

ALIPHATISCHE DIAZOVERBINDUNGEN

XI *. SYNTHESE UND CYCLISIERUNG SELEN- BZW. TELLUR-HALTIGER ω -DIAZO-ACETOPHENONE ZU SELENO- BZW. TELLURO-3-CUMARANON

W. LOHNER und K. PRAEFCKE *

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

(Eingegangen den 29. Januar 1980)

Summary

The syntheses and chemical behaviour of *ortho*-butylseleno- and *ortho*-butyltelluro-substituted ω -diazacetophenones are described for the first time. Seleno- and telluro-3-coumaranone are obtained by novel routes involving cyclization of these diazoketones.

Zusammenfassung

Es werden erstmals Synthesen und Reaktionsverhalten von *ortho*-Butylseleno- und *ortho*-Butyltelluro-substituierten ω -Diazo-acetophenonen beschrieben. Beide Diazoketone cyclisieren zu Seleno- bzw. Telluro-3-coumaranon, womit ein neuer Weg zu diesen Heterocyclen gefunden worden ist.

Einleitung

Intramolekulare Cyclisierungen entsprechend *ortho*-substituierter ω -Diazacetophenone zu 3-Coumaranon [4], Thio-3-coumaranon [5] sowie zu substituierten 3-Coumaranon [6,7] und Indoxylen [8] sind schon seit längerer Zeit bekannt.

Uns interessierte, ob dieses Konzept auf die Selen- und Tellur-Analoga übertragbar ist, womit ein neuer Zugang zu Seleno-3-coumaranon [9,10] bzw. Telluro-3-coumaranon [11] über bislang in der Literatur noch nicht beschriebene Selen- und Tellur-haltige ω -Diazacetophenone gegeben wäre.

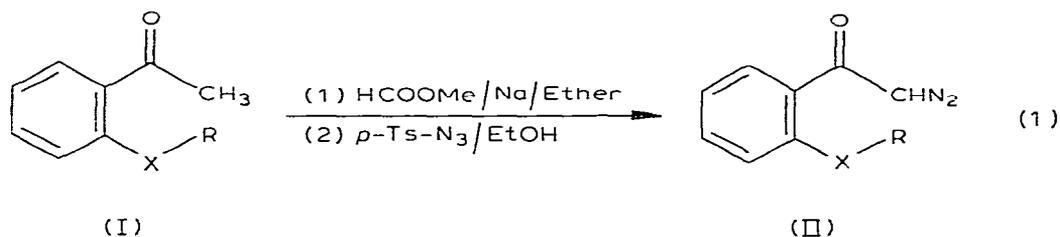
* X. Mitteil. s. Lit. 1 Gleichzeitig XIX. Mitteil. über Organische Selenverbindungen (XVIII. Mitteil. s. Lit. 2); sowie XII. Mitteil. über Organische Tellurverbindungen (XI. Mitteil. s. Lit. 3).

Ergebnisse und Diskussion

(1) Synthese der *ortho*-Butylseleno- und *ortho*-Butyltelluro-substituierten ω -Diazo-acetophenone

Gewöhnlich gewinnt man Diazomethylketone durch Umsetzung des entsprechenden Säurechlorides mit Diazomethan [12a]. Da die Überführung einer Tellur-haltigen Carbonsäure in das Säurehalogenid zu Schwierigkeiten führen kann [13], haben wir hier die Methode der Diazogruppenübertragung [14] auf ein geeignetes Methylketon gewählt.

2-Butylseleno-acetophenon (Ia) wird in Anlehnung an eine bekannte Vorschrift [15] aus 2-(2-Bromphenyl)-2-methyl-1,3-dioxolan [16] durch Lithiierung mit Butyllithium, Umsetzung mit Selen und anschließende Hydrolyse mit 6*N*-Schwefelsäure erhalten. Aus Ia kann nach Formylierung mit Ameisensäuremethylester/Natrium in Diethylether durch entformylierende Diazogruppenübertragung [14] mit *p*-Tosylazid in Ethanol 2-Butylseleno- ω -diazo-acetophenon (IIa) mit 13% Ausbeute hergestellt werden (Gl. 1). Nach dem gleichen Verfahren wird 2-Butyltelluro- ω -diazo-acetophenon (IIb) aus 2-Butyltelluro-acetophenon (Ib) [15] in über 30% Ausbeute erhalten (Schema 1).



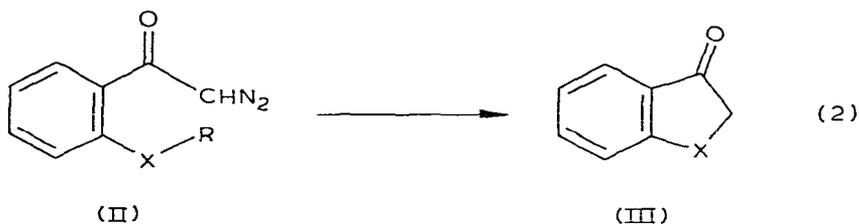
(Ia, IIa : X = Se, R = C₄H₉, Ausbeute 13%

Ib, IIb : X = Te, R = C₄H₉, Ausbeute 32%)

(2) Reaktionen der Diazoverbindungen IIa und IIb

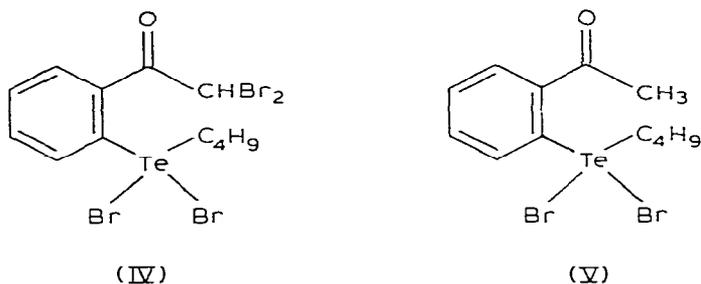
2-Butylseleno- ω -diazo-acetophenon (IIa) kann mit Kupfer(II)oxid [17] in Benzol in guter Ausbeute zu Seleno-3-cumaranon (IIIa) umgesetzt werden. Aus 2-Butyltelluro- ω -diazo-acetophenon (IIb) wird unter den gleichen Reaktionsbedingungen Telluro-3-cumaranon (IIIb) erhalten (Gl. 2). Während säurekatalysierte Umsetzung von IIb mit Chlorwasserstoffsäure [4] in Ethanol oder mit Bortrifluorid [18] in Methanol nur zu nichtidentifizierbaren Produktgemischen führt, tritt lichtinduziert dagegen Ringschluss von IIb zu IIIb ein. So kann nach fünfstündiger UV-Belichtung neben 11% nicht umgesetztem IIb IIIb in 4% Ausbeute isoliert werden (Gl. 2). Längere Bestrahlungszeiten erhöhen die Ausbeute an IIIb nicht. Dieser geringe Umsatz deutet ebenso wie die Beobachtung bei der Behandlung von IIb mit *ortho*-Ameisensäuremethylester/Bortrifluorid [6] (HC(OCH₃)/BF₃), wobei selbst nach 12-tägiger Reaktionsdauer als einzig definierte Verbindung das Ausgangsmaterial IIb in über 50% zurückgehalten wird, auf eine ungewöhnliche Stabilität von IIb unter diesen Reaktionsbedingungen hin.

IIb reagiert jedoch mit Brom glatt zur Tetrabromverbindungen IV. Erwartungs-



	X	R	Katalyse	Ausbeute (%)
IIa, IIIa	Se	C ₄ H ₉	CuO	51
IIb, IIIb	Te	C ₄ H ₉	CuO	36
IIb, IIIb	Te	C ₄ H ₉	h 2'	4

gemäss wird neben der Substitution der Diazogruppe [12b] durch Brom auch die Oxidation der Telluridfunktion [19] zum Te,Te-Dibromid beobachtet, was neben der Elementaranalyse (s. Exp. Teil) durch Vergleich der spektroskopischen Daten von IV mit der Modellverbindung V belegt ist (s. Abschnitt (3)). (2-Acetylphenyl)-butyl-tellurdibromid (V) wird aus Ib durch Umsetzung mit Brom [19] hergestellt.



(3) Diskussion

Mit der Darstellung von IIa und IIb wird nun die Reihe der homologen Diazoketone des Typs II mit X = O, S, Se, Te (für X = O [4], S [5]; R = CH₃) und deren Cyclisierung zu entsprechenden 3-Cumaranonen III vervollständigt. Abgesehen von den unterschiedlich initiierten Cyclisierungen von II → III nehmen die Ausbeuten an III in Richtung der Elemente der 6. Hauptgruppe des Periodensystems X = O → Te kontinuierlich ab und betragen für III mit X = O [4] ≈ 87%, X = S [5] ≈ 74%, X = Se 51% (s. Exp. Teil) und mit X = Te 36% (s. Exp. Teil).

Mit der Überführung der Diazoketone IIa, IIb in die entsprechenden 3-Cumaranone IIIa, IIIb sind erstmalig über Diazoketonstufen cyclischen C—Se- bzw. C—Te-Bindungen aufgebaut worden.

Über den Aufbau von C—Te-Bindungen in der ersten Synthese des Telluroxanthons unter Verwendung einer aromatischen Diazoverbindung haben wir bereits kürzlich berichtet [20].

Die Diazoketonstruktur in IIa und IIb wird belegt (1) durch die chemische Verschiebung der carbenoiden H-Atome im ¹H-NMR-Spektrum bei δ 5.77 ppm

(IIa) bzw. δ 5.89 ppm (IIb), (2) durch die NN-Valenzschwingung im IR-Spektrum bei 2110 cm^{-1} (IIa, IIb) und (3) durch die langwellige Verschiebung [21] der Carbonylfrequenz um 50 cm^{-1} (IIa, $\nu(\text{CO})\ 1610\text{ cm}^{-1}$) bzw. 60 cm^{-1} (IIb, $\nu(\text{CO})\ 1600\text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu den Carbonylbanden der entsprechenden Acetophenone Ia und Ib ($\nu(\text{CO})$ jeweils 1660 cm^{-1}).

In den Massenspektren treten neben den Molpeaks (Intensitäten $<1\%$) keine $M - \text{N}_2$ -Fragmente [22] auf. Die Fragmente $\text{C}_8\text{H}_6\text{OSe}$ bzw. $\text{C}_8\text{H}_6\text{OTe}$ (möglicherweise für Seleno- bzw. Telluro-3-cumaranon) lassen einen Ringschluss auch unter Eielektronenstossbedingungen vermuten.

Durch die Zuordnung der Protonen des Butylrestes im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in allen hergestellten Verbindungen (siehe Exp. Teil) kann die Bromierung der Telluridfunktion in Ib und IIb unter Bildung der Verbindungen V bzw. IV belegt werden. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der zum Telluratom α -ständigen Methylengruppen in Ib und IIb mit V bzw. IV ergibt für IV und V eine Tieffeldverschiebung von jeweils 1 ppm, die auch bei anderen Diorganytelluriden [23] und ihren Te,Te-Dibromiden gefunden worden ist.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Gerät Büchi SMP 20; unkorrigiert. IR-Spektren: Beckman IR 9. Massenspektren: Varian MAT 44 S; Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom $300\ \mu\text{A}$, Ionenquelle ca. 220°C , direkte Probenezufuhr, die Verdampfungstemperaturen sind jeweils in Klammern angegeben, die m/e -Werte sind auf ^{80}Se bzw. ^{130}Te bezogen. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian HA 100; CDCl_3 , TMS als innerer Standard. Die Elementaranalysen verdanken wir Frau Dr. U. Faass und Frau I. Bodammer in unserem Institut.

(1) Darstellung von Ia, IIa und IIb

Ia wird in Anlehnung an eine bekannte Vorschrift [15] aus 2-(2-Bromphenyl)-2-methyl-1,3-dioxolan [16] hergestellt.

2-Butylseleno-acetophenon (Ia). Ausb.: 5.6 g (46% bei 0.048 M Ansatz. Sdp. $125^\circ\text{C}/0.3\text{ Torr}$ (gelbes Öl). IR (CHCl_3): $\nu(\text{CO})\ 1660\text{ cm}^{-1}$. MS (25°C): m/e 256 (M^+ , 20%), 199 ($M - \text{C}_4\text{H}_9$, 100%), 91 (27%). $^1\text{H-NMR}$: δ 0.95 (t, 3 H, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$), 1.2–2.0 (m, 4 H, $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$), 2.61 (s, 3H, $\text{CH}_3 - \text{CO}$), 2.84 (t, 2 H, $\text{CH}_2 - \text{Se}$), 7.1–7.6 (m, 3 H, Ar–H), 7.88 (dd, $J \approx 2$ und 8 Hz, 1 H, Ar–H). Analyse: Gef.: C, 57.06; H, 5.80. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OSe}$ (255.2) ber.: C, 56.47; H, 6.32%.

IIa und IIb werden durch Diazogruppenübertragung [14] aus Ia bzw. Ib [15] hergestellt.

2-Butylseleno- ω -diazoo-acetophenon IIa. Ausb.: 0.55 g (13%) bei 0.015 M Ansatz. Schmp. 54°C (orange Kristalle aus Ether/Benzin ($30\text{--}70^\circ\text{C}$)). IR (CHCl_3): $\nu(\text{NN})\ 2110\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO})\ 1610\text{ cm}^{-1}$. MS (40°C): m/e 282 (M^+ , $<1\%$), 198 ($\text{C}_8\text{H}_6\text{OSe}$, 32%), 155 (43%), 91 (100%). $^1\text{H-NMR}$: δ 0.93 (t, 3 H, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$), 1.2–2.4 (m, 4 H, $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$), 2.88 (t, 2 H, $\text{CH}_2 - \text{Se}$), 5.77 (s, 1 H, CHN_2), 7.0–7.6 (m, 4 H, Ar–H). Analyse: Gef.: C, 51.45; H, 5.07; N, 9.95. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OSe}$ (281.2) ber.: C, 51.25; H, 5.02; N, 9.96%.

2-Butylseleno- ω -diazoo-acetophenon IIa. Ausb.: 0.55 g (13%) bei 0.015 M Ansatz. Schmp. 52°C (gelbe Kristalle aus Benzin ($30\text{--}70^\circ\text{C}$)). IR (CHCl_3): $\nu(\text{NN})\ 2110\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO})\ 1600\text{ cm}^{-1}$. MS (40°C): m/e 332 (M^+ , $<1\%$), 248 ($\text{C}_8\text{H}_6\text{OTe}$,

2%), 57 (100%). $^1\text{H-NMR}$: δ 0.94 (t, 3 H, $\text{CH}_3\text{—CH}_2$), 1.1–2.0 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{—CH}_2$), 2.71 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{—Te}$), 5.89 (s, 1 H, CHN_2), 7.0–7.4 (m, 2 H, Ar—H), 7.49 (dd, $J \approx 2$ und 7 Hz, 1 H, Ar—H), 7.67 (dd, $J \approx 2$ und 7 Hz, 1 H, Ar—H). Analyse: Gef.: C, 43.41; H, 4.16; N, 8.39. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OTe}$ (329.9) ber.: C, 43.70; H, 4.29; N, 8.49%.

(2) Cyclisierungsreaktionen von Iia und Iib

(2.1) Kupferoxid-katalysierte Cyclisierungen zu IIIa und IIIb werden durch einstündiges Erhitzen in Benzol unter Zusatz von CuO im Massenverhältnis 1/1 [17] durchgeführt. Die Produkte werden nach Filtration und Abdampfen des Benzols durch Umkristallisieren oder dünnschichtchromatographisch gereinigt.

Seleno-3-cumaranon (IIIa). Ausb.: 0.13 g (51%) bei 1.25 mM Ansatz. Schmp. 70°C (aus Ether/Benzin ($30\text{--}70^\circ\text{C}$)), (Lit. [10]: Schmp. 70°C (Ethanol)).

Telluro-3-cumaranon (IIIb). Ausb.: 0.27 g (36%) bei 3 mM Ansatz. Schmp. 105°C (nach dünnschichtchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel mit Ether/Benzin ($30\text{--}70^\circ\text{C}$)), (Lit. [11]: Schmp. 107°C (Cyclohexan)). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den bekannten Werten für IIIa [11,24] und IIIb [11] überein.

(2.2) Lichtinduzierte Cyclisierung von Iib zu IIIb erfolgt 0.005-molar in 500 ml Benzol, reinst (über Natrium destilliert), durch fünfständiges Bestrahlen mit Hanovia 450 W durch einen wassergekühlten Lampentauchschacht aus Quarz unter Reinststickstoff und magnetischem Rühren bei ca. 20°C . Nach Abdampfen des Benzols im Wasserstrahlpumpenvakuum erhält man nach Säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel (ϕ 0.2 mm) mit Benzin ($30\text{--}70^\circ\text{C}$) und steigenden Anteilen Ether und anschließender Dünnschichtchromatographie mit Benzol 50 mg (4%) IIIb und 180 mg (11%) Iib (jeweils DC-, Schmp. - und Spektrenvergleich mit authentischem Material [11]).

(3) Weitere Umsetzungen mit Ib und Iib

(3.1) Bromierung [19] von Ib und Iib geschieht in gesättigten etherischen Lösungen durch tropfenweise Bromzugabe bis zur bleibenden Rotfärbung. Der Niederschlag wird abfiltriert und umkristallisiert.

2-(ω,ω -Dibromacetyl)phenyl-butyl-tellurdibromid (IV). Ausb.: 0.05 g (66%) bei 0.12 mM Ansatz. Schmp. 114°C (Zers.) (gelbe Kristalle aus Methylenchlorid/Benzin ($30\text{--}70^\circ\text{C}$)). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1680 cm^{-1} . MS (125°C): kein M^+ , 462 ($^{79}\text{Br-M} - 2\text{ Br}$, $<1\%$), 383 ($^{79}\text{Br-M} - 3\text{ Br}$, 2%), 138 (100%). $^1\text{H-NMR}$: δ 1.05 (t, 3 H, $\text{CH}_3\text{—CH}_2$), 1.4–2.4 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{—CH}_2$), 3.74 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{—Te}$), 6.70 (s, 1 H, CHN_2), 7.0–7.4 (m, 2 H, Ar—H), 8.11 (dd, $J \approx 2$ und 7 Hz, 1 H, Ar—H), 8.32 (dd, $J \approx 2$ und 7 Hz, 1 H, Ar—H). Analyse: Gef.: C, 23.11; H, 2.22. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{OTe}$ (621.5) ber.: C, 23.19; H, 2.27%.

2-Acetylphenyl-butyl-tellurdibromid (V). Ausb.: 0.26 g (93%) bei 0.6 mM Ansatz. Schmp. 118°C (Zers.) (aus Methylenchlorid/Benzin ($30\text{--}70^\circ\text{C}$)). IR (CHCl_3): $\nu(\text{CO})$ 1680 cm^{-1} . MS (30°C): kein M^+ , 385 ($^{79}\text{Br-M} - \text{Br}$, 5%), 328 ($^{79}\text{Br-M} - \text{Br} - \text{C}_4\text{H}_9$, 1%), 306 ($M - 2\text{ Br}$, 1%), 249 ($M - 2\text{ Br} - \text{C}_4\text{H}_9$, 21%), 84 (100%). $^1\text{H-NMR}$: δ 1.07, (t, 3 H, $\text{CH}_3\text{—CH}_2$), 1.4–2.4 (m, 3 H, $\text{CH}_2\text{—CH}_2$), 2.76 (s, 3 H, CH_3CO), 3.70 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{—Te}$), 7.6–7.9 (m, 2 H, Ar—H), 8.0–8.2 (m, 2 H, Ar—H). Analyse: Gef.: C, 30.98; H, 3.52. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{OTe}$ (463.7) ber.: C, 31.09; H, 3.48%.

(3.2) Die Behandlung von Iib (10 mmol) mit *ortho*-Ameisensäuremethylester (10 mmol) und BF₃-Etherat (0.16 ml) [6] erfolgt in 20 ml abs. Diethylether 1 h bei 40°C, dann 12 Tage bei Raumtemperatur unter Rühren und liefert 1.71 g (52%) Iib nach Umkristallisieren zurück.

(3.3) Säurekatalysierte Umsetzungen von Iib (0.46 mmol) in 3 ml Ethanol mit 0.15 ml konz. Salzsäure [4] sowie von Iib (0.52 mmol) in 5 ml Methanol mit 0.5 ml BF₃-Etherat [18] ergeben unter schwacher Gasentwicklung jeweils ein Reaktionsgemisch, in dem dünnschichtchromatographisch IIIb nicht nachgewiesen werden kann.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin danken wir für finanzielle Unterstützung. Herrn cand. chem. J. Dutschke sei für seine Mitarbeit im Rahmen des organisch-chemischen Praktikums gedankt.

Literatur

- 1 C. Bak und K. Praefcke, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 372.
- 2 K. Beelitz, K. Praefcke und S. Gronowitz, J. Organometal. Chem., 194 (1980) 167.
- 3 M. Bock, G. Heppke, B. Kohne und K. Praefcke, Springer Series in Chemical Physics, im Druck.
- 4 z.B.: A.K. Bose und P. Yates, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 4703, und dort zit. Literatur.
- 5 W. Hampel und J. Friedrich, Z. Chem., 10 (1970) 343.
- 6 A. Schönberg, K. Praefcke und J. Kohtz, Chem. Ber., 99 (1966) 3076.
- 7 T. Ibata, K. Ueda und M. Takebayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 46 (1973) 2897.
- 8 W. Hampel, J. Prakt. Chem., 311 (1969) 78.
- 9 R. Lesser und A. Schoeller, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 47 (1914) 2292.
- 10 G. Komppa und G. Nyman, J. Prakt. Chem., 139 (1934) 229.
- 11 J.-M. Talbot, J.-L. Piette und M. Renson, Bull. Soc. Chim. France, (1976) 294.
- 12 B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall, Aliphatische Diazoverbindungen in E. Müller (Hrsg.), Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4. Auflage, Band X/4, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1968, (a) S. 589; (b) S. 701 ff.
- 13 J.-L. Piette, P. Thibaut, und M. Renson, Tetrahedron, 34 (1978) 655.
- 14 M. Regitz und F. Menz, Chem. Ber., 101 (1968) 2622.
- 15 J.-L. Piette und M. Renson, Bull. Soc. Chim. Belges, 80 (1971) 669.
- 16 Cl. Feugeas, Bull. Soc. Chim. France, (1963) 2568.
- 17 C. Grundmann, Liebigs Ann. Chem., 536 (1938) 29.
- 18 A. Schönberg, K. Praefcke und J. Kohtz, Chem. Ber., 99 (1966) 2433.
- 19 K.J. Irgolic, The Organic Chemistry of Tellurium, Gordon and Breach Science Publishers, New York - London - Paris, 1974, S. 143 ff.
- 20 W. Lohner und K. Praefcke, Chem. Z., 103 (1979) 265.
- 21 A. Foffani, C. Pecile und S. Ghersetti, Tetrahedron, 11 (1960) 285.
- 22 M. Regitz, Diazoalkane, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977, S. 26.
- 23 z.B.: H.C.E. McFarlane und W. McFarlane, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 2416.
- 24 G. Grandolini, A. Ricci, N.P. Buu Hoï und F. Périn, J. Heterocycl. Chem., 5 (1968) 133.