $C_{14}H_{16}OSSe$ (311,3): C, 54,01; H, 5,18. Gef.: C, 54,30; H, 5,25.

UV-Bestrahlungen.

Selenolester 1 (0,005 mol) in benzolischer Lösung (Benzol, reinst, der Firma E. Merck, Darmstadt, über Natrium destilliert) wird nach 20-minütigem Spülen mit Reinst-Stickstoff unter stationärer Stickstoffatmosphäre mit einer Quecksilberlampe Hanovia 450 Watt durch einen wassergekühlten Lampenschacht aus Pyrex (Temperatur der Lösung ca. 25-30°) unter magnetischem Rühren bestrahlt. Nach Einengen im Vakuum am Rotavapor bei ca. 40° im Wasserstrahlpumpenvakuum wird der Rückstand an 150 g. Kieselgel (ϕ 0,15-0,3 mm) chromatographiert unter Elution mit Benzin (30-70°) und steigender Konzentration an Ether.

UV-Bestrahlung des Selenolesters 1a

Diese Bestrahlung (Dauer 1,5 Stunden) lieferte in nachstehender Reihenfolge 1) 215 mg. (35%) Bis-4-methylphenyl-disulfid (2), Schmp. 46°, Lit. (15) Schmp. 46°; 2) 188 mg. (22%) Bis-4-methylphenyl-diselenid (3), Schmp. 45-46°, Lit. (16) Schmp. 47°; 3) 190 mg. (14%) 7-Methyl-cyclopenta[b][1]benzoselenin-9-on (5), Schmp. 120-125° (farblose Kristalle aus Benzin (30-70°)/Ether), Mischschmp. mit 4 113-117°, nach DC nicht identisch mit 4; IR: 1610 cm^{-1} ; MS (60°): m/e 264 (M^+ , 100%), 263 ($M^+ - H$, 90%), 198 ($M^+ - C_5H_6$, 19%), 183 (34%); NMR: Ar-H (C-8) m δ 8,42 (1H), Ar-H (C-5 und C-6) m 7,1-7,4 (2H), 2 CH_2 m 2,8-3,15 (4H), Ar- CH_3 s 2,45 (3H), C-2- CH_2 m 1,95-2,3 ppm (2H). Massenfeinbestimmung (M^+ , $C_{13}H_{12}OSe$): Ber. 264,0053, Gef. 264,0053; 4) 235 mg. (22%) 7-Methyl-cyclopenta[b][1]benzothiopyron (9) (4), Schmp. und Mischschmp. 121°, Lit. (3) Schmp. 120-122°, DC- und NMR-Vergleich mit authentischer Probe (3).

UV-Bestrahlung des Selenolesters 1b

Diese Bestrahlung (Dauer 4,5 Stunden) lieferte 600 mg. (70%) Bis-4-Methylphenyl-diselenid (3) und 320 mg. eines undefinierten braunen Öles.

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) Als XX. Mitteilung gilt: C. Bak und K. Praefcke, *Z. Naturforsch.* **33b**, 420 (1978); gleichzeitig VI. Mitteilung über organische Selenverbindungen und XXVIII. Mitteilung über organische Schwefelverbindungen, als V. bzw. XXVII. Mitteilung gelten C. Bak, K. Praefcke und L. Henriksen, *Chem. Ztg.*, **102**, 149 (1978) bzw. C. Bak, G. Hohne und K. Praefcke, *ibid.*, **102**, 66 (1978).
- (2) Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerterweise aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Vorhaben Pr 116/5) und des Forschungsprojektschwerpunktes "Präparative organische Photochemie" (FPS 5/3) der Technischen Universität Berlin gefördert. Dem Verband der chemischen Industrie, Frankfurt/Main, und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin sei ebenfalls für finanzielle Unterstützungen gedankt.
- (3) R. Lüdersdorf, J. Martens, B. Pakzad und K. Praefcke, *Ann. Chem.*, **1992** (1977).
- (4) J. Martens und K. Praefcke, *Tetrahedron*, **30**, 2565 (1974).
- (5) G. Buchholz, J. Martens und K. Praefcke, *Angew. Chem.*, **86**, 562 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **13**, 550 (1974).
- (6) G. Buchholz, J. Martens und K. Praefcke, *Synthesis*, 666 (1974).
- (7) G. Buchholz, J. Martens und K. Praefcke, *Tetrahedron Letters*, 3213 (1975).
- (8) J. Martens, K. Praefcke und U. Schulze, *Synthesis*, 532 (1976).
- (9) J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, *Z. Naturforsch.*, **31b**, 1717 (1976).
- (10) B. Pakzad, K. Praefcke und H. Simon, *Angew. Chem.*, **89**, 329 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 319 (1977).
- (11) J. Martens und K. Praefcke, *Chem. Ber.*, **107**, 2319 (1974).
- (12) E. Larsson, *Lunds Univ. Arsskr., Avd. 2*, **59**, 16 (1964); *Chem. Abstr.*, **61**, 10597a (1964).
- (13) G. Heppke, J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, *Angew. Chem.*, **89**, 328 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 318 (1977), und dort zitierte Literatur.
- (14) L. O. Ross, L. Goodman und B. R. Baker, *J. Org. Chem.*, **24**, 1152 (1959).
- (15) F. M. Dawson, A. M. Mathieson und J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 322 (1948).
- (16) F. Taboury, *Bull. Soc. Chim. France*, **35**, 668, dort Seite 671 (1906).