

Über die Bildung von Benzocycloalkenen 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

Ein 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-5H-benzocyclohepten (**6b**), zweier hochgespannter Cycloalkine.

On the Formation of Benzocycloalkenynes 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 benzocycloalkenynes **6**, selenophenes **7**, and 1,4-diselenins **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-5H-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 Ablangreaktionen 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 benzylichen Wasserstoffe und die Bildung eines vollständig konjuguierten Systems zurück.

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

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

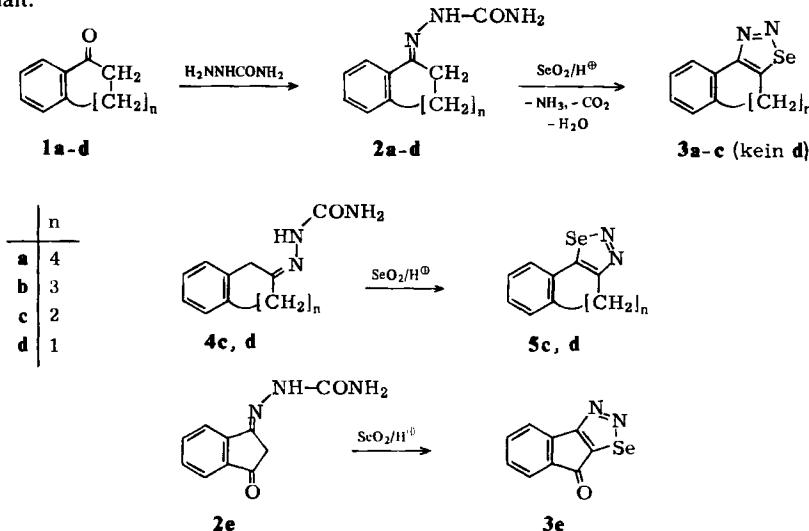
³⁾ H. Meier, Synthesis 1972, 235.

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).

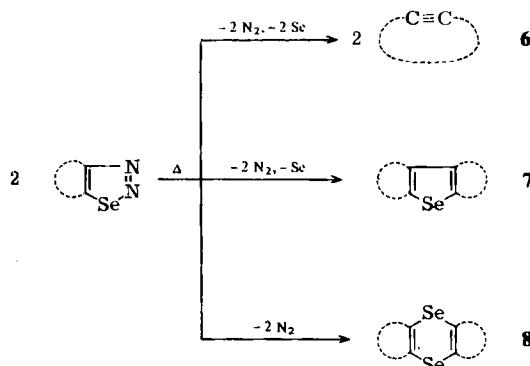
Während das Semicarbazon **4d** des β -Indanons – wie erwartet – in **5d** übergeht, beobachtet man bei der Reaktion des α -Indanon-semicarbazons (**2d**) eine zusätzliche Oxidation⁷⁾ zu **3e**, das man auch aus dem Monosemicarbazon **2e** des 1,3-Indandions erhält.



Die synthetisierten Selenadiazole **3**, **5** wurden eingehend spektroskopisch charakterisiert. Die wichtigsten Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Zuordnung der ^{13}C -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 $\text{C-}\delta \leq \text{C-}\gamma < \text{C-}\alpha < \text{C-}\beta$ 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:

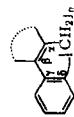


⁷⁾ Vgl. dazu H. Meier, S. Schniepp und W. Combrink, Chem.-Ztg. **99**, 461 (1975).

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

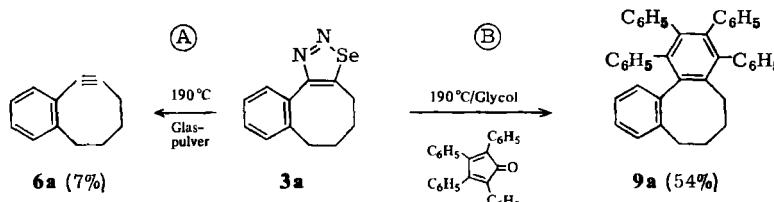
Verbin- dung	Ring- größe	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	λ (nm)	UV (Cyclohexan) lg ε	1H-NMR (CDCl ₃ , TMS int. Standard, δ in ppm)	
						Aliphat. H (m)	Aromat. H (m)
3a	8	83	50	308, 248, 225	2.9, 3.8, 4.05	1.8 (4H), 3.1 (2H), 2.6 (2H)	7.3 – 7.7 (4H)
3b	7	51	44	318, 249, 224	2.95, 3.85, 3.95	3.1 (2H), 2.7 (2H), 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	360, 317, 250, 209	2.75, 3.4, 4.1, 4.25	—	7.1 – 7.8 (4H)
			(aus 2d)				
		11	(aus 2e)				

Verbindung	13C-NMR (CDCl ₃ , TMS int. Standard, δ in ppm)						-CH ₂ -				
	x	β	γ	δ	aromat. C – H						
3a	159.5	161.9	141.9	131.1	130.1	129.4	126.0	32.4	29.5	26.5	25.8
3b	159.4	159.8	140.2	132.4	129.8	129.5	126.8	32.6	31.6	25.1	—
3c	155.6	157.8	133.7	129.5	128.2	128.0	127.5	125.0	28.3	24.1	—
5c	154.9	157.4	134.8	134.8	131.3	129.9	128.3	127.6	28.8	23.0	—
5d	160.0	167.2	145.1	137.0	128.6	127.8	125.8	124.8	30.0	—	—
3e	141.9	162.9	127.5	127.5	125.4	119.9	116.9	112.5	—	—	(CO 169.3)

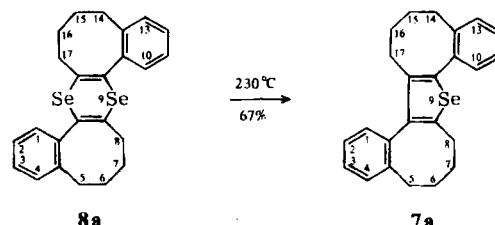


Die Produktverteilung hängt außer vom Substrat selbst von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration, Thermolysemedium) ab.

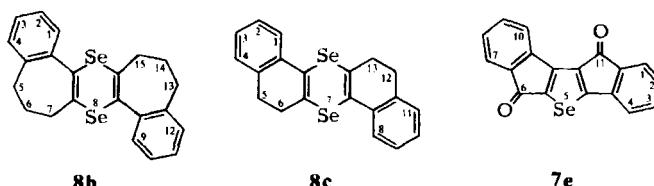
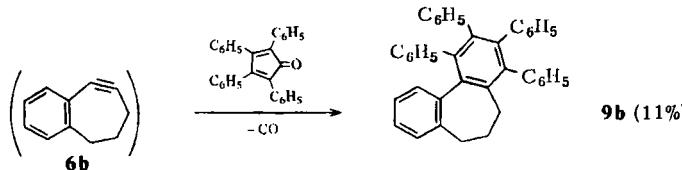
Die direkte Isolierung eines Benzocycloalkenins gelingt nur bei der Thermolyse von 4,5,6,7-Tetrahydrobenzo[3,4]cycloocta[2,1-*d*][1,2,3]selenadiazol (**3a**) auf Glaspulver. Im Hochvakuum destilliert im Lauf der Reaktion in geringer Ausbeute das leicht zersetzbare 7,8,9,10-Tetrahydro-5,6-didehydrobenzocycloocten (**6a**) ab. Wie die Dreifachbindungs- schwingung 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 Afsang- reaktion 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-Afsangreaktion 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)	Absangprodukt 9 Schmp. (°C)	Ausb. (%)	1,4-Diselenin 8 Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Selenophen 7 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 AEI. — Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die Ausgangsketone **1** sind weitgehend käuflich, **1a, b** sowie die Semicarbazone **2** und **4** wurden nach Literaturangaben^{4–6)} synthetisiert.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der 1,2,3-Selenadiazole **3** und **5**:* 0.01 mol aus Methanol umkristallisiertes Semicarbazone **2** bzw. **4** werden in ca. 30 ml Dioxan suspendiert. Unter kräftigem Rühren tropft man dazu eine gesättigte wäsr. Lösung von 0.04 mol Selendioxid⁸⁾. Bei Lichtausschluß färbt sich das Gemisch langsam gelb bis orangerot. Der Reaktionsablauf läßt sich bequem dünnenschichtchromatographisch 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 CaCl_2 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 Unterschluß an Selendioxid nicht vermeiden.

in Form gelblicher⁹⁾ 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 Auftröpfen bzw. Zugeben in fester Form auf eine Glaspulverschicht zersetzt. Die Thermolysetemperaturen liegen dabei je nach Substrat zwischen 150 und 190°C (Tab. 2). Die Verbindung der Vakuumabführung auf möglichst kurzem Weg mit einer Kühlstufe, 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 zersetzbare Verbindung kann durch ihre Dreifachbindungsschwingung im IR und durch die Absangreaktion 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 (CDCl₃, TMS int. Standard): C-sp²: δ = 140.9, 139.9, 138.5, 132.0, 129.8, 128.4, 128.1, 126.0 ppm; C-sp³: δ = 35.1, 33.1, 28.9, 25.4 ppm. – ^1H -NMR (CDCl₃, TMS int. Standard): δ = 7.0–7.3 ppm (m, aromat. H), 1.2–2.8 (m, CH₂).

C₂₄H₂₄Se₂ (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 (CDCl₃, TMS int. Standard): C-sp²: δ = 140.1, 139.9, 139.6, 135.1, 131.0, 129.0, 127.7, 126.3 ppm; C-sp³: δ = 34.5, 34.1, 32.0 ppm. – ^1H -NMR (CDCl₃, TMS int. Standard): δ = 7.0–7.5 ppm (m, aromat. H), 1.3–2.8 (m, CH₂).

C₂₂H₂₀Se₂ (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 (CDCl₃, TMS int. Standard): C-sp²: δ = 135.6, 135.1, 134.4, 131.3, 128.5, 127.5, 126.8, 126.1 ppm; C-sp³: δ = 32.8, 29.7 ppm. – ^1H -NMR (CDCl₃, TMS int. Standard): δ = 7.0–8.0 ppm (m, aromat. H), 2.4–3.1 (m, CH₂).

C₂₀H₁₆Se₂ (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 · 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 Afsangversuchen 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 eingeeignet und über neutralem Al₂O₃ der Aktivitätsstufe I mit Petroläther/Benzol (7:3) chromatographiert. Dabei werden die Afsangprodukte eluiert.

1,2,3,4-Tetraphenyl-5,6,7,8-tetrahydronaphtho[1,2-b:1',2'-e]/[1,4]diselenin (9a): Ausb. 54%, Schmp. 262°C (Benzol/Methanol 2:3).

C₄₀H₃₂ (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[1,2-c:1',2'-c]cyclohepten (9b): Ausb. 11%, Schmp. 278°C (Benzol/Methanol 2:3).

C₃₉H₃₀ (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 unreinigt. Durch eine zweite Chromatographie an Kieselgel mit Benzol erhält man 7e in reiner Form. Ausb. 6%, Schmp. 320°C (Petroläther 50–70°C).

C₁₈H₈O₂Se (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%).