

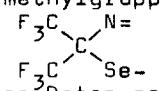
NEUE SELENREAGENZIEN FÜR HETEROCYCLEN-SYNTHESEN
 SYNTHESE UND REAKTIONSVERHALTEN VON Δ^3 -1,2,4-DISELENAZOLINEN

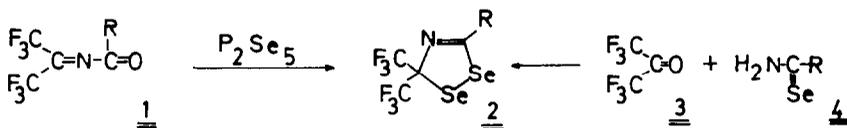
Klaus Burger und Ralph Ottlinger

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching bei München, Germany

(Received in Germany 4 January 1978; received in UK for publication 24 January 1978)

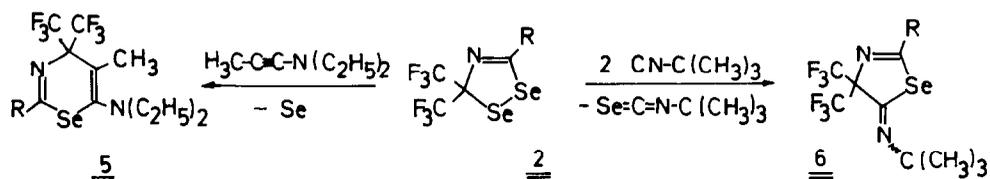
Selenverbindungen gewinnen zunehmend als Reagenzien für die Synthesechemie an Bedeutung ^{1,2}). Wir berichten nachstehend über neue Möglichkeiten der Verwendung von Selenheterocyclen als potentielle Hetero-1,3-diene für den Aufbau von Heterocyclen der Ringgröße 5 und 6.

Die farblosen N-(Perfluorisopropyliden)carbonsäureamide ³⁻⁵) liefern beim Erhitzen mit Phosphorpentaselenid rot gefärbte Flüssigkeiten bzw. rot-orange bis rote Feststoffe. Die Massenspektren dokumentieren aufgrund des Intensitätsverteilungsmusters des Moleküliions die Präsenz zweier Selenatome. Sie zeigen ferner das durch den Zerfall $[M - 2\text{Se}]^+$ hervorgehende Nitril-ylid Ion als Basispeak; dies legt einen vicinalen Einbau der Selenatome nahe. Die IR-Spektren belegen das Vorhandensein einer C=N-Doppelbindung; die Absorptionslage ist — wie ein Vergleich mit den für cyclische Imidsäureester ⁶) und Imidsäurethioester ⁷) gemessenen $\nu\text{C=N}$ -Werten lehrt — mit einer cyclischen Imidsäureselenoester-Struktur vereinbar. Das in den ¹⁹F-NMR-Spektren (siehe Tabelle) für das magnetisch äquivalente Trifluormethylgruppen-Paar registrierte Singulett liegt in dem für das Strukturelement  charakteristischen Bereich ⁸). Die Summe der aus den spektroskopischen Daten gewonnenen Informationen steht somit im Einklang mit einer Δ^3 -1,2,4-Diselenazolin-Struktur 2.



Mit der Umsetzung von Hexafluoraceton 3 mit N,N-disubstituierten Selenharnstoffen bzw. Selenamiden 4 in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid/Pyridin fanden wir einen zweiten einfachen Zugang zu dem unseres Wissens noch nicht beschriebenen Δ^3 -1.2.4-Diselenazolin-System 2.

Die Verbindungen 2 stellen einerseits eine neue, bequem handhabbare Quelle zur Erzeugung von Nitril-yliden ⁹⁾ dar — die mäßigen Ausbeuten der Reaktion 1 \rightarrow 2 sind durch eine thermisch ausgelöste [3+2]-Cycloreversion und nachfolgende Dimerisierung ¹⁰⁾ der dabei gebildeten Nitril-ylide verursacht — andererseits stellt die Umsetzung von 2 mit Mehrfachbindungssystemen, z.B. Inaminen, oder mit "Einserkomponenten", z.B. Isonitrilen, einen neuen einfachen Syntheseweg für Selenheterocyclen dar.



Während die Umsetzung von 2a mit einem Äquivalent 1-Diäthylamino-1-propin unter Selenabscheidung bei 50 - 70 °C glatt verläuft, ist für die Erzielung optimaler Ausbeuten im Falle der Umsetzung von 2 mit Isonitrilen ein zweites Äquivalent Isonitril notwendig, das unter Bildung von Selenoisocyanat verbraucht wird ¹¹⁾. Die Einbaurichtung des Inamins in den Sechsering 5 kann zweifelsfrei anhand der beobachteten ⁵J_{HF}-Kopplung von 1.5 [Hz] abgeleitet werden ¹²⁾. Beide Reaktionen 2 \rightarrow 5 und 2 \rightarrow 6 stellen einen zusätzlichen Strukturbeweis für 2 dar.

Über mechanistische Aspekte sowie über weitere Synthesen nach diesem allgemeinen Aufbauprinzip für Heterocyclen berichten wir an anderer Stelle.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. R.O. ist dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Doktoranden-Stipendiums zu großem Dank verpflichtet.

Tabelle. Dargestellte Verbindungen 2, 3 und 6

Nr.	R	Ausb. (%)	Schmp. °C bzw. Sdp. °C/torr	IR* [cm ⁻¹]	Summenformel (Mol.-Masse)	¹⁹ F-NMR-Daten** (δ-Werte ppm, J Hz)
2a	(CH ₃) ₂ N	32	57°C/0.1	1615 (breit) a)	C ₆ H ₆ F ₆ N ₂ Se ₂ (378.0)	- 6.3 (s) 6F
2b	C ₆ H ₅	18	72-73°C/0.1	1625 b)	C ₁₀ H ₅ F ₆ NSe ₂ (411.1)	- 7.2 (s) 6F
2c	p-CH ₃ C ₆ H ₄	21	75°C	1623, 1606 b)	C ₁₁ H ₇ F ₆ NSe ₂ (425.1)	- 7.3 (s) 6F
2d	p-ClC ₆ H ₄	19	61°C	1615, 1587 b)	C ₁₀ H ₄ ClF ₆ NSe ₂ (445.5)	- 7.3 (s) 6F
3	(CH ₃) ₂ N	78	39°C	1628, 1607 b)	C ₁₃ H ₁₉ F ₆ N ₃ Se (410.3)	- 7.3 (q, 1.5) 6F
6a	(CH ₃) ₂ N	83	74.5°C	1675, 1613 b)	C ₁₁ H ₁₅ F ₆ N ₃ Se (382.2)	- 6.4 (s) 6F
6b	C ₆ H ₅	89	89.5°C	1680, 1612 b)	C ₁₅ H ₁₄ F ₆ N ₂ Se (415.2)	- 7.7 (s) 6F
6c	p-ClC ₆ H ₄	94	59.5°C	1694, 1680 1612, 1596 b)	C ₁₅ H ₁₃ ClF ₆ N ₂ Se (449.7)	- 7.7 (s) 6F

*)

IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Gerät 257 als Film a) bzw. in CCl₄ b) aufgenommen.**) ¹⁹F-NMR-Spektren mit einem Jeol-Gerät C60 HL in CCl₄ (Trifluoressigsäure als äußerer Standard) aufgenommen.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) D.L. Klayman und W.H.H. Günther, *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology*, Wiley Interscience, 1973 und dort zitierte Lit.
- 2) D.H. Reid, *Specialist Periodical Reports, Organic Compounds of Sulphur, Selenium, and Tellurium*, The Chemical Society, Band 1-3 und dort zitierte Lit.
- 3) W.J. Middleton und C.G. Krespan, *J. Org. Chem.* 30, 1398 (1965).
- 4) Yu.V. Zeifman, N.P. Gambaryan und I.L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1965, 2046 [C.A. 64, 6554 f (1966)].
- 5) W. Steglich, K. Burger, M. Dürr und E. Burgis, *Chem. Ber.* 107, 1488 (1974).
- 6) K. Burger und K. Einhellig, *Chem. Ber.* 106, 3421 (1973).
- 7) K. Burger, R. Ottlinger und J. Albanbauer, *Chem. Ber.* 110, 2114 (1977).
- 8) K. Burger und R. Ottlinger, *Synthesis im Druck sowie unveröffentl. Ergebnisse.*
- 9) K. Burger, K. Einhellig, W.-D. Roth und E. Daltrozzo, *Chem. Ber.* 110, 605 (1977) sowie frühere Arbeiten dieser Reihe.
- 10) K. Burger, K. Einhellig, G. Süß und A. Gieren, *Angew. Chem.* 85, 169 (1973); *Angew. Chem., internat. Edit.* 12, 156 (1973).
- 11) K.J. Irgolic und M.V. Kudchadker in *Selenium*, Editor: R.A. Zingaro und C.W. Cooper, Van Nostrand Reinhold Company, 1974, S. 421-422 und dort zitierte Lit.
- 12) $^1\text{H-NMR-Spektrum (CCl}_4\text{)}$: $\delta = 1.05$ (t, 7.2) 6H, 2.16 (h, 1.5) 3H, 2.75 (q, 7.2) 4H und 3.09 ppm (s) 6H.