

Über die Bildung von Benzocycloalkeninen aus polycyclischen 1,2,3-Selenadiazolen

Herbert Meier*, Marianne Layer, Walburga Combrink und Susanne Schniepp

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle 18

Eingegangen am 23. September 1975

Aus den Semicarbazonen **2**, **4** erhält man mit Selendioxid die 1,2,3-Selenadiazole **3**, **5**. In von der Ringgröße abhängigen Anteilen werden als Thermolyseprodukte von **3**, **5** die Benzocycloalkenine **6**, die Selenophene **7** und die 1,4-Diselenine **8** gefunden. Die thermische Fragmentierung eignet sich gut zur *in situ*-Darstellung von 7,8,9,10-Tetrahydro-5,6-didehydrobenzocycloocten (**6a**) und 6,7-Dihydro-8,9-didehydro-5*H*-benzocyclohepten (**6b**), zweier hochgespannter Cycloalkine.

On the Formation of Benzocycloalkenyne from Polycyclic 1,2,3-Selenadiazoles

The semicarbazones **2**, **4** react with selenium dioxide to give the 1,2,3-selenadiazoles **3**, **5**. Dependent on the ring size, thermolysis of **3**, **5** leads to benzocycloalkenyne **6**, selenophenes **7**, and 1,4-diselenines **8**. The thermal fragmentation is very suitable for the *in situ* formation of 7,8,9,10-tetrahydro-5,6-didehydrobenzocyclooctene (**6a**) and 6,7-dihydro-8,9-didehydro-5*H*-benzocycloheptene (**6b**), two highly strained cycloalkynes.

Die thermische oder alkalische Spaltung von Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazolen hat sich als Methode zur Darstellung von Cycloalkinen bewährt^{1–3)}. Während sich Cyclooctin in reiner Form isolieren läßt, können die niedrigeren Homologen Cycloheptin und Cyclohexin nur mit Abfangreaktionen nachgewiesen werden. Durch Anellierung von Benzolringen erhöht sich die Spannung der Cycloalkine, und ihre thermodynamische Stabilität sollte demgemäß weiter abnehmen. Zur Untersuchung dieser Systeme wurden polycyclische 1,2,3-Selenadiazole hergestellt und thermisch gespalten.

Synthesen der 1,2,3-Selenadiazole

Die Ketone **1a**, **b**^{4–6)} und das käufliche α -Tetralon (**1c**) werden über ihre Semicarbazone **2a–c** in die 1,2,3-Selenadiazole **3a–c** übergeführt. Aus dem Semicarbazon **4c** des β -Tetralons entsteht regioselektiv 4,5-Dihydronaphtho[2,1-*d*]-1,2,3-selenadiazol (**5c**). Die angulare Anellierung geht auf die höhere Reaktivität der benzyllischen Wasserstoffe und die Bildung eines vollständig konjugierten Systems zurück.

¹⁾ H. Meier und I. Menzel, Chem. Commun. 1971, 1059.

²⁾ H. Meier und E. Voigt, Tetrahedron 28, 187 (1972).

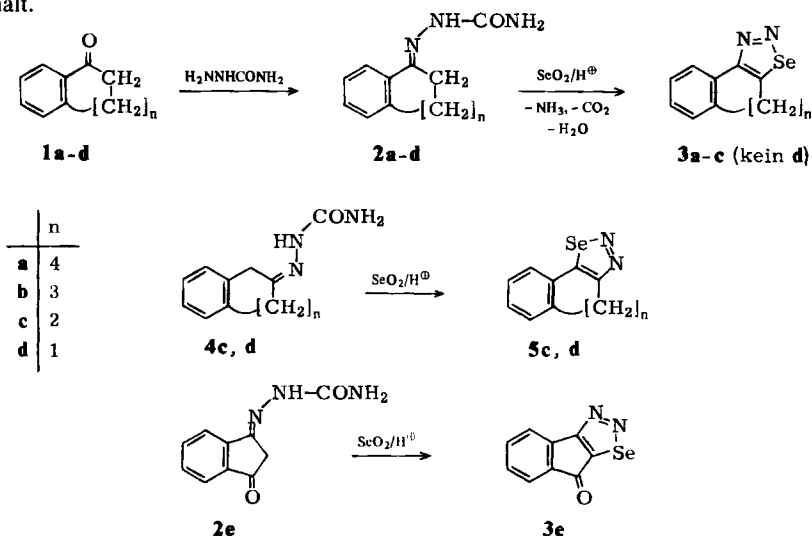
³⁾ H. Meier, Synthesis 1972, 235.

⁴⁾ R. Huisgen und W. Rapp, Chem. Ber. 85, 826 (1952).

⁵⁾ P. A. Plattner, Helv. Chim. Acta 27, 801 (1944).

⁶⁾ Zu einer alternativen Cyclisierungsmethode vgl. G. Metz, Synthesis 1972, 612; R. C. Gilmore und W. J. Horton, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1411 (1951).

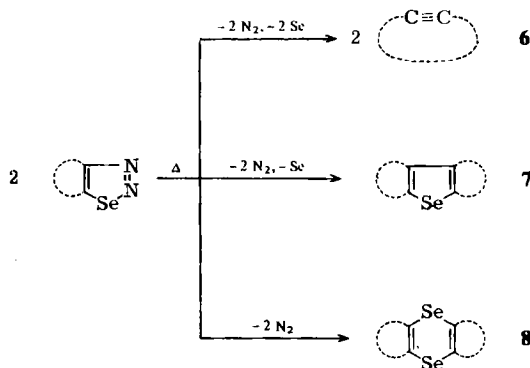
Während das Semicarbazon **4d** des β -Indanons – wie erwartet – in **5d** übergeht, beobachtet man bei der Reaktion des α -Indanon-semicarbazons (**2d**) eine zusätzliche Oxidation⁷⁾ zu **3e**, das man auch aus dem Monosemicarbazon **2e** des 1,3-Indandions erhält.



Die synthetisierten Selenadiazole **3**, **5** wurden eingehend spektroskopisch charakterisiert. Die wichtigsten Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Zuordnung der ¹³C-NMR-Signale basiert auf dem Vergleich mit den Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazolen²⁾ und auf Off-Resonanz-Messungen. Die chemischen Verschiebungen für die quartären Kohlenstoffe an den Kondensationsstellen der tricyclischen Verbindungen gehen in der Reihenfolge C- δ \leq C- γ < C- α < C- β zu tieferem Feld (Tab. 1).

Thermolysen

Bei der thermischen Fragmentierung der Selenadiazole **3** und **5** wird praktisch quantitativ Stickstoff und teilweise Selen abgespalten. Insgesamt beobachtet man folgende Prozesse:



⁷⁾ Vgl. dazu H. Meier, S. Schniepp und W. Combrink, Chem.-Ztg. **99**, 461 (1975).

Tab. 1. Charakterisierung der 1,2,3-Selenadiazole **3** und **5**

Verbin- dung	Ring- größe	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	UV (Cyclohexan) λ (nm)	lg ϵ	¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS int. Standard, δ in ppm) Aliph. H (m)	Aromat. H (m)
3a	8	83	50	308, 248, 225	2,9, 3,8, 4,05	1,8 (4H), 3,1 (2H), 2,6 (2H)	7,3 – 7,7 (4H)
3b	7	51	44	318, 249, 224	2,95, 3,85, 3,95	3,1 (2H), 2,7 (2H), 2,3 (2H)	7,1 – 8,0 (4H)
3c	6	31	33	335, 255, 211	3,2, 4,15, 4,2	3,2 (4H)	7,2 – 8,4 (4H)
5c	6	51	77	332, 287, 232	3,8, 4,0, 4,05	3,4 (2H), 3,1 (2H)	7,2 – 7,4 (4H)
5d	5	81	26	320, 285, 228	3,8, 4,1, 4,2	4,1 (2H, s)	7,2 – 7,7 (4H)
3e	5	140	13 (aus 2d) 11 (aus 2e)	360, 317, 250, 209	2,75, 3,4, 4,1, 4,25	—	7,1 – 7,8 (4H)

¹³C-NMR(CDCl₃, TMS int. Standard, δ in ppm)

quart. C-Atome

 δ γ β α

aromat. C – H

–CH₂–

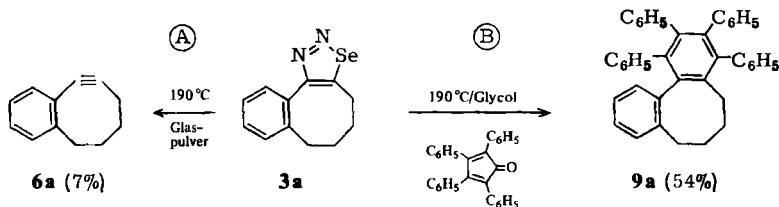
(CO 169,3)

3a**3b****3c****5c****5d****3e**

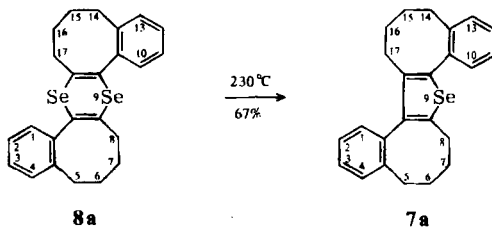
Verbindung	α	β	γ	δ	aromat. C – H	–CH ₂ –	(CO 169,3)
3a	159,5	161,9	141,9	131,1	129,8	129,4	126,0
3b	159,4	159,8	140,2	132,4	129,8	129,5	128,5
3c	155,6	157,8	133,7	129,5	128,2	128,0	127,5
5c	154,9	157,4	134,8	134,8	131,3	129,9	128,3
5d	160,0	167,2	145,1	137,0	128,6	127,8	125,8
3e	141,9	162,9	127,5	127,5	125,4	119,9	116,9

Die Produktverteilung hängt außer vom Substrat selbst von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration, Thermolysemedium) ab.

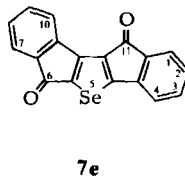
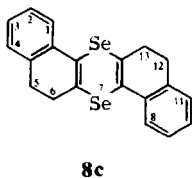
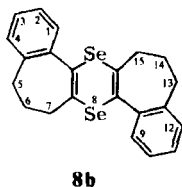
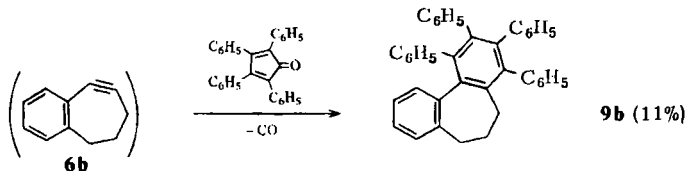
Die direkte Isolierung eines Benzocycloalkenins gelingt nur bei der Thermolyse von 4,5,6,7-Tetrahydrobenzo[3,4]cycloocta[2,1-*d*][1,2,3]selenadiazol (**3a**) auf Glaspulver. Im Hochvakuum destilliert im Lauf der Reaktion in geringer Ausbeute das leicht zersetzliche 7,8,9,10-Tetrahydro-5,6-didehydrobenzocycloocten (**6a**) ab. Wie die Dreifachbindungsschwingung bei 4.6μ und das Fehlen der für Allene charakteristischen Bande bei 5μ zeigen, spielt eine thermische Equilibrierung mit dem Allen Bicyclo[6.4.0]dodeca-2,3,8,10,12-pentaen keine Rolle. In situ entsteht **6a** mit weit besseren Ausbeuten, wie die Abfangreaktion mit Tetraphenylcyclopentadienon beweist:



Bei beiden Methoden A und B wird außerdem **8a** erhalten, bei A zusätzlich eine geringe Menge **7a** (vgl. Tab. 2). Bei höheren Temperaturen ist **7a** ein direktes Folgeprodukt von **8a**.



Die Thermolyse der Siebenringverbindung **3b** liefert kein isolierbares Cycloalkin. In situ entsteht jedoch, durch die Diels-Alder-Abfangreaktion mit Tetracyclon bewiesen, 6,7-Dihydro-8,9-didehydro-5*H*-benzocyclohepten (**6b**). Hauptprodukt der Thermolyse ist **8b**.



Bei der thermischen Fragmentierung von **3c,e** und **5c,d** konnte kein intermediäres Cycloalkin mehr nachgewiesen werden. Aus **3c** und **5c** entsteht dasselbe 1,4-Diselenin **8c**. Erhitzt man das Oxoindenoselenadiazol **3e** in Glycol auf ca. 160°C, so bildet sich unter Stickstoff- und partieller Selen-Abspaltung **7e**. Ein 1,4-Diselenin kann dabei nicht isoliert werden. Eine Zusammenstellung der Thermolyseexperimente erfolgt in Tab. 2.

Tab. 2. Thermolysen der 1,2,3-Selenadiazole **3** und **5**

	Medium	Temp. (°C)	Abfangprodukt 9		1,4-Diselenin 8		Selenophen 7	
			Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Ausb. (%)
3a	Glaspulver	190	—	— ^{a)}	208—210	37	176	3
	Glycol/ Tetracyclon	190	262	54	208—210	30	—	—
3b	Glaspulver	190	—	—	178—180	40	(Spuren)	
	Glycol/ Tetracyclon	190	278	11	178—180	38	—	—
3c	Glaspulver	150	—	—	145	53	—	—
	Glycol/ Tetracyclon	160	—	—	145	60	—	—
5c	Glaspulver	160	—	—	145	20	—	—
3e	Glycol	160	—	—	—	—	320	6

^{a)} 7 % Cycloalkin **6a**, Sdp. 52—54°C/0.02 Torr, isoliert.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

UV-Spektren: Beckman DK 2; IR-Spektren: Perkin-Elmer 221; ¹H-NMR-Spektren: Varian A-60-A und EM 360; ¹³C-NMR-Spektren: HFX-90-Gerät der Firma Bruker; Massenspektren: MS-9-Apparat der AEL. — Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die Ausgangsketone **1** sind weitgehend käuflich, **1a,b** sowie die Semicarbazone **2** und **4** wurden nach Literaturangaben⁴⁻⁶⁾ synthetisiert.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der 1,2,3-Selenadiazole **3** und **5**:* 0.01 mol aus Methanol umkristallisiertes Semicarbazon **2** bzw. **4** werden in ca. 30 ml Dioxan suspendiert. Unter kräftigem Rühren tropft man dazu eine gesättigte wäbr. Lösung von 0.04 mol Selendioxid⁸⁾. Bei Lichtausschluß färbt sich das Gemisch langsam gelb bis orangerot. Der Reaktionsablauf läßt sich bequem dünnsschichtchromatographisch mit Benzol als Laufmittel verfolgen. Gegen Ende der Reaktion erwärmt man auf 40—50°C, zieht dann das Dioxan im Rotationsverdampfer bei nicht zu heißem Wasserbad ab, versetzt den Rückstand mit 20 ml Wasser und extrahiert mehrmals mit Äther. Die über CaCl₂ getrocknete Ätherphase wird vom Solvens befreit. Zurück bleibt eine orangerote, ölige Flüssigkeit, die gelegentlich von Kristallen durchsetzt ist. Das Rohprodukt wird in Benzol aufgenommen und über 100 g Kieselgel mit Benzol als Elutionsmittel filtriert. Eine geringe Vorfraktion wird verworfen und aus dem Rest das 1,2,3-Selenadiazol

⁸⁾ Die zusätzliche Oxidation einer Methylengruppe in der Reaktion **2d** → **3e** läßt sich auch bei einem Unterschuß an Selendioxid nicht vermeiden.

in Form gelblicher ⁹⁾ Kristalle isoliert, die man durch mehrmaliges Umkristallisieren unter Lichtausschluß aus Petroläther (Sdp. 50–70°C), Äthanol oder Tetrachlorkohlenstoff praktisch farblos erhält. Am Licht tritt auch im festen Aggregatzustand häufig unmittelbar eine Verfärbung auf.

4,5,6,7-Tetrahydrobenzo[3,4]cycloocta[2,1-d]/[1,2,3]selenadiazol (3a): Reinausb. 50%, Schmp. 83°C (Petroläther 50–70°C).

$C_{12}H_{12}N_2Se$ (263.2) Ber. C 54.76 H 4.60 N 10.64 Se 30.00
Gef. C 54.43 H 4.55 N 10.78 Se 30.24

5,6-Dihydro-4H-benzo[3,4]cyclohepta[2,1-d]/[1,2,3]selenadiazol (3b): Reinausb. 44%, Schmp. 51°C (Petroläther 50–70°C).

$C_{11}H_{10}N_2Se$ (249.2) Ber. C 53.02 H 4.05 N 11.24 Se 31.69
Gef. C 53.08 H 4.02 N 11.01 Se 31.89

4,5-Dihydronaphtho[1,2-d]/[1,2,3]selenadiazol (3c): Reinausb. 33%, Schmp. 31°C (Äthanol).

$C_{10}H_8N_2Se$ (235.2) Ber. C 51.06 H 3.42 N 11.91 Se 33.61
Gef. C 50.88 H 3.39 N 12.03 Se 33.70

4,5-Dihydronaphtho[2,1-d]-1,2,3-selenadiazol (5c): Reinausb. 77%, Schmp. 51°C (Methanol).

$C_{10}H_8N_2Se$ (235.2) Ber. C 51.06 H 3.42 N 11.91 Se 33.61
Gef. C 50.66 H 3.31 N 12.07 Se 33.96

4H-Indeno[2,1-d]-1,2,3-selenadiazol (5d): Reinausb. 26%, Schmp. 81°C (Methanol).

$C_9H_6N_2Se$ (221.1) Ber. C 48.87 H 2.71 N 12.66 Se 35.76
Gef. C 48.45 H 2.61 N 12.77 Se 36.17

4-Oxo-4H-indeno[1,2-d]/[1,2,3]selenadiazol (3e): Reinausb. aus **2d**: 13.5%, aus **2e**: 11%, Schmp. 140°C.

$C_9H_4N_2OSe$ (237.1) Ber. C 45.96 H 1.71 N 11.91 O 6.71 Se 33.71
Gef. C 46.31 H 1.62 N 12.09 O 6.71 Se 33.27

A) *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Thermolyse auf Glaspulver:* 1.5 g Selenadiazol **3** bzw. **5** werden i. Hochvak. portionsweise in einer mit Argon oder Reinstickstoff gespülten Apparatur durch Auftropfen bzw. Zugabe in fester Form auf eine Glaspulverschicht zersetzt. Die Thermolysetemperaturen liegen dabei je nach Substrat zwischen 150 und 190°C (Tab. 2). Die Verbindung der Vakuumbeführung auf möglichst kurzem Weg mit einer Kühlfalle, die einen auf –20°C gekühlten Finger enthält, gestattet bei der Thermolyse von **3a** das Auffangen von ca. 60 mg (7%) 7,8,9,10-Tetrahydro-5,6-didehydrobenzocycloocten (**6a**), Sdp. ca. 52–54°C/0.02 Torr. Die leicht zersetzliche Verbindung kann durch ihre Dreifachbindungsschwingung im IR und durch die Abfangreaktion mit Tetracyclon charakterisiert werden. Der Versuch, ein ¹³C-NMR-Spektrum mit der PFT-Technik aufzunehmen, scheiterte an der Zersetzung. Die anderen Thermolyseprodukte reichern sich in der Glaspulverschicht bzw. an kälteren Zonen der Apparatur an und werden mit Benzol herausgelöst. Bei der anschließenden Säulenchromatographie an Kieselgel mit Benzol wird in den ersten Fraktionen das Selenophen **7** erhalten, dann das 1,4-Diselenin **8**.

5,6,7,8,14,15,16,17-Octahydrobisbenzocycloocta[5,6-b:5',6'-d]selenophen (7a): Reinausb. 3%, Schmp. 176°C (Petroläther 50–70°C).

$C_{24}H_{24}Se$ (391.4) Ber. C 73.65 H 6.18 Se 20.17 Gef. C 73.51 H 6.08 Se 20.41

⁹⁾ Lediglich **3e** ist rot gefärbt.

5,6,7,8,14,15,16,17-Octahydrobisbenzocycloocta[5,6-b:5',6'-e][1,4]diselenin (**8a**): Reinausb. 37%, Schmp. 208°C (Petroläther 50–70°C). — ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS int. Standard): C-sp 2 : δ = 140.9, 139.9, 138.5, 132.0, 129.8, 128.4, 128.1, 126.0 ppm; C-sp 3 : δ = 35.1, 33.1, 28.9, 25.4 ppm. — ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS int. Standard): δ = 7.0–7.3 ppm (m, arom. H), 1.2–2.8 (m, CH_2).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Se}_2$ (470.4) Ber. C 61.28 H 5.15 Se 33.57 Gef. C 61.14 H 5.16 Se 33.70

6,7,14,15-Tetrahydro-5H,13H-bisbenzocyclohepta[5,6-b:5',6'-e][1,4]diselenin (**8b**): Reinausb. 40%, Schmp. 178–180°C (Petroläther 50–70°C). — ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS int. Standard): C-sp 2 : δ = 140.1, 139.9, 139.6, 135.1, 131.0, 129.0, 127.7, 126.3 ppm; C-sp 3 : δ = 34.5, 34.1, 32.0 ppm. — ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS int. Standard): δ = 7.0–7.5 ppm (m, arom. H), 1.3–2.8 (m, CH_2).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Se}_2$ (442.4) Ber. C 59.73 H 4.56 Se 35.71 Gef. C 59.62 H 4.59 Se 35.79

5,6,12,13-Tetrahydrodinaphtho[1,2-b:1',2'-e][1,4]diselenin (**8c**): Reinausb. aus **3c** 53%, aus **5c** 20%, Schmp. 145°C (Petroläther 50–70°C). — ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS int. Standard): C-sp 2 : δ = 135.6, 135.1, 134.4, 131.3, 128.5, 127.5, 126.8, 126.1 ppm; C-sp 3 : δ = 32.8, 29.7 ppm. — ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS int. Standard): δ = 7.0–8.0 ppm (m, arom. H), 2.4–3.1 (m, CH_2).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Se}_2$ (414.3) Ber. C 57.98 H 3.89 Se 38.13 Gef. C 57.97 H 3.86 Se 38.17

B) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Thermolyse in Glycol: $0.5 \cdot 10^{-2}$ mol Selenadiazol **3** bzw. **5** werden in 25 ml Äthylenglycol unter kräftigem Rühren auf 160–190°C (vgl. Tab. 2) erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung zum Stillstand kommt. Bei den Abfangversuchen für die Benzocycloalkenine **6** arbeitet man in Gegenwart eines 4fachen Überschusses an Tetraphenylcyclopentadienon. Nach dem Abkühlen nimmt man das Reaktionsgemisch in Wasser auf und extrahiert mehrmals mit Benzol. Die Benzolphase wird bis zur Sättigung eingengt und über neutralem Al_2O_3 der Aktivitätsstufe I mit Petroläther/Benzol (7:3) chromatographiert. Dabei werden die Abfangprodukte eluiert.

1,2,3,4-Tetraphenyl-5,6,7,8-tetrahydrodibenzo[a,c]cycloocten (**9a**): Ausb. 54%, Schmp. 262°C (Benzol/Methanol 2:3).

$\text{C}_{40}\text{H}_{32}$ (512.7) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.85 H 6.14

1,2,3,4-Tetraphenyl-6,7-dihydro-5H-dibenzo[a,c]cyclohepten (**9b**): Ausb. 11%, Schmp. 278°C (Benzol/Methanol 2:3).

$\text{C}_{39}\text{H}_{30}$ (498.7) Ber. C 93.96 H 6.04 Gef. C 93.86 H 6.11

Mit reinem Benzol lassen sich anschließend das überschüssige Tetraphenylcyclopentadienon und die weiteren Fragmentierungsprodukte **7** und **8** eluieren (Aufarbeitung wie bei A, Ausbeuten siehe Tab. 2).

6,11-Dioxo-6,11-dihydrodiindeno[1,2-b:1',2'-d]selenophen (**7e**): Das nach der Chromatographie anfallende Produkt ist noch mit einem Dihydro-Derivat nicht näher untersuchter Struktur verunreinigt. Durch eine zweite Chromatographie an Kieselgel mit Benzol erhält man **7e** in reiner Form. Ausb. 6%, Schmp. 320°C (Petroläther 50–70°C).

$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_2\text{Se}$ (335.2) Ber. C 64.49 H 2.41 O 9.55 Se 23.55
Gef. C 64.21 H 2.40 O 9.61 Se 23.78

Thermolyse von **8a**: 0.5 g des 1,4-Diselenins werden, mit 10 g Glaspulver vermischt, unter Normaldruck in einer Stickstoffatmosphäre auf 230°C erhitzt. Nach Beendigung der Selenabspaltung (ca. 1 h) nimmt man das Reaktionsgut mit Benzol auf und reinigt das entstandene **7a** durch Säulenchromatographie wie bei A. Ausb. 278 mg (67%).