

Journal of Organometallic Chemistry, 194 (1980) 167–171
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ORGANISCHE PHOTOCHEMIE

XL *. SELENOLOBENZOSELENINE, NEUE RINGSYSTEME DURCH SELENOLESTER—SELENINON-TRANSFORMATIONEN

KLAUS BEELITZ, KLAUS PRAEFCKE **

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Strasse des 17. Juni 135 (Deutschland)

und SALO GRONOWITZ

Chemisches Zentrum, Organische Chemie 1, Universität Lund, S-22007 Lund 7 (Schweden)
 (Eingegangen den 22. Januar 1980)

Summary

The two new ring systems 9*H*-selenolo[3,2-*b*][1]benzoselenine and 4*H*-selenolo[2,3-*b*][1]benzoselenine are described; these compounds are synthesized by photoinduced selenol ester—seleninone transformations of *Se-p*-tolylselenophenselenocarboxylates.

Zusammenfassung

Es werden die beiden neuen Ringsysteme 9*H*-Selenolo[3,2-*b*][1]benzoselenin und 4*H*-Selenolo[2,3-*b*][1]benzoselenin als Derivate II bzw. IV beschrieben, deren Synthesen durch photoinduzierte Selenolester—Seleninon-Transformationen aus den Selenophenselenocarbonsäure-*Se-p*-tolylestern I bzw. III erfolgt sind.

Einleitung

Photochemische Heterocyclen-Synthesen durch Selenolester—Seleninon-Transformationen [2–8] gewinnen an Interesse, da es hierdurch auf einfache Weise gelingt, gleich oder unterschiedlich bis-anellierte 4-Seleninone aus leicht

* Gleichzeitig XVIII. Mitteilung über Organische Selenverbindungen. XXXIX bzw. XVII. Mitteilung siehe Lit. [1].

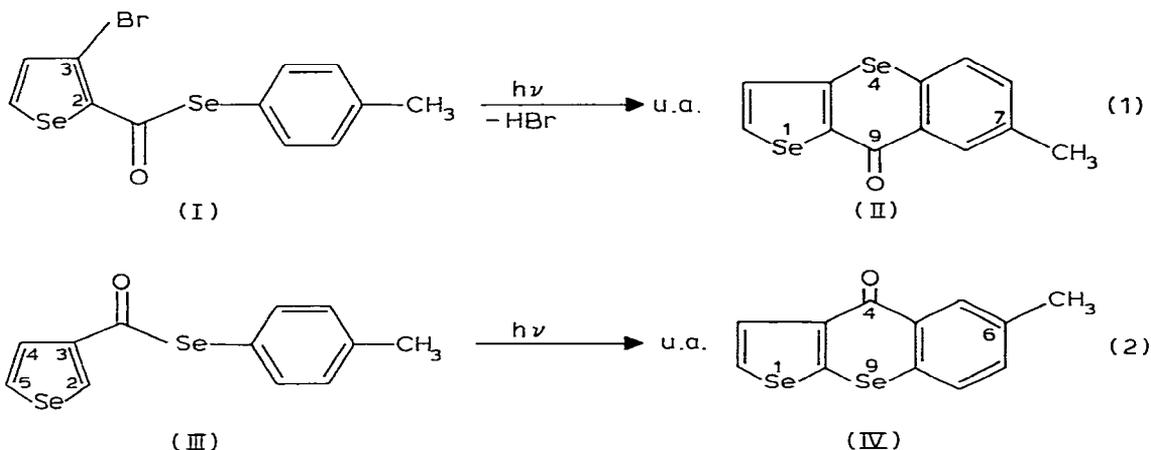
** Korrespondenzautor.

zugänglichen Ausgangsverbindungen in einer Stufe aufzubauen [3–8]. Auf der Grundlage der Diskussion über die konstitutionellen Voraussetzungen dieses neuen Reaktionstyps der Präparativen Organischen Photochemie [2] haben wir nun zwei Selenophen-selenocarbonsäure-*Se-p*-tolylester synthetisiert und erstmalig mit UV-Licht bestrahlt, um zu prüfen, ob jene bei Benzoe-, Nikotin- und Cyclopentencarbonsäure-Derivaten [3–7] erreichten Photocyclisierungen durch Selenolester-Seleninon-Transformationen auch bei Selenophen-Analoga eintreten, wodurch neuartige hetero-tricyclische Ringsysteme erhalten würden.

Ergebnisse und Diskussion

Ähnlich der Bildung bis-anellierter 4-Thiopyrone aus den zu I und III homologen Thioestern durch photoinduzierte Thiolester–Thiopyron-Transformationen [1] liefern die Selenophen-selenosarbonsäureester I und III bei UV-Bestrahlung in verwandten Selenolester–Seleninon-Transformationen [2–8] in der Tat die bisher nicht beschriebenen zwei Selenolobenzoselenin-Ringsysteme in II bzw. IV.

Während die Photocyclisierung von I → II unter HBr-Eliminierung durch den –I-Substituenten Brom in Position 3 des Selenophenringes bedingt ist [1,2] (Gl. 1), wird jene von III → IV durch die –I-Wirkung des Ringselens [1] in III ausschliesslich über Position 2 des Selenophenringes dirigiert (Gl. 2).



Nebenprodukt beider UV-Bestrahlungen ist Di-*p*-tolylselenid und bei III wenig Selenophen-3-carbaldehyd, der durch photoinduzierte α -Spaltung von III und Wasserstoffabstraktion* des intermediär gebildeten freien 3-Selenophen-carbonyl-Radikals entsteht.

Die Konstitutionsermittlungen der neuen Verbindungen dieser Mitteilung beruhen auf Elementaranalysen, Massenfnebestimmungen und spektroskopischen Daten.

Wesentliche Stütze der Konstitutionen beider neuen heterocyclischen Ring-

* Die Herkunft des Wasserstoffs haben wir nicht untersucht.

systeme II und IV sind deren NMR-Resonanzen der Protonen 5-H bis 8-H, die aufgrund der unterschiedlichen Anellierung von Selenophen- und Selenin-Ring in II und IV gegenläufig paarweise erwartungsgemäss nicht nur gleiche Multiplizitäten, sondern auch sehr ähnliche chemische Verschiebungen aufweisen; s. Versuchsteil und vgl. auch bis-anellierte 4-Thiopyrone [1,2].

Ein zu IV isomeres Photoprodukt durch Cyclisierung über Position 4 statt über Position 2 des Selenophenringes in III ist ebenso wie bereits bei Photocyclisierungen von Thiophen- [2] und Selenophenthio-carbonsäure-S-arylestern [1] zu 4-Thiopyron-Derivaten diskutiert, eindeutig auszuschliessen, da in diesem Falle für die zwei verbleibenden Selenophenprotonen im NMR nicht nur andere chemische Verschiebungen, sondern vor allem Kopplungskonstanten von ca. 2.5 Hz statt der beobachteten ca. 5.5 bis 6 Hz zu erwarten wären. Beide Konstanten sind charakteristisch für Kopplungen [9] der Protonen 2-H mit 5-H (in III) bzw. von 4-H mit 5-H (in I und III), oder von 2-H mit 3-H (in den Tricyclen II und IV).

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät Beckman IR 9, Massenspektren (in Klammern sind die Verdampfungstemperaturen angegeben): Gerät Varian MAT 711, Spektrosystem 100 MS; Ionisierungsenergie 70 eV, für Massenfeinbestimmungen durch Dr. G. Höhne betrug das Auflösungsvermögen 10^4 bei 10% Tal-Definition und der Emissionsstrom 800 μ A. 1 H-NMR-Spektren (TMS als innerer Standard): Wenn nicht anders angegeben Geräte Varian XL 100 oder HA 100. Die Schmelzpunkte, mit dem Büchi SMP 20 bestimmt, sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden von Frau Dr. U. Faass und Frau D. Szebenyi mit dem Hewlett-Packard HP 125 ausgeführt.

Die Darstellung der Selenolester I und III erfolgte aus den entsprechenden Säurechloriden und Natrium-*p*-tolylselenolat analog bekannter Vorschrift [7]. Die in Thionylchlorid aus den Selenophencarbonsäuren erhaltenen Säurechloride wurden nach Abdampfen überschüssigen Thionylchlorides im Vakuum direkt verwendet.

3-Brom-selenophen-2-selenocarbonsäure-Se-p-tolylester (I). Ausbeute aus 13.63 g (50 mmol) 3-Brom-selenophen-2-carbonsäurechlorid und 9.65 g (50 mmol) Natrium-*p*-tolylselenolat [7] 12.44 g (61%) blassgelbe Kristalle vom Schmp. 86°C (aus Ether). IR (CHCl_3): 1675 cm^{-1} (C=O). NMR (CDCl_3 , Protonenzuordnung analog 3-Bromselenophen-2-carbaldehyd [1] und anderer Selenophencarbonsäure-Derivate [1]): δ 2.36 (s; 3 H, CH_3), 7.10–7.50 (m; 4 H, Ar-H), 7.37 (d, $J \sim 5.5$ Hz; 1 H, Selenophen-4-H), 8.12 ppm (d, $J \sim 5.5$ Hz; 1 H, Selenophen-5-H). MS (Raumtemp.): m/e (%) 408 (18) $^{79}\text{Br}^{80}\text{Se-M}^+$, 237 (100) $M - \text{C}_7\text{H}_7\text{Se}$ durch α -Spaltung. Moimasse ($\text{C}_{12}\text{H}_9^{81}\text{BrO}^{80}\text{Se}_2$): ber. = gef. 409.8148 (massenspektrometr.). Gef.: C, 35.54; H, 1.97. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrOSe}_2$ (407.0) ber.: C, 35.41; H, 2.23%.

Selenophen-3-selenocarbonsäure-Se-p-tolylester (III). Ausb. aus 9.68 g (50 mmol) Selenophen-3-carbonsäurechlorid und 9.65 g (50 mmol) Natrium-*p*-tolylselenolat [7] 9.86 g (60%) farblose Kristalle vom Schmp. 84°C (aus Ether). IR (CHCl_3): 1680 cm^{-1} (C=O). NMR (CDCl_3): δ 2.38 (s, 3 H, CH_3), 7.12–7.50 (m, 4 H, Ar-H), 7.75 (dd, $J \sim 1$ und 5.5 Hz; 1 H, Selenophen-4-H), 7.97 (dd,

$J \sim 2.5$ und 5.5 Hz; 1 H, Selenophen-5-H), 8.91 ppm (dd, $J \sim 1$ und 2.5 Hz; 1 H, Selenophen-2-H). MS (Raumtemp.): m/e (%) 330 ($\ll 1$) $^{80}\text{Se-M}^+$, 159 (100) $M - \text{C}_7\text{H}_7\text{Se}$ durch α -Spaltung. Gef.: C, 43.83; H, 3.30. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OSe}_2$ (328.1) ber.: C, 43.92; H, 3.07%.

Allgemeine Vorschrift der UV-Bestrahlungen und Aufarbeitung der bestrahlten Lösungen von I und III. Je ein Liter wasserfreie benzolische Lösungen (über Natrium destilliertes "Benzol reinst" der Fa. E. Merck, Darmstadt) wurden mit einer Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 W bei 20°C durch einen wassergekühlten Lampentauchschacht aus Solidexglas unter Reinststickstoff (stationär, nach vorherigem ca. 15 min. Spülen der Lösung mit Reinststickstoff), magnetischem Rühren und DC-Kontrolle bestrahlt. Die bestrahlten Lösungen, von I erst nach Prüfung auf Bromwasserstoff, wurden unter Erwärmen bei ca. 40°C im Rotationsverdampfer im Vakuum lösungsmittelfrei eingengt und die Rückstände sogleich an ca. 200 g Kieselgel der Firma Packmittel-Vertrieb, Gebr. Hermann, Köln-Ehrenfeld (ϕ 0.15 bis 0.30 mm, Säuleninnendurchmesser: ca. 28 mm) chromatographiert. Die Verbindungen sind in der angegebenen Reihenfolge nach der Gradientenmethode, beginnend mit Benzin ($30\text{--}70^\circ\text{C}$) und steigender Konzentration bis zu 75% Ether eluiert worden. Die Ausbeuteangaben der Photoprodukte beinhalten den jeweiligen Umsatz an Ausgangsverbindung.

So erhält man aus: I. 4.07 g (10 mmol) I nach 97 h Bestrahlungszeit (in der benzolischer Lösung lässt sich mit pH-Papier und durch Silbernitratgest Bromwasserstoff nachweisen) (1) 0.94 g (66%) Di-*p*-tolylidiselenid, Schmp. 51°C , (Lit. [10]: 47°C); (2) 1.08 g (27%) I, charakterisiert durch DC-Vergleich und Mischprobe, und (3) 90 mg (4%) 7-Methyl-9*H*-selenolo[3,2-*b*][1]benzoselenin-9-on (II), Schmp. $126\text{--}127^\circ\text{C}$ (blassgelbe Kristalle aus DMSO), IR (CHCl_3): 1615 cm^{-1} (C=O), NMR (CDCl_3 , Bruker WH 270): δ 2.51 (s; 3 H, CH_3), 7.41 (dd, breit, $J \sim 2$ und 8 Hz; 1 H, 6-H), 7.58 (d, $J \sim 6$ Hz; 1 H, 2-H oder 3-H), 7.64 (d, $J \sim 8$ Hz; 1 H, 5-H), 8.54 (m; 1 H, 8-H), 8.55 ppm (d, $J \sim 6$ Hz; 1 H, 3-H oder 2-H), MS (Raumtemp.): m/e (%) 328 (8) $^{80}\text{Se-M}^+$, 300 (4) $M - \text{CO}$, 248 (3) $M - \text{Se}$, 220 (3) $M - \text{Se} - \text{CO}$, 91 (100). Molmasse ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}^{80}\text{Se}_2$): ber. = gef. 327.8906 (massenspektrometr.). Gef.: C, 44.59; H, 2.87. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OSe}_2$ (326.1) ber.: C, 44.19; H, 2.47%.

II. 3.28 g (10 mmol) III nach 144 h Bestrahlungszeit (1) 0.61 g (34%) Di-*p*-tolylidiselenid, wie vorstehend charakterisiert; (2) 30 mg (2%) Selenophen-3-carbaldehyd, IR (CHCl_3): 1690 cm^{-1} (C=O), NMR (CDCl_3 , Varian EM 360): δ 7.75 (dd, breit, nicht aufgelöst; 1 H, 4-H), 7.97 (dd, breit, nicht aufgelöst, 1 H, 5-H), 8.90 (s, breit; 1 H, 2-H), 9.90 ppm (s; 1 H, CHO), (Lit. [11]: Vergleichbare IR- und NMR-Daten; s. auch Resonanzen in III); (3) 0.29 g (9%) III, charakterisiert durch DC-Vergleich und Mischprobe, und (4) 0.48 g (16%) 6-Methyl-4*H*-selenolo[2,3-*b*][1]benzoselenin-4-on (IV), Schmp. $149\text{--}150^\circ\text{C}$ (farblose Kristalle aus DMSO), IR (CHCl_3): 1630 cm^{-1} (C=O), NMR (CDCl_3 , Bruker WH 270): δ 2.49 (s; 3 H, CH_3), 7.37 (dd, breit, $J \sim 2$ und 8 Hz; 1 H, 7-H), 7.55 (d, $J \sim 8$ Hz; 1 H, 8-H), 8.08 (d, $J \sim 6$ Hz; 1 H, 2-H oder 3-H), 8.21 (d, $J \sim 6$ Hz; 1 H, 3-H oder 2-H), 8.56 ppm (m, breit; 1 H, 5-H), MS (Raumtemp.): m/e (%) 328 (100) $^{80}\text{Se-M}^+$, 300 (55) $M - \text{CO}$, 248 (83) $M - \text{Se}$, 220 (41) $M - \text{Se} - \text{CO}$, 139 (86). Molmasse ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}^{80}\text{Se}_2$): ber. = gef. 327.8906 (massenspektrometr.). Gef.: C, 44.06; H, 2.64. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{OSe}_2$ (326.1) Ber.: C, 44.19; H, 2.47%.

Dank

K. Beelitz dankt der Hermann-Schlosser-Stiftung, Frankfurt/Main, für ein Stipendium. Herrn Dr. H.G. Pötzscher, Chemie Information und Dokumentation der GDCh, Berlin, sei für seine Hilfe in Nomenklaturfragen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, der Technischen Universität Berlin sowie der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin sei für finanzielle Förderung gedankt.

Literatur

- 1 K. Beelitz, K. Praefcke und S. Gronowitz, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) im Druck.
- 2 K. Beelitz, G. Buchholz und K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.*, (1979) 2043.
- 3 J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1717.
- 4 R. Lüdersdorf, J. Martens, B. Pakzad und K. Praefcke, *Liebigs Ann. Chem.*, (1977) 1992; (1978) 2107.
- 5 B. Pakzad, K. Praefcke und H. Simon, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 319.
- 6 K. Praefcke und D. Schmidt, *J. Heterocycl. Chem.*, 16 (1979) 47.
- 7 K. Praefcke und U. Schulze, *J. Organometal. Chem.*, 184 (1980) 189.
- 8 J. Martens und K. Praefcke, *J. Organometal. Chem.*, (1980) im Druck.
- 9 Weitere Beispiele siehe Lit. [1].
- 10 F. Taboury, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 35 (1906) 668, dort S. 671.
- 11 C. Paulmier und P. Pastour, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 265 (1967) 926.