

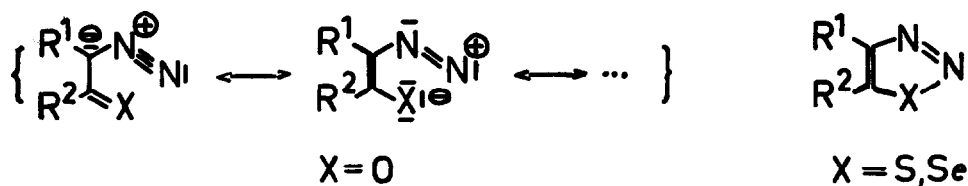
PHOTOCHEMISCHE BILDUNG VON SELENOKETENEN

Herbert Meier und Irmgard Menzel

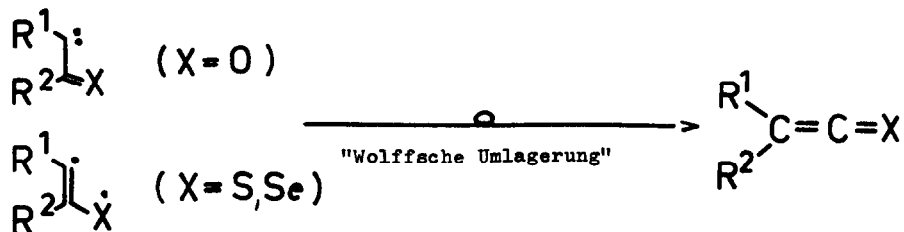
Chemisches Institut der Universität, D-74 Tübingen, Germany

(Received in Germany 29 November 1971; received in UK for publication 31 December 1971)

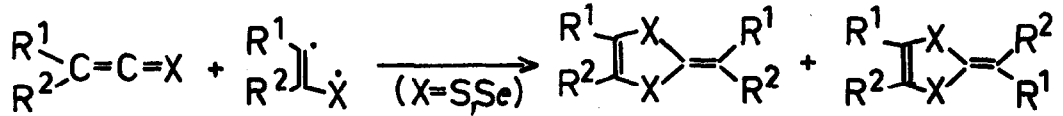
Die thermische oder photolytische Fragmentierung von α -Diazoketonen ist eine bewährte Methode zur Darstellung von Ketenen¹. α -Diazothioketone und die analogen Seleno-Verbindungen lassen sich in der den α -Diazoketonen entsprechenden offenkettigen Struktur nicht gewinnen, sondern liegen als Fünfring-Heterocyclen mit weitgehender π -Elektronen-Delokalisierung vor:



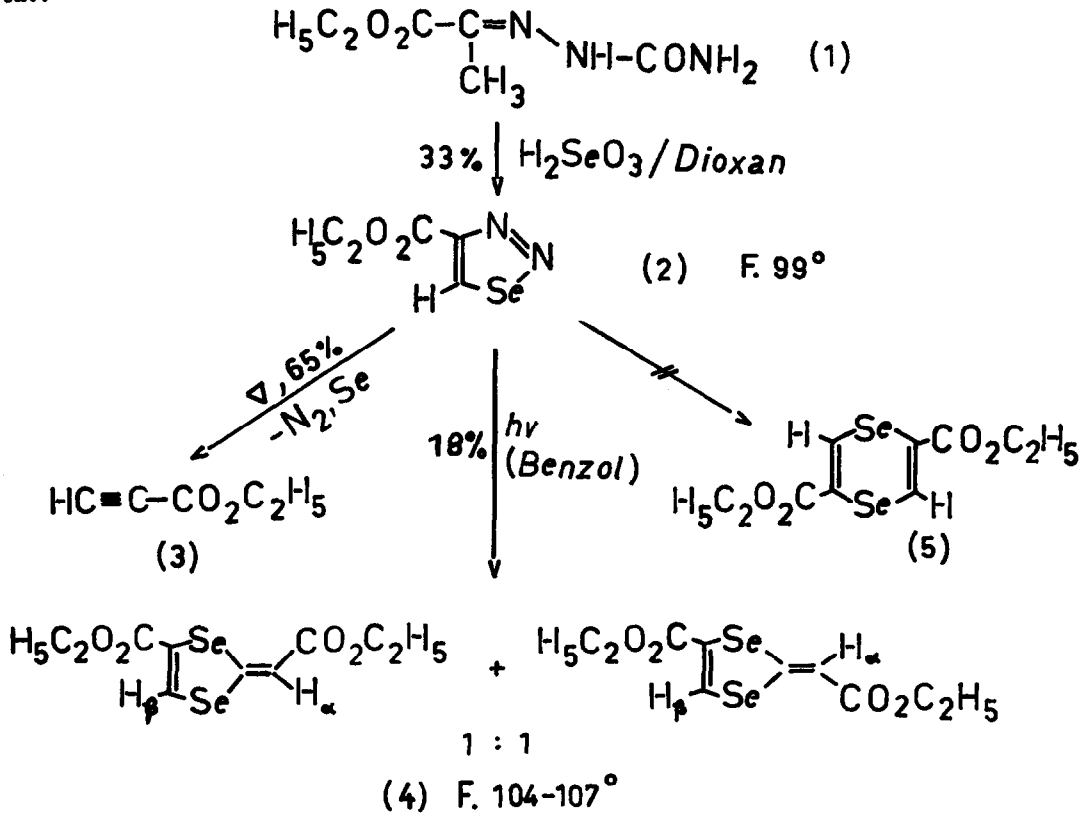
Dennoch können auch diese beiden Verbindungsklassen leicht thermisch oder photochemisch fragmentiert werden²⁻⁷. Während bei $X = O$ die einleitende Stickstoff-Eliminierung zu Ketocarbenen führt¹, läßt sich bei $X = S, Se$ zumindest für die Photolyse ein radikalischer Mechanismus beweisen³. Ungeachtet dieses Unterschieds und der steigenden Tendenz zur Abspaltung des Heteroatoms X beim Übergang von Sauerstoff zu Schwefel und Selen erhält man als Stabilisierungsmöglichkeit des durch die N_2 -Eliminierung entstehenden Fragments die Wanderung des Restes R^2 unter Bildung eines Ketens bzw. Heteroketens:



Im Gegensatz zu den Ketenen, die bei der Wolffschen Umlagerung in aprotischen Lösungsmitteln direkt isoliert werden können, reagieren die instabileren Thioketen- und Selenoketen-Zwischenstufen in einer Dimerisierung mit den vorhandenen nicht umgelagerten 1,3-Diradikalen:



Diese Reaktion ist für die aus 1,2,3-Thiadiazolen photochemisch gebildeten Thioketene bekannt^{3,4}. Bei thermischer Reaktionsführung konnte sie kürzlich für $R^1 = R^2 = C_6H_5$ gezeigt werden^{6,9}. Bei dem aus dem Semicarbazon des Brenztraubensäure-äthylesters (1) gewonnenen 4-Äthoxycarbonyl-1,2,3-selenadiazol (2) gelingt sie photochemisch, während thermisch unter Stickstoff- und Selen-Abspaltung der Acetylen-carbonsäure-äthylester (3) entsteht:

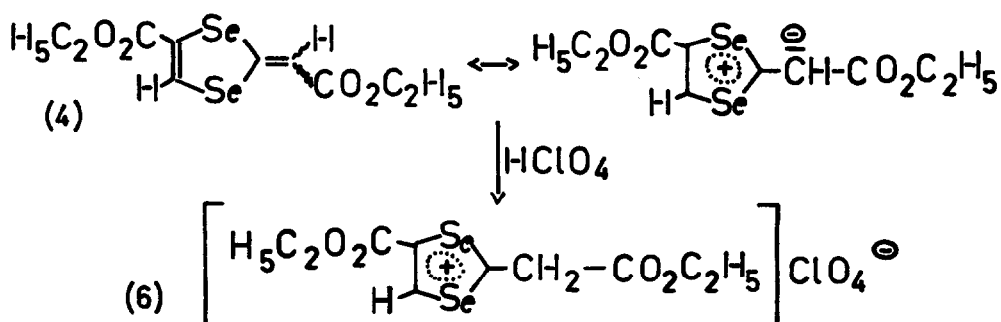


1,4-Diselenine (5) konnten im Gegensatz zu dem Verhalten der Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole ⁶ hier weder thermisch noch photochemisch erhalten werden. Das 2-(Äthoxycarbonyl-methylen)-4-äthoxycarbonyl-1,3-diselenol (4) fällt als 1/1-Gemisch von cis- und trans-Isomeren an, was der Bildungswahrscheinlichkeit entspricht, möglicherweise aber auch auf ein photochemisches cis-trans-Isomerengleichgewicht zurückgeht.

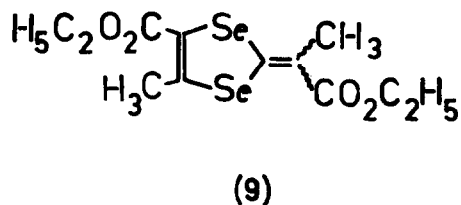
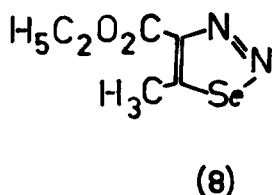
H-NMR-Absorptionen von 4 in CCl₄:

	CH ₃	CH ₂	H _α (cis)	H _α (trans)	H _β (cis)	H _β (trans)
τ-Werte	~ 8,7	~ 5,8	3,45	3,40	1,65	1,55

Wie bei dem 4 entsprechenden 1,3-Dithiol ⁹ koppeln die beiden olefinischen Protonen nur in der trans-Konfiguration - nicht in der cis-Stellung. Der Betrag dieser 1,4-long-range-Kopplung ist 1,5 Hz. 4 ist in Analogie zu den entsprechenden 1,3-Dithiolen ^{3,4,9} eine basische Verbindung und löst sich in 40 %iger Perchlorsäure. Das Perchlorat 6 zersetzt sich jedoch schon im Laufe der Kernresonanzmessung.



Bei der Behandlung des Semicarbazons des 2-Oxobuttersäure-äthylesters (7) mit Selen-dioxid erhält man - analog zu 1 \rightarrow 2 - in 17 %iger Ausbeute das 4-Äthoxycarbonyl-5-methyl-1,2,3-selenadiazol (8). Bei der Thermolyse entsteht daraus der Propin-1-carbonsäure-äthylester. Die Photolyse ergibt neben zwei Verbindungen der Summenformel C₁₂H₁₆O₄Se₃ in 12 % Ausbeute das 2-(Äthoxycarbonyl-äthyliden)-4-äthoxycarbonyl-5-methyl-1,3-diselenol (9), das ebenfalls als cis-trans-Isomerengemisch vorliegt.



Die zur Bildung der beiden 1,3-Diselenole (4) und (9) vorausgesetzten Selenoketen-Stufen beanspruchen theoretisches Interesse durch das Auftreten einer "echten" CSe-Doppelbindung, wogegen in den bekannten Selenophenen oder in den 1,2,3-Selenadiazolen - infolge der π -Elektronendelokalisation dieser Fünfring-Heteroaromaten - die CSe-Bindungen lediglich einen gewissen Doppelbindungsanteil besitzen.

Danksagung: Für die großzügige Unterstützung unserer Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. Eu. Müller, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk.

Literatur:

- 1 Houben-Weyl-Müller VII/4, S.87 ff. (1968).
- 2 H. Staudinger u. J. Siegwart, Chem. Ber. 49, 1918 (1916).
- 3 W. Kirmse u. L. Horner, Liebigs Ann. Chem. 614, 4 (1958).
- 4 K.-P. Zeller, H. Meier u. Eu. Müller, Tetrahedron Letters 1971, 537.
- 5 I. Lalezari, A. Shafiee u. M. Yalpani, Angew. Chem. 82, 484 (1970).
- 6 H. Meier u. E. Voigt, Tetrahedron 1971, im Druck.
- 7 H. Meier u. I. Menzel, Chem. Commun. 1971, 1059.
- 8 P. Krauss, K.-P. Zeller, H. Meier u. Eu. Müller, Tetrahedron 1971, im Druck.
- 9 Dissertation K.-P. Zeller, Tübingen, in Vorbereitung.