

wurden mit 2.1 g *Methyljodid* (9×1.7 mMol) und 0.82 g frisch geglühtem Kaliumcarbonat (3.5×1.7 mMol) versetzt und 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht¹⁾. Nach Filtration, Eindampfen i. Vak. und Aufnehmen in Äther wurde erschöpfend mit 2n NaOH extrahiert. Der Ätherrückstand ergab nach Umlkristallisation aus Äthanol *Xanthohumoldimethyläther* als orangegelbe Nadeln (0.37 g, 57% d. Th.) vom Schmp. 134° mit den Eigenschaften von VII d. Der Misch-Schmp. mit synthet. VII d lag bei 133–134°. M. VERZELE und Mitarb.⁴⁾ gaben für das aus Xanthohumol-Dinatriumsalz und *Methyljodid* erhaltene „*Dimethoxyxanthohumol*“ Schmp. 126–127° an.

—————
MARCELLO DE MOURA CAMPOS und
NICOLO PETRAGNANI

Nachbargruppenbeteiligung bei Additionsreaktionen, IV¹⁾

**Darstellung von α,α -disubstituierten δ -Arylselenenyl-
und δ -Aryltelluro- γ -valerolactonen**

Aus dem Departamento de Química da Escola Politécnica der Universität
São Paulo, Brasilien

(Eingegangen am 14. September 1959)

Arylselenenylbromide reagieren mit α,α -disubstituierten Allylessigsäuren unter Bildung von α,α -disubstituierten δ -Arylselenenyl- γ -valerolactonen. Mit β -Naphthyl-tellurtrichlorid werden die entsprechenden δ -[β -Naphthyl-dichlortelluro]- γ -valerolactone erhalten.

Vor kurzem ist gezeigt worden, daß Arylselenenylhalogenide sich an Doppelbindungen anlagern, und zwar in der Weise, daß der elektrophile $\text{Ar}-\text{Se}^\oplus$ -Rest an das Kohlenstoffatom mit der größten Elektronendichte herantritt²⁾.

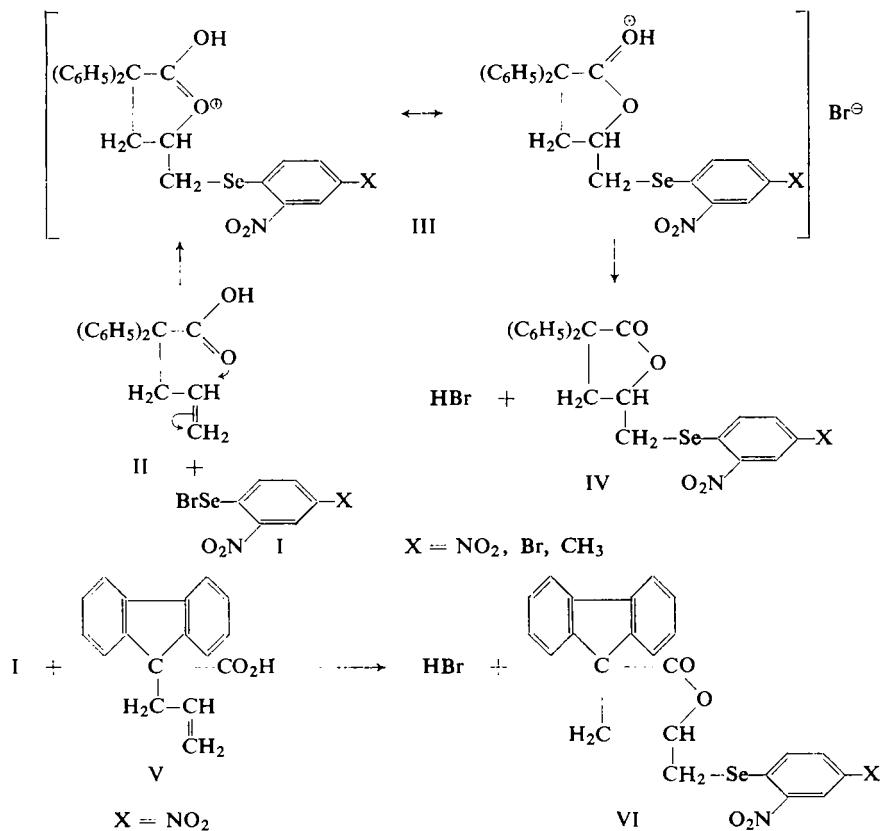
Läßt man in 4-Stellung substituierte 2-Nitro-phenylselenenylbromide (I) mit Allyl-diphenyl-essigsäure (II) und mit Allyl-*o,o'*-biphenylen-essigsäure (V) (= 9-Allyl-fluoren-carbonsäure-(9)) reagieren, in denen die γ,δ -ständige Doppelbindung durch die Carboxylgruppe aktiviert ist³⁾ (vgl. II), so erhält man unter Abspaltung von Bromwasserstoff α,α -Diphenyl- δ -arylselenenyl- γ -valerolactone (IV) bzw. α,α -[*o,o'*-Biphenylen]- δ -arylselenenyl- γ -valerolactone (VI). Die beiden Säuren (II und V) rea-

¹⁾ III. Mitteil.: Tese para Concurso da Cadeira Química Orgânica, Escola Politécnica da Universidade São Paulo, Brasil.

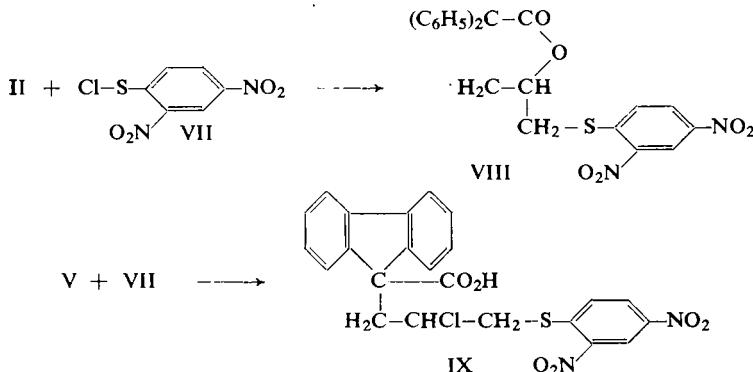
²⁾ G. HÖLZLE und W. JENNY, *Helv. chim. Acta* **41**, 593 [1958].

³⁾ R. T. ARNOLD, M. MOURA CAMPOS und K. L. LINDSAY, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 1044 [1953]; P. N. CRAIG, ebenda **74**, 130 [1952]; R. T. ARNOLD und K. L. LINDSAY, ebenda **75**, 1048 [1953]; M. MOURA CAMPOS, *An. Acad. Brasil. Ci.* **27**, 405 [1955].

gieren also mit 2-Nitro-phenylselenenylchloriden in gleicher Weise unter unmittelbarer Beteiligung der Carboxylgruppe.



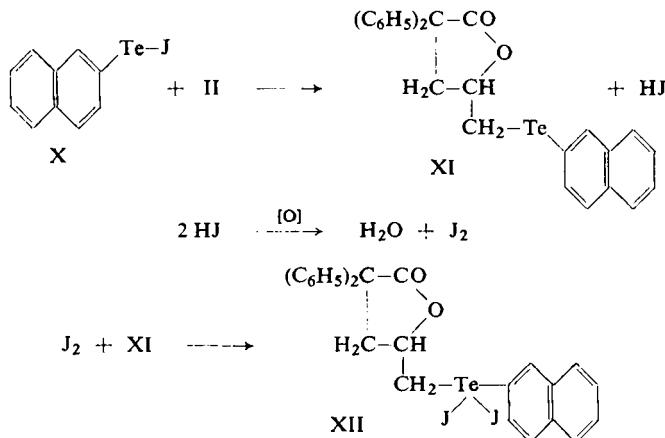
Das ist insofern überraschend, als sie sich, wie schon früher gezeigt, gegen 2,4-Dinitro-benzolsulfenylchlorid (VII) verschieden verhalten⁴⁾. Mit dieser Substanz liefert



⁴⁾ M. MOURA CAMPOS, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4480 [1954].

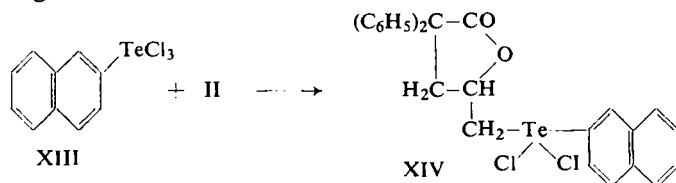
nur die Allyl-diphenyl-essigsäure (II) ein Lacton (VIII), V dagegen die α,α -[ρ,ρ' -Biphenylen]- γ -chlor- δ -[2,4-dinitro-phenylmercapto]-valeriansäure (IX), das normale Anlagerungsprodukt vom Typ der bereits von KHARASCH⁵⁾ beschriebenen.

Wenn man β -Naphthyl-tellurenyljodid (X), das einzige bekannte Tellurenyljodid⁶⁾, mit II in Chloroform umsetzt, bildet sich zunächst α,α -Diphenyl- δ -[β -naphthyl-telluro]- γ -valerolacton (XI), das zum großen Teil von dem aus dem gleichzeitig anfallenden Jodwasserstoff gebildeten Jod in das entsprechende Dijodid (XII) übergeführt wird.



Die gleichen Verbindungen XI und XII erhält man auch aus β -Naphthyl-tellur-trichlorid⁷⁾ (XIII) und II, wobei zunächst das α,α -Diphenyl- δ -[β -naphthyl-dichlor-telluro]- γ -valerolacton (XIV) entsteht, ein weiterer Vertreter der von uns bereits beschriebenen Dichlortelluro-lactone⁸⁾.

Mit Natriumsulfid liefert es das Tellurid XI, das mit Jod in das entsprechende Dijodid XII übergeht.



5) N. KHARASCH, H. L. WEHRMEISTER und H. TIGERMAN, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1612 [1947]; N. KHARASCH und C. M. BEUSS, ebenda **71**, 2724 [1949]; N. KHARASCH, ebenda **74**, 3427 [1952].

6) G. VICENTINI, E. GIESBRECHT und L. R. M. PITOMBO, Chem. Ber. **92**, 40 [1959].

7) H. RHEINBOLDT und G. VICENTINI, Chem. Ber. **89**, 624 [1956].

8) M. MOURA CAMPOS und N. PETRAGNANI, Tetrahedron Letters **6**, 11 [1959].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

α,α-Diphenyl-δ-[2,4-dinitro-phenylselenenyl]-γ-valerolacton (IV: X = NO₂): 0.32 g (1 mMol) 2,4-Dinitro-phenylselenenylbromid (I) und 0.25 g (1 mMol) *Allyl-diphenyl-essigsäure* (II) wurden in 20 ccm Eisessig 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde auf $\frac{1}{3}$ des Volumens eingedampft, der beim Abkühlen gebildete gelbe Niederschlag abfiltriert und auf Ton abgepreßt. 0.36 g gelbe Nadeln (75 % d. Th.) vom Schmp. 223 – 227°, aus Eisessig Schmp. 225 – 227°.

Die weiteren, in der Tabelle aufgeführten Verbindungen wurden in gleicher Weise aus den entsprechenden Arylselenenylbromiden und den geeigneten Säuren hergestellt. Sie kristallisierten alle in gelben Nadeln.

α,α-Disubstituierte δ-Arylselenenyl-γ-valerolactone

Substanz	Ausb. % d. Th.	Schmp.	Summenformel	Mol.- Gew.	Se-Gehalt ber.	Se-Gehalt gef.
IV: X = NO ₂	75	225 – 227° ^{b)}	C ₂₃ H ₁₈ N ₂ O ₆ Se	497.3	15.87	16.10
IV: X = Cl	92 ^{a)}	117 – 121° ^{c)}	C ₂₃ H ₁₈ ClNO ₄ Se	486.8	16.22	16.22
IV: X = CH ₃	73	107 – 109° ^{d)}	C ₂₄ H ₂₁ NO ₄ Se	466.4	16.93	17.26
VI: X = NO ₂	88	222 – 224° ^{b)}	C ₂₃ H ₁₆ N ₂ O ₆ Se	495.3	15.94	16.19

a) Aus der eingeengten Lösung in Eisessig mit Wasser ausgefällt; b) aus Eisessig; c) aus Benzol/Petroläther (Sdp. 50 – 70°); d) aus Alkohol.

α,α-Diphenyl-δ-[β-naphthyl-dijodtelluro]-γ-valerolacton (XII): a) 0.76 g (2 mMol) *β-Naphthyl-tellurenyljodid* (X) und 0.50 g (2 mMol) II wurden in 40 ccm Chloroform 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindunstenlassen bei Raumtemperatur und Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff verblieben 0.66 g einer rötlichen Substanz; weitere 0.28 g der gleichen Substanz wurden aus der Waschflüssigkeit durch Zugabe von Jod im gleichen Lösungsmittel bis zum Bestehenbleiben der braunen Farbe erhalten. Gesamtausbeute 0.94 g (61 % d. Th.).

Aus Benzol oder Chloroform und Petroläther (Sdp. 50 – 70°) rote Kristalle, Schmp. 174 bis 176°.



Eine gleichzeitig anfallende gelbe mikrokristalline Modifikation, Schmp. 165 – 167° (Zers.), kann auf Grund ihrer größeren Löslichkeit in Benzol abgetrennt werden.

b) 0.72 g (2 mMol) *β-Naphthyl-tellurtrichlorid* (XIII) und 0.50 g (0.2 mMol) II wurden in 40 ccm Chloroform gelöst. Die anfangs gelbe Lösung entfärbte sich innerhalb weniger Minuten unter Chlorwasserstoffentwicklung. Nach Zusatz von 50 ccm Alkohol wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt; nach Abkühlen wurden die farblosen Kristalle abfiltriert und auf Ton abgepreßt. 0.85 g (73 % d. Th.) aus Benzol/Methanol, Schmp. 163 – 165°.



0.8 g des so erhaltenen Dichlorids, 5 g Natriumsulfid (Na₂S + 9 H₂O) und 5 ccm Wasser wurden unter starkem Schütteln zunächst vorsichtig auf 80° und nach Erweichen des Dichlorids 5 Min. auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, wobei das Reaktionsprodukt fest wurde. Es wurde mit Tetrachlorkohlenstoff ausgetragen, vom unveränderten Dichlorid (0.20 g) abfiltriert und aus der Tetrachlorkohlenstofflösung das orangefarbene *α,α-Diphenyl-δ-[β-naphthyl-dijodtelluro]-γ-valerolacton* in der oben beschriebenen Weise ausgefällt und umkristallisiert. 0.7 g (89 % d. Th. unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Dichlorids). Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt 174 bis 176°.