

# EIN EINFACHER ZUGANG ZU NEUARTIGEN SELENOPYRON- BZW. SELENOPYRYLIUM-DERIVATEN AUS $\beta$ -CHLOR-PROPENYLIDEN-IMMONIUMSALZEN UND SELEN-NUCLEOPHILEN

J. LIEBSCHER und H. HARTMANN\*

Sektion Chemie der Technischen Universität Dresden, DDR-8027 Dresden, Mommsenstrasse, DDR

(Received in Germany 28 May 1976)

**Abstract**— $\beta$ -Amino-vinyl-selenoketones **9** react with aryl acetic acidchlorides **11**, N-iminoformyl-arylacetic-imidchlorides **15** or derivatives of cyano acetic acid to give unknown 6-aryl-2-selenopyrones **14**, 6-aryl-2-(N-formamidino)-selenopyrylium salts **16** or 6-aryl-2-amino-selenopyrylium salts **19**. The compounds **19** were prepared from 3-( $\beta$ -chloro-vinyl)-acrylonitriles **3** and NaHSe, too.

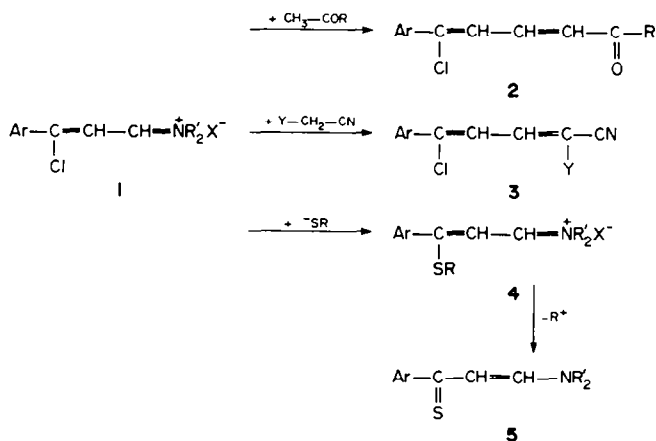
**Zusammenfassung**—Durch Reaktion von  $\beta$ -Amino-vinyl-selenokenonen **9** mit Arylessigsäurechloriden **11**, N-Iminoformyl-arylessigsäure-imidchloriden **15** oder Cyanessigsäurederivaten entstehen neuartige 6-Aryl-2-selenopyrone **14**, 6-Aryl-2-(N-formamidino)-seleno-pyryliumsalze **16** bzw. 6-Aryl-2-amino-selenopyryliumsalze **19**. Die **19** sind ausserdem aus 3-( $\beta$ -Chlor-vinyl)-acrylnitrilen **3** und NaHSe zugänglich.

In vorausgehenden Untersuchungen konnten wir zeigen, dass  $\beta$ -Chlor-propenyliden-immoniumsals **1** wegen ihrer bequemen Zugänglichkeit<sup>1</sup> sowie hohen Reaktivität gegenüber nucleophilen Verbindungen als wertvolle Ausgangskomponenten zur Gewinnung einer Vielzahl verschiedener, vorzugsweise heterocyclischer N- und S-haltiger Verbindungen<sup>2-10</sup> von präparativem Wert sind. Bemerkenswert war dabei, dass CH-acide Nucleophile, wie Ketone oder Nitrile, mit den **1** Produkte des Types **2**<sup>8</sup> oder **3**<sup>4</sup> liefern, während SR-Nucleophile zu Intermediaten des Typs **4** reagieren, die z.B. im Falle von R = H, SO<sub>3</sub>Na oder CSNR<sub>2</sub> in Enaminothioketone **5**<sup>3,5</sup> umwandelbar sind.

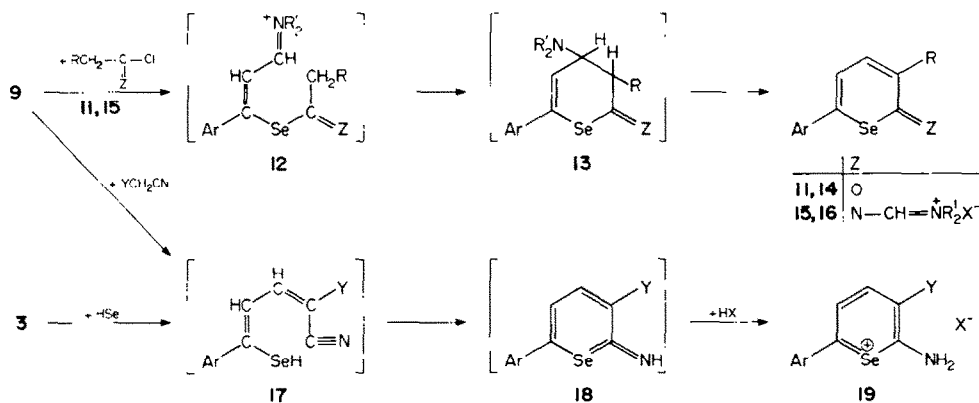
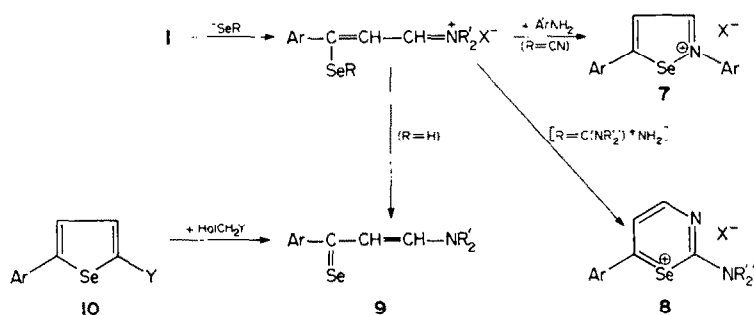
Erste Untersuchungen zur Reaktionsweise der  $\beta$ -Chlor-propenylidenimmoniumsals **1** gegenüber Selen-Nucleophilen, wie NaSeCN, Selenoharnstoffe oder NaHSe ergaben,<sup>11-13</sup> dass analog zur Reaktion entsprechender Schwefelverbindungen über Intermediate Isoselen-azoliumsals **7**, 2-Amino-1,3-selenaziniumsals **8** oder  $\beta$ -Amino-vinyl-selenoketone **9** bzw. Selenophene **10** zugänglich sind.

In Fortführung der Untersuchungen fanden wir nun

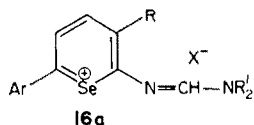
Möglichkeiten, Selenopyron- bzw. Selenopyrylium-Derivate aus den **1** bzw. ihren Folgeprodukten zu gewinnen. Ein Weg hierzu besteht in der Umsetzung der Selenoketone **9** mit Phenyllessigsäurechloriden **11**. Beim Vermischen beider Komponenten in Acetonitril und nachfolgender Basenbehandlung des Reaktionsgemisches entstehen 2-Selenopyrone der Struktur **14** (vgl. Tabelle 1, Variante A). Wahrscheinliche Zwischenprodukte dieser Reaktion sind hierbei Acylselenide **12** und die aus ihnen entstehenden Cycloaddukte **13**. Für die Bildung dieser Intermediate spricht, dass aus den Reaktionsmischungen primär uneinheitlich zusammengesetzte Produkte anfallen, die erst nach Säurezugabe (Eisessig) in die Endprodukte **14** übergehen. Erfolgt die Umsetzung der **9** mit den **11**, jedoch von vornherein in Gegenwart einer Base (Variante B), werden analoge Resultate erhalten. Entsprechend der Synthese von 2-Thiopyronen aus  $\beta$ -Amino-vinyl-thioketonen und Ketenen<sup>14</sup> kann dann aber auch ein Cycloadditionsmechanismus unter Mitwirkung von Phenylketen unter sofortiger Bildung von **13** in Erwägung gezogen werden.



Formelschema 1.



Werden anstelle der Arylessigsäurechloride **11** dagegen N-Iminoformyl-arylessigsäure-imidchloride **15**<sup>15</sup> als funktionelle Phenacylsysteme eingesetzt, erfolgt bereits ohne Anwendung von Hilfsbasen in einem Schritt die Bildung eines entsprechenden Selen-Heterocyclus, der hier jedoch die Struktur **16** besitzt und auch als 2-(N-Formamidino)-selenopyrylium Salz **16a** formuliert werden kann.



Formelschema 4.

Ein weiterer Weg zur Synthese dieses Selenopyrylon-Systems kann durch basenkatalysierte Einwirkung CH-acider Nitrile auf die  $\beta$ -Amino-vinyl-selenoketone **9** (Variante C) beschritten werden. Hierbei sollten in Analogie zur Reaktion entsprechender Thioketone<sup>5,6</sup> 1-Cyan-butadienyl-selenole-(4) **17** als Primärprodukte entstehen. Diese konnten aber ebensowenig wie Verbindungen vom Typ **18** in reiner Form gefasst werden. Stattdessen ließen sich nach Zugabe von Perchlorsäure als Endprodukte die gut kristallisierenden 2-Aminoselenopyryliumperchlorate **19** ( $X = ClO_4$ ) isolieren (vgl. Tabelle 1). Bei Einsatz von Nitrilen mit einer Carbäthoxygruppe Y tritt dabei allerdings im Verlaufe der Reaktion Esterverseifung ein, wie sich durch Isolierung der entsprechenden Carbonsäure des 2-Aminoselenopyryliumsalzes **19** ( $Y = COOH$ ) nachweisen liess.

Schliesslich war zur Gewinnung von Selenopyrylium-salzen noch ein weiterer Weg gangbar, der in der Umsetzung der 3-( $\beta$ -Chlor-vinyl)-acrylnitrile **3**<sup>6</sup> mit NaHSe (Variante D) bestand und zu analogen 2-Amino-

selenopyrylium-salzen der Struktur **19** führte. Durch die zu erwartende primäre Bildung entsprechender **17** dürfte dieser Weg jedoch bereits im ersten Schritt in den vorgenannten einmünden. Bei dieser Darstellungsmethode gelingt es aber auch, carbäthoxygruppenhaltige Vertreter (vgl. **19b**) herzustellen. Der Versuch, die 2-(N-Formamidino)-selenopyryliumperchlorate **16** durch Hydrolyse mittels Natriumhydroxid in entsprechende 2-Selenopyryone **14** zu überführen, gelang nicht. Stattdessen entstehen, wie am Beispiel der Verbindung **16d** nachgewiesen wurde, Produktgemische, in denen dünnstschichtchromatografisch nicht das erwartete Selenopyryon **14c** nachweisbar war.

Die hier beschriebenen Synthesen von Selenopyrylon- bzw. Selenopyrylium-Derivaten liefern zwar teilweise nur mässige Ausbeuten, doch gestatten sie, in einfacher Weise bisher unbekannte Selen-Heterocyclen herzustellen.

Die erhältlichen Selenopyryone **14** und Selenopyrylium-salze **16** bzw. **19** stellen gelb bis orange gefärbte, kristalline Substanzen dar, die in verschlossenen Gefässen unzersetzt haltbar sind. Die in den Selenopyryonen bzw. Selenopyrylium-salzen enthaltenen funktionellen Gruppen, wie z.B. C=O- oder NH<sub>2</sub>-Gruppierungen, liessen sich IR-spektroskopisch eindeutig nachweisen. In ihrem UV-S-spektroskopischen Verhalten ähneln die beschriebenen Selenopyryone **14** und Selenopyrylium-salze **16** und **19** weitgehend dem entsprechenden Schwefelverbindungen.<sup>16</sup> Allerdings absorbieren die selenhaltigen Vertreter, wie Abb. 1 exemplarisch nachweist, geringfügig längerwellig als entsprechend substituierte Schwefelanaloga.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Zur Messung der IR- bzw. UV-S-Spektren dienten die Spektralphotometer der Firmen VEB Carl Zeiss Jena (UR 10) bzw. Unicam (SP 800).

Tabelle 1. 6-Aryl-2-selenopyrone 14, 6-Aryl-2-(N-formamido)-selenopyryliumperchlorate 16 (X = ClO<sub>4</sub>) und 6-Aryl-2-amino-selenopyryliumperchlorate 19 (X = ClO<sub>4</sub>)

Nr.	Ar	R bzw. Y	R <sub>2</sub>	$\mu$ (Eisessig)	Ausb./Var. % d. Th.	$\lambda$ max (lg $\epsilon$ )	Summenformel Mol. Gew.	Her. Gef.	C	H	N	Cl
14a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	174-176° (4.08)	46/A a) 41/B a)	394 b) (4.08)	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> OSe 311,2	65,61 65,28	3,89 3,61			
14b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-	169-171° (4.08)	16/A a)	398 b) (4.08)	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> OSe 325,3	66,46 66,45	4,34 4,28			
14c	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	187-189° (4.10)	47/A c)	398 b) (4.10)	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> OSe 325,3	66,46 66,33	4,34 4,06			
16a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	198-200° (4.25)	61 a)	466 (4.25)	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Se 465,8	51,57 51,46	4,11 4,15	6,01 5,80	7,61 8,30	
16b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	p-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	181-182° (4.21)	64 a)	465 (4.21)	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Se 500,2	48,02 48,10	3,63 3,63	5,60 5,15	14,17 13,82	
16c	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	225-227° (4.26)	55 d)	472 (4.26)	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Se 479,8	52,56 52,08	4,41 4,34	5,84 5,44	7,39 8,03	
16d	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	210-211° (4.30)	36 c)	476 (4.30)	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Se 503,9	54,60 54,67	4,58 4,52	5,54 5,41	7,01 7,67	
16e	p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	215-216° (4.27)	41 c)	484 (4.27)	C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Se 537,9	51,35 51,20	4,31 4,43	5,21 4,76	6,59 6,50	
19a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CONH <sub>2</sub>	-	209-210° (4.08)	12/C a) 28/D	415 (4.08)	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Se 377,6	38,17 37,19	2,93 2,99	7,42 7,37	9,39 9,88	
19b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	198-199° e)	12/D	420 (4.16)	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Se 406,7	41,34 41,81	3,47 3,51	3,44 3,37	8,72 8,22	
19c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COOH f)	-	212-214° (4.21)	19/C a)	417 (4.21)	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Se 378,6	38,07 37,88	2,66 2,23	3,70 3,37	9,37 9,66	
19d	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CONH <sub>2</sub>	-	223-224° (4.14)	28/D	422 (4.14)	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Se 391,7	39,86 39,81	3,34 3,45	7,16 6,68	9,06 9,17	
19e	p-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	COOH f)	-	213-215° (4.21)	22/C c)	426 (4.21)	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Se 392,7	39,76 39,59	3,08 3,20	3,56 3,44	9,03 8,99	

a) R<sub>2</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub> im Ausgangsprodukt 9  
b) gemessen in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
c) R<sub>2</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> im Ausgangsprodukt 9  
d) R<sub>2</sub>=(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im Ausgangsprodukt 9  
e) aus Äthanol  
f) Darstellung aus 9 und Cyanessigsäureäthylester

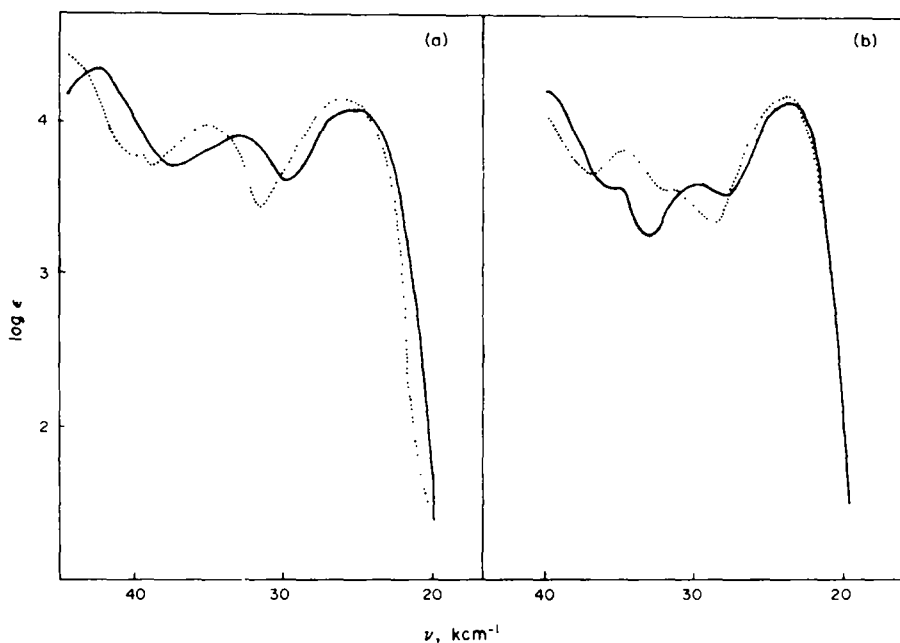


Abb. 1. (a) UV-Absorptionsspektrum des 6 - (p-Tolyl) - 2 - selenopyrions **14c** (—) im Vergleich zum analogen 6 - (p-Tolyl) - 2 - thiopyrion (···), gemessen in Methylencchlorid. (b) UV-Absorptionsspektrum des 6 - (p-Tolyl) - 3 - carbamido - 2 - amino-selenopyryliumperchlorates **19d** (—) im Vergleich zum entsprechenden 6 - (p-Tolyl) - 3 - carbamido - 2 - amino-thiopyryliumperchlorat (···), gemessen in Eisessig.

#### 6-Aryl-2-selenopyrone **14**

**Variante A.** Zu einer Lösung von 0.01 Mol  $\beta$ -Amino-vinyl-selenoketon **9** in 15 ml Acetonitril werden 0.015 Mol Arylessigsäurechlorid **11** gegeben, wobei sofort eine merkliche Aufhellung der Lösung eintritt. Nach Zutropfen von 7 ml Triäthylamin erhitzt man die Lösung kurz zum Sieden. Die abgekühlte Mischung wird mit Wasser verdünnt und das sich abscheidende, dunkle Öl abgetrennt. Nach Zusatz von etwa 10 ml Eisessig geht dieses in das kristalline Endprodukt über. Es wird abgesaugt und umkristallisiert.

**Variante B.** Analog Variante A, jedoch wird zu einer frisch bereiteten Lösung von  $\beta$ -Amino-vinyl-selenoketon und Triäthylamin in Acetonitril portionsweise Arylessigsäurechlorid gegeben.

#### 6 - Aryl - 2 - (N - formamidino)-selenopyryliumperchlorate **16** (X = ClO<sub>4</sub>)

0.01 Mol  $\beta$ -Amino-vinyl-selenoketon und 0.01 Mol N-Iminoformyl-arylessigsäure-imidchlorid-perchlorat **15** (X = ClO<sub>4</sub>)<sup>15</sup> werden in 15 ml Acetonitril verrührt. Nach leicht exothermer Reaktion kristallisiert das Endprodukt aus. Man verdünnt mit etwas Äther, saugt ab und kristallisiert um.

#### 6 - Aryl - 2 - amino-selenopyrylium-perchlorate **19** (X = ClO<sub>4</sub>)

**Variante C.** 0.01 Mol  $\beta$ -Amino-vinyl-selenoketon **9** und 0.01 Mol des erforderlichen Cyanessigsäurederivates werden mit einer Lösung von 0.69 g (0.03 Mol) Natrium in 25 ml Äthanol versetzt. Man kocht kurz auf, lässt abkühlen und säuert unter Kühlung mit Perchlorsäure an. Der beim Verdünnen mit Äther

ausfallende Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und umkristallisiert.

**Variante D.** Zu einer Lösung von 0.01 Mol 3-( $\beta$ -Chlor-vinyl)-acrylnitril **3** in 25 ml DMF wird eine frisch hergestellte Natriumhydrogenselenid-Lösung, bereitet durch Eintragen von 1.15 g grauem Selen und 1.15 g NaBH<sub>4</sub> in 25 ml Wasser,<sup>17</sup> gegeben. Man lässt eine h stehen, säuert mit Perchlorsäure an, filtriert ab und kristallisiert um.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>A. Holý, J. Krupička und Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 4127 (1965).
- <sup>2</sup>J. Liebscher, Dissertation, Dresden (1973).
- <sup>3</sup>J. Liebscher und H. Hartmann, *Z. Chem.* **12**, 417 (1972).
- <sup>4</sup>J. Liebscher und H. Hartmann, *Ibid.* **13**, 132 (1973).
- <sup>5</sup>J. Liebscher und H. Hartmann, *Ibid.* **14**, 189 (1974).
- <sup>6</sup>J. Liebscher und H. Hartmann, *J. Prakt. Chem.* **318**, 705 (1976).
- <sup>7</sup>J. Liebscher und H. Hartmann, *Ibid.* **318**, 731 (1976).
- <sup>8</sup>H. Hartmann und D. Förster, *Ibid.* **313**, 1110 (1971).
- <sup>9</sup>H. Hartmann, *Tetrahedron Letters* **38**, 3977 (1972).
- <sup>10</sup>H. Hartmann, K. Fabian, B. Bartho und J. Faust, *J. Prakt. Chem.* **312**, 1197 (1970).
- <sup>11</sup>J. Liebscher und H. Hartmann, *Synthesis* 273 (1976).
- <sup>12</sup>J. Liebscher und H. Hartmann, *Ibid.* 521 (1976).
- <sup>13</sup>J. Liebscher und H. Hartmann, *Tetrahedron Letters* 2005 (1976).
- <sup>14</sup>J. C. Meslin, Y. T. N. Guessan, H. Quiniou und F. Tonnard, *Tetrahedron* **31**, 2679 (1975) und die dort zit. Lit.
- <sup>15</sup>J. Liebscher und H. Hartmann, *Z. Chem.* **15**, 16 (1975).
- <sup>16</sup>J. Liebscher und H. Hartmann, *Ibid.* **13**, 342 (1973).
- <sup>17</sup>D. L. Klayman und T. S. Griffins, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 197 (1973).