

EIN EINFACHER ZUGANG ZU NEUARTIGEN SELENOPYRON- BZW. SELENOPYRYLIUM-DERIVATEN AUS β -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— β -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-(β -chloro-vinyl)-acrylonitriles 3 and NaHSe, too.

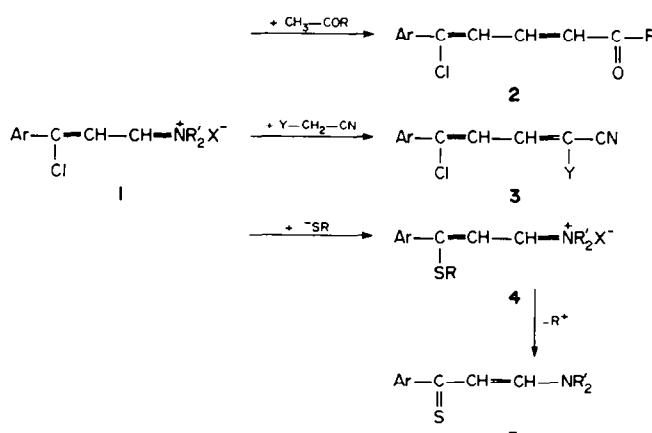
Zusammenfassung—Durch Reaktion von β -Amino-vinyl-selenoketonen 9 mit Arylessigsäurechloriden 11, N-Iminoformyl-arylessigsäure-imidchloriden 15 oder Cyanessigsäurederivaten entstehen neuartige 6-Aryl-2-selenopyrone 14, 6-Aryl-2-(N-formamidino)-selenopyryliumsalze 16 bzw. 6-Aryl-2-amino-selenopyryliumsalze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

In vorausgehenden Untersuchungen konnten wir zeigen, dass β -Chlor-propenyliden-immoniumsalze 1 wegen ihrer bequemen Zugänglichkeit¹ sowie hohen Reaktivität gegenüber nucleophilen Verbindungen als wertvolle Ausgangskomponenten zur Gewinnung einer Vielzahl verschiedener, vorzugsweise heterocyclischer N- und S-haltiger Verbindungen²⁻¹⁰ von präparativem Wert sind. Bemerkenswert war dabei, dass CH-acide Nucleophile, wie Ketone oder Nitrile, mit den 1 Produkte des Types 2⁸ oder 3⁴ liefern, während SR-Nucleophile zu Intermediaten des Typs 4 reagieren, die z.B. im Falle von R = H, SO₂Na oder CSNR₂ in Enaminothioketone 5^{3,5} umwandelbar sind.

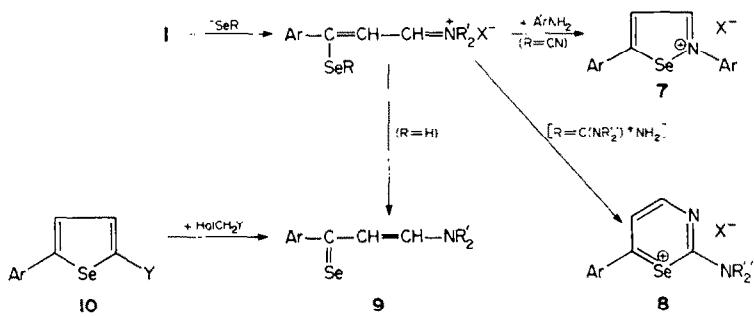
Erste Untersuchungen zur Reaktionsweise der β -Chlor-propenylidenimmoniumsalze 1 gegenüber Selen-Nucleophilen, wie NaSeCN, Selenoharnstoffe oder NaHSe ergaben,¹¹⁻¹³ dass analog zur Reaktion entsprechender Schwefelverbindungen über Intermediate Isoselen-azoliumsalze 7, 2 - Amino - 1,3 - selenaziniumsalze 8 oder β -Amino-vinyl-selenoketone 9 bzw. Selenophene 10 zugänglich sind.

In Fortführung der Untersuchungen fanden wir nun

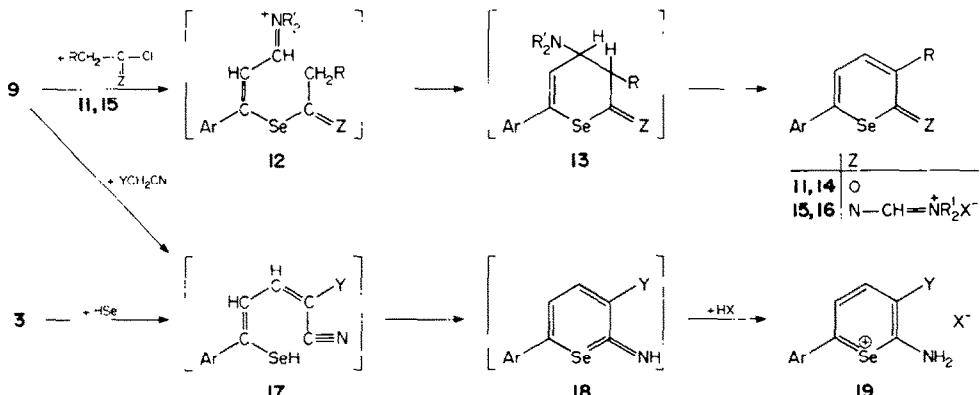
Möglichkeiten, Selenopyron- bzw. Selenopyrylium-Derivate aus den 1 bzw. ihren Folgeprodukten zu gewinnen. Ein Weg hierzu besteht in der Umsetzung der Selenoketone 9 mit Phenyllessigsäurechloriden 11. Beim Vermischen beider Komponenten in Acetonitril und nachfolgender Basenbehandlung des Reaktionsgemisches entstehen 2-Selenopyrone der Struktur 14 (vgl. Tabelle 1, Variante A). Wahrscheinliche Zwischenprodukte dieser Reaktion sind hierbei Acylselenide 12 und die aus ihnen entstehende 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 β -Amino-vinyl-thioketonen und Keten¹⁴ kann dann aber auch ein Cycloadditionsmechanismus unter Mitwirkung von Phenylketen unter sofortiger Bildung von 13 in Erwägung gezogen werden.



Formelschema 1.

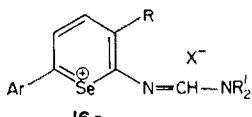


Formelschema 2.



Formelschema 3.

Werden anstelle der Arylessigsäurechloride 11 dagegen N-Iminoformyl-arylessigsäure-imidchloride 15¹⁵ 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)-selenopyryliumsalz 16A formuliert werden kann.



Formelschema 4.

Ein weiterer Weg zur Synthese dieses Selenopyron-Systems kann durch basenkatalysierte Einwirkung CH_2N^+ auf die β -Amino-vinyl-selenoketone 9 (Variante C) beschritten werden. Hierbei sollten in Analogie zur Reaktion entsprechender Thioketone^{5,6} 1-Cyan-butadienyl-selenole-(4) 17 als Primärprodukte entstehen. Diese konnten aber ebenso wenig wie Verbindungen vom Typ 18 in reiner Form gefasst werden. Stattdessen liessen sich nach Zugabe von Perchlorsäure als Endprodukte die gut kristallisierenden 2-Amino-selenopyryliumperchlorate 19 ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$) 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-Amino-selenopyryliumsalzes 19 ($\text{Y} = \text{COOH}$) nachweisen liess.

Schliesslich war zur Gewinnung von Selenopyryliumsalzen noch ein weiterer Weg gangbar, der in der Umsetzung der 3-(β -Chlor-vinyl)-acrylnitrile 3⁶ mit NaHS (Variante D) bestand und zu analogen 2-Amino-

selenopyryliumsalzen 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-Selenopyrone 14 zu überführen, gelang nicht. Stattdessen entstehen, wie am Beispiel der Verbindung 16d nachgewiesen wurde, Produktgemische, in denen dünnschichtchromatografisch nicht das erwartete Selenopyron 14c nachweisbar war.

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

Die erhältlichen Selenopyrone 14 und Selenopyryliumsalze 16 bzw. 19 stellen gelb bis orange gefärbte, kristalline Substanzen dar, die in verschlossenen Gefässen unzerstetzt haltbar sind. Die in den Selenopyronen bzw. Selenopyryliumsalzen enthaltenen funktionellen Gruppen, wie z.B. $\text{C}=\text{O}$ —oder NH_2 -Gruppierungen, lassen sich IR-spektroskopisch eindeutig nachweisen. In ihrem UV-S-spektroskopischen Verhalten ähneln die beschriebenen Selenopyrone 14 und Selenopyryliumsalze 16 und 19 weitgehend dem entsprechender Schwefelverbindungen.¹⁶ Allerdings absorbieren die selenhaltigen Vertreter, wie Abb. 1 exemplarisch nachweist, geringfügig längerwellig als entsprechend substituierte Schwefel-analoga.

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-formamidino)-selenopyryliumperchlorate **16** (X = ClO₄) und 6-Aryl-2-amino-selenopyryliumperchlorate **19** (X = ClO₄)

Nr.	Ar ^a	R bzw. Y	R ¹ (Eisessig)	R ² (Eisessig)	Ausb./Var. % d. Th.	λ _{max} ^b (18 ε)	Summenformel Nr. Gew.	Ber. Gef.	C	H	N	C1
<u>14a</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-	174-176°	46/A 41/B	394 ^b (4.08)	C ₁₇ H ₁₂ Se 311,2	65,61 65,28	3,89 3,61			
<u>14b</u>	C ₆ H ₅	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	-	169-171°	16/A a)	398 ^b (4.08)	C ₁₈ H ₁₄ Se 325,3	66,46 66,45	4,34 4,28			
<u>14c</u>	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-	187-189°	47/A c)	398 ^b (4.10)	C ₁₈ H ₁₄ Se 325,3	66,46 66,33	4,34 4,06			
<u>16a</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂	198-200°	61 a)	466 ^b (4.25)	C ₂₀ H ₁₉ ClN ₂ O ₄ Se 465,8	51,57 51,46	4,11 4,15	6,01 5,80	7,61 8,30	
<u>16b</u>	C ₆ H ₅	p-Cl-C ₆ H ₄	(CH ₃) ₂	181-182°	64 a)	465 ^b (4.21)	C ₂₀ H ₁₈ Cl ₁ N ₂ O ₄ Se 500,2	48,02 48,10	3,63 3,63	5,60 5,15	14,17 13,82	
<u>16c</u>	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	(CH ₃) ₂	225-227°	55 d)	472 ^b (4.26)	C ₂₁ H ₂₁ ClN ₂ O ₄ Se 479,8	52,56 52,08	4,41 4,34	5,84 5,44	7,39 8,03	
<u>16d</u>	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₄	210-211°	36 c)	476 ^b (4.30)	C ₂₃ H ₂₃ ClN ₂ O ₄ Se 505,9	54,60 54,67	4,58 4,52	5,54 5,41	7,01 7,67	
<u>16e</u>	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	215-216°	41 c)	484 ^b (4.27)	C ₂₃ H ₂₃ ClN ₂ O ₅ Se 537,9	51,35 51,20	4,31 4,43	5,21 4,76	6,59 6,50	
<u>19a</u>	C ₆ H ₅	CONH ₂	-	209-210°	12/C a)	415 ^b (4.08)	C ₁₂ H ₁₁ ClN ₂ Se 377,6	38,17 37,79	2,93 2,99	7,42 7,37	9,39 9,88	
<u>19b</u>	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	-	198-199°	12/D a)	420 ^b (4.16)	C ₁₄ H ₁₄ ClN ₂ O ₆ Se 406,7	41,34 41,81	3,47 3,51	3,44 3,37	8,72 8,22	
<u>19c</u>	C ₆ H ₅	COOH	f)	-	212-214°	19/C a)	C ₁₂ H ₁₀ ClN ₂ O ₆ Se 378,6	38,07 37,88	2,66 2,23	3,70 3,37	9,37 9,66	
<u>19d</u>	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	CONH ₂	-	223-224°	28/D	422 ^b (4.14)	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₂ Se 391,7	39,86 39,81	3,34 3,45	7,16 6,68	9,76 9,17	
<u>19e</u>	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	COOH	f)	-	213-215°	22/C c)	C ₁₃ H ₁₂ ClN ₂ O ₆ Se 392,7	39,76 39,39	3,08 3,20	3,56 3,44	9,03 8,99	

a) R₂' = (CH₂)₅ im Ausgangsprodukt **2**
c) R₂' = (CH₂)₄ im Ausgangsprodukt **2**
e) aus Äthanol

b) gemessen in CH₂Cl₂
d) R₂' = (CH₂)₂ im Ausgangsprodukt **9**
f) Darstellung aus **2** und Cyanessigsäureäthylester

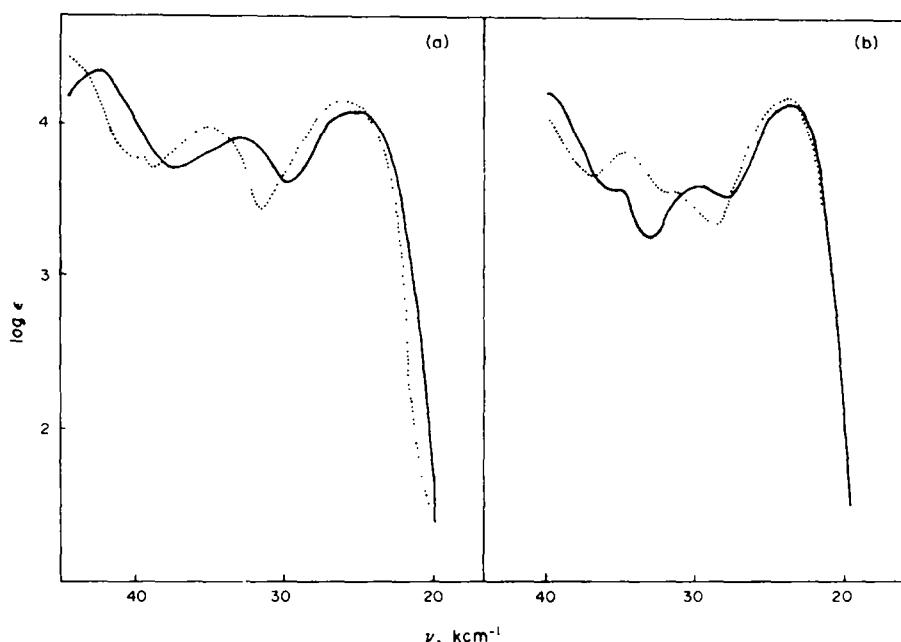


Abb. 1. (a) UV-Absorptionsspektrum des 6 - (*p*-Tolyl) - 2 - selenopyrons **14c** (—) im Vergleich zum analogen 6 - (*p*-Tolyl) - 2 - thiopyron (.), gemessen in Methylchlorid. (b) UV-Absorptionsspektrum des 6 - (*p*-Tolyl) - 3 - carbamido - 2 - amino-selenopyryliumperchlorates **19d** (—) im Vergleich 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 β -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 β -Amino-vinyl-selenoketon und Triäthylamin in Acetonitril portionsweise Arylessigsäurechlorid gegeben.

6 - Aryl - 2 - (*N* - formamidino)-selenopyryliumperchlorate **16** ($X = \text{ClO}_4^-$)

0.01 Mol β -Amino-vinyl-selenoketon und 0.01 Mol N-Iminoformyl-arylessigsäure-imidchlorid-perchlorat **15** ($X = \text{ClO}_4^-$)¹⁵ 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** ($X = \text{ClO}_4^-$)

Variante C. 0.01 Mol β -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-(β -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 NaBH₄ in 25 ml Wasser,¹⁷ gegeben. Man lässt eine h stehen, säuert mit Perchlorsäure an, filtriert ab und kristallisiert um.

LITERATUR

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