

Gasphasen-Reaktionen, 35 [1]

Benzselenirene als kurzlebiges Zwischenprodukt in der Pyrolyse von 1,2,3-Benzoselenodiazol zu 6-Fulvenselone

Benzselenirene as Short-lived Intermediate in the Pyrolysis of 1,2,3-Benzoselenodiazole to 6-Fulvenselone

Hans Bock*, Sitki Aygen [2] und Bahman Solouki

Institut für Anorganische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M 50

Z. Naturforsch. **38b**, 611–615 (1983); eingegangen am 24. Januar 1983

PE Spectra, Short-lived Intermediates, Selenium Compounds

In the pyrolysis of 1,2,3-benzoselenodiazole using a short-distance furnace, a short-lived intermediate is detected photoelectron spectroscopically. Mass spectra recorded under similar conditions suggest an isomer C_6H_4Se rearranging to the more stable final product 6-fulvenselone. The ionization pattern obtained by computerized spectra stripping is assigned to benzselenirene by molecular radical cation state comparison based on MNDO calculations.

Die Pyrolyse von 1,2,3-Benzoselenodiazol ist mehrfach [2–4] untersucht worden: In Analogie zur Thermolyse von 1,2,3-Selenodiazol und seinen Derivaten, welche vermutlich über Selenoketene [2–4, 6, 7] zu Acetylenen [2–7] führt, entsteht hierbei unter Ringverengung [8] 6-Fulvenselone:



Für eine intermediäre Bildung von Benzoseleniren – bei der Tieftemperaturmatrix-Photolyse von Selenodiazol wird der Dreiring Seleniren anhand der Reaktionsgemisch-IR-Spektren als Produkt postuliert [9] – gibt es bislang keine Literaturhinweise [10].

Experimenteller Teil

1,2,3-Benzoselenodiazol [11]: 13,8 g (0,1 mol) *o*-Nitroanilin werden in einem 1-l-Dreihalskolben in 0,3 mol halbkonz. HCl heiß suspendiert und in das auf 0 °C abgekühlte Gemisch 6,9 g (0,1 mol) NaNO₂ in 2,5-molarer Lösung so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 5 °C ansteigt. Nach Einstellen des Reaktionsgemisches auf pH = 4 mit Na-Acetat scheidet sich beim Eintropfen von 14,4 g (0,1 mol) KSeCN in wäßriger Lösung unter starker N₂-Entwicklung *o*-Nitroselenocyanid ab, das zur Reinigung

mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wird (Ausbeute quantitativ; Schmp. 140 bis 142 °C, Lit. [11] 141 °C). *o*-Nitrophenylselenocyanid wird mit Alkohol angefeuchtet und unter N₂-Atmosphäre in 480 ml 2*n*-NaOH gelöst, wobei sofort die tiefviolette Farbe des Selenophenols auftritt. Nach Erwärmen auf etwa 90 °C gibt man 64 g Na₂S₂O₄ in Portionen so zu, daß das Reaktionsgemisch nicht überschäumt, rührt kurz und filtriert heiß. Die klare, gelbe Lösung wird bei 20 °C unter Vermeidung eines Überschusses mit 3-proz. H₂O₂ versetzt, hierbei fällt das Diselenid als gelbes, rasch erstarrendes Öl aus (Ausbeute 6,5 g = 48% mit Schmp. = 84 °C, Lit. [11] 84 °C). In der dritten Stufe löst man 4,8 g Diselenid in 25 ml konz. H₂SO₄, gibt bei 0 °C, 3,8 g = 15 ml 2-molarer Nitrosylschwefelsäure zu und rührt 0,5 h bei 0 °C. Bei Aufgießen des Reaktionsgemisches auf zerkleinertes Eis kristallisiert das Produkt aus, wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert (Ausbeute: 1 g = 10% mit Schmp. = 34 °C, Lit. [11] 34 °C).

$C_6H_4N_2Se$ (183,06), M^+ (m/e): 184, 156, 78 (Hauptisotop ⁸⁰Se)

Ber.	C 38,98	H 2,15	N 15,52	Se 42,80,
Gef.	C 39,13	H 2,20	N 15,20	Se 43,47.

Thermische Zersetzung unter PE-spektroskopischer Optimierung [12]: Nach Einstellen eines Substanzgasdruckes von etwa 10⁻¹ mbar (Arbeitsdruck im Spektrometer 3 × 10⁻⁷ mbar) und Registrieren des PE-Spektrums der Ausgangsverbindung wird der Elektronenstoß-Hochtemperaturofen [13] eingeschaltet. Die Temperatur wird bis zu erkennbarer Änderung im fortlaufend registrierten PE-Spektrum in 100-K-Schritten gesteigert, und dann bis auf ± 50 K optimiert. Die Hochfrequenzspannung wird

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Bock. 0340-5087/83/0500-0611/\$ 01.00/0



jeweils erst bei Ofen-Temperaturen oberhalb 800 K eingeschaltet.

Photoelektronen-Spektren werden mit einem Spektrometer LEYBOLD HERAEUS UPG 200 [12] registriert, das über ein Interface an einen Rechner PDP 11/40 angeschlossen ist. Die mit etwa 10^4 cps registrierten Spektren sind mit dem Ar-Doppelpeak $^2P_{3/2,1/2}$ bei 15,76/15,94 eV geeicht. Die PE-Spektren-Subtraktion erfolgt mit Hilfe eines Plotters Hewlett Packard 7220 S.

Massenspektren: Die Festproben-Schleuse des Spektrometers MAT CH 7 wird gegen einen Flansch mit NS14-Hohlschliff ausgetauscht und daran ein 10 cm langes Pyrolyserohr aus Quarz mit 1 cm Durchmesser angebracht, das auf 6 cm Länge mit 2 m Wolfram-Widerstandsdraht (DEGUSSA) umwickelt ist. Die Weglänge zwischen Ofenende und Ionisationszone beträgt etwa 3 cm; die Temperaturen bis 1500 K werden mit einem Thermoelement im Rohrrinnern gemessen.

MNDO-Berechnungen werden ausgehend von bekannten Strukturparametern iterativ unter Geometrieoptimierung bis zur Selbstkonsistenz durchgeführt. Das MNDO-Programm [14] stellten entgegenkommenderweise M. J. S. Dewar und W. Thiel zur Verfügung, die benötigte Rechenzeit das Hochschul-Rechenzentrum der Universität Frankfurt.

Photoelektronen-Spektren

Die thermische Zersetzung von 1,2,3-Benzoselenodiazol wird – um auch das PE-Spektrum des als Zwischenprodukt vermuteten Benzo-[1.2b]-1-selenirens beobachten zu können – in der Kurzweg-Pyrolyse-Anordnung am Spektrometer LEYBOLD HERAEUS UPG 200 (vgl. Exp. Teil) untersucht. Die N_2 -Abspaltung beginnt bei 770 K, ab 970 K werden die Banden der Ausgangsverbindung nicht mehr beobachtet; neue „Nadeln“ tauchen bei 7,98 eV und 10,68 eV auf (Abb. 1). Weitere Erhöhung der Temperatur führt zu einer intensiven neuen Bande bei 8,39 eV; gleichzeitig erniedrigen sich die Intensitäten der charakteristischen Banden bei 7,98 eV und 9,68 eV (Abb. 1: 1070 K). Bei 1140 K hat die Intensität der 8,39 eV-Bande erneut zugenommen, die der 7,98 eV-Bande ist weiter abgesunken.

Zur Identifizierung und Zuordnung werden die PE-Spektren der Pyrolysegemische über einen Plotter digitalisiert und mit Hilfe eines PDP 11/40-Rechners die bekannten Ionisationsmuster von N_2 und Fulvenselen [2–4], aufgenommen unter drastischeren Reaktionsbedingungen, subtrahiert. Auf

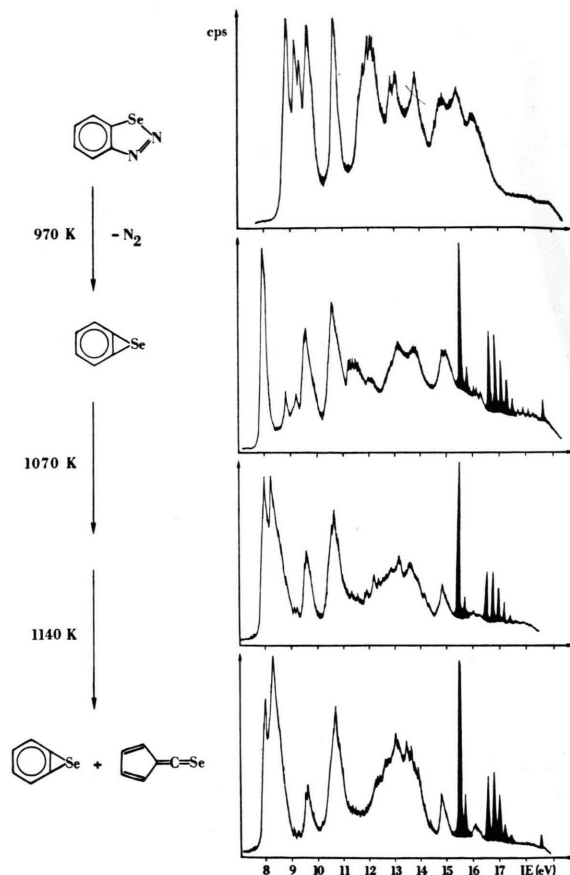


Abb. 1. He(I) PE-Spektren von 1,2,3-Benzoselenodiazol und seinen Pyrolyseprodukten bei 970 K, 1070 K und 1140 K (N_2 -Banden schwarz gekennzeichnet).

diese Weise können angenähert das PE-Spektrum des vermuteten Pyrolyseproduktes Benzoselenirens sowie das N_2 -freie PE-Spektrum von Fulvenselen extrahiert werden (Abb. 4.2).

Das PE-Spektrum von 6-Fulvenselen (Abb. 2) kann eindeutig durch Vergleich gleichartiger Radikalkation-Zustände chemisch verwandter Verbindungen wie z. B. den 2B_1 -Ionisierungsenergien [3] oder den Ionisationsmustern [2, 4] von iso(valenz)-elektronischen Fulven-Derivaten zugeordnet werden (Abb. 3). Insbesondere ist es den PE-Spektrum der entsprechenden Schwefelverbindung, dem 6-Fulventhion, sehr ähnlich; die Zuordnung läßt sich daher zusätzlich durch eine geometrie-optimierte MNDO-Rechnung für das letztere stützen (Abb. 3). Im einzelnen zeigt der Radikalkationen-Zustands-

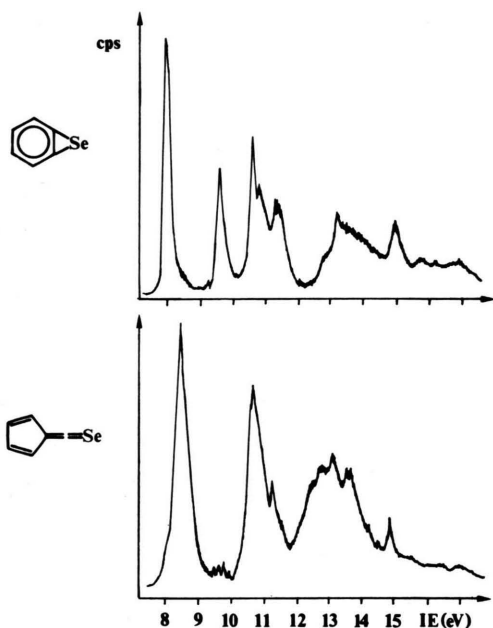


Abb. 2. Computer-Plots der PE-Spektren von Benzoseleniren und Fulvenselenon nach Subtraktion überlappender Anteile von Ausgangsmaterial, des Stickstoff-Ionisationsmusters oder gegebenenfalls des anderen Thermolyseproduktes.

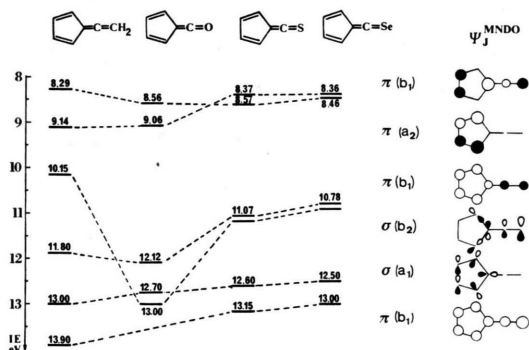


Abb. 3. Vertikale Ionisierungsenergien IE_n ($n = 1$ bis 6) von Fulvenallen [15], Fulvenketen [2-4], 6-Fulventhion [2-4] und 6-Fulvenselenon [2-4] sowie MNDO-Orbitaltyp, berechnet für das Thioketen-Derivat.

vergleich (Abb. 3): Der M^{\oplus} -Grundzustand von Fulvenketen ist relativ zu demjenigen des Fulvenallens um 0,27 eV induktiv abgesenkt. Für die Thio- und Seleno-Derivate sind nach der stützenden MNDO-Rechnung jeweils Sequenz-Wechsel anzunehmen: So sollten die beiden niedrigsten M^{\oplus} -Zustände ihre Reihenfolge tauschen d.h. $\pi(a_2)$ mit überwiegendem Cyclopentadienteil zum 1. angeregten Zustand

und $\pi(b_1)$ mit hohem Schwefel- oder Selen-Elektronenpaar-Anteil zum Grundzustand werden. Diese Zuordnung ist in Übereinstimmung mit qualitativen Störungsargumenten nach der Reihenfolge der effektiven Kernladung, welche auch andere Heteroatom-Effekte wie die starke Absenkung des \tilde{B} (2B_2)-Zustandes von Fulvenallen zum \tilde{D} (2B_2)-Zustand des Fulvenketens mit dominierendem Sauerstoff-Elektronenpaar-Anteil zu erläutern vermögen.

Die PES-Zuordnung für 6-Fulvenselenon durch M^{\oplus} -Zustandsvergleich erscheint trotz der Vorbehalte, daß die Differenzen $\Delta IE_{1,2}$ und $\Delta IE_{3,4}$ nur gering sind und daß wegen des Selen-Parameterproblems [16] eine MNDO-Rechnung für das eng verwandte Thio-Derivat herangezogen werden mußte, plausibel.

Benzoseleniren als kurzlebiges Zwischenprodukt

Die thermische Zersetzung von 1.2.3-Benzoselenodiazol (1) führt somit zu 6-Fulvenselenon [2-4] als PE-spektroskopisch charakterisiertem Endprodukt, welches sich an einem Kühlfinger als roter Belag abscheiden läßt [3]. Um das bei Kurzweg-Pyrolyse unter niedrigerem Druck PE-spektroskopisch beobachtbare instabile Zwischenprodukt (Abb. 1) näher zu charakterisieren, werden zunächst unter vergleichbaren Bedingungen (vgl. Exp. Teil) Massenspektren aufgenommen (Abb. 4).

Die thermische Zersetzung unter N_2 -Abspaltung ($m/e: 183 \rightarrow 155$) beginnt ab 770 K; der Molpeak

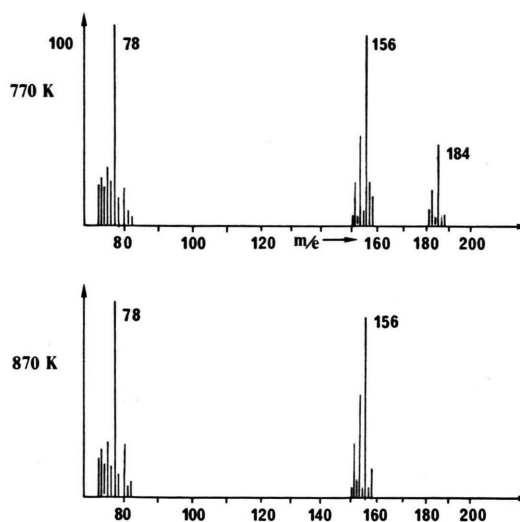


Abb. 4. Pyrolyse-Massenspektren von 1.2.3-Benzoselenodiazol bei 770 K und 870 K.

von 1.2.3-Benzoselenodiazol ist bei 870 K verschwunden (Abb. 4). Bei weiterer Temperaturerhöhung tritt ab 1070 K der Molpeak von H_2Se^3 (m/e : 82 für Hauptisotop $^{80}_{34}\text{Se}$ mit 49,8% Häufigkeit) auf. Obwohl eine massenspektroskopische Unterscheidung von Benzoseleniren und Fulvenselen nicht möglich ist ($m/e = 156$), sichern die temperaturabhängig registrierten Massenspektren, daß das PE-spektroskopisch beobachtete Zwischenprodukt (Abb. 1) ein Isomeres des stabileren Endproduktes 6-Fulvenselen sein muß.

Das durch Computer-Subtraktion "extrahierte" PE-Spektrum des kurzlebigen Isomeren $\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}$ zeigt insbesondere im Bereich niedriger Ionisierungsenergien ein charakteristisches „Fingerabdruck“-Muster (Abb. 2): so tritt bei 7,98 eV eine intensive Nadel auf und bei 9,68 eV erscheint eine weitere isolierte Bande, die nicht von 6-Fulvenselen stammen kann. Zur Zuordnung zum nach (1) vermuteten Zwischenprodukt Benzo-[1.2 b]-seleniren muß wegen der Selen-Parameterprobleme [16] von geometrieoptimierten MNDO-Rechnungen für die iso(valenz)elektronischen Moleküle Benzocyclopropen und Benzo-[1.2 b]-thiiren ausgegangen werden, von denen lediglich [10] das PE-Spektrum des $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)$ bekannt ist [17, 18] (Abb. 5).

Dem Korrelationsdiagramm (Abb. 5) wird die Annahme zugrundegelegt, daß sich – wie beim Vergleich von 6-Fulventhion und 6 Fulvenselen (Abb. 5)

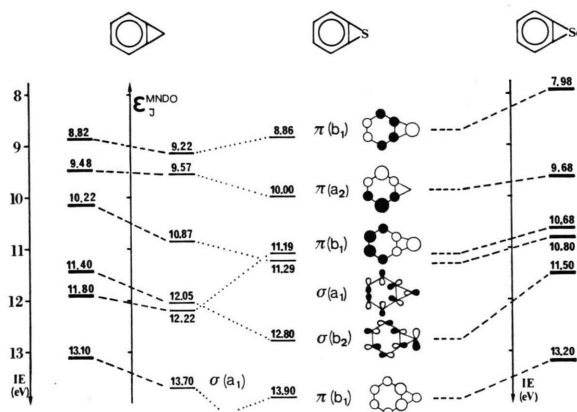
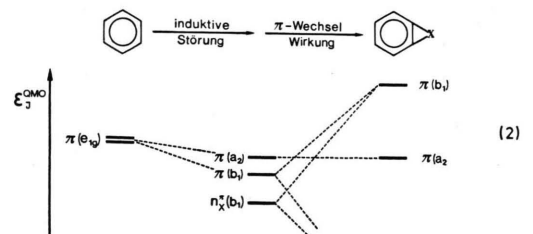


Abb. 5. Korrelationsdiagramm der 6 niedrigsten Radikalkation-Zustände für das vermutete Zwischenprodukt Benzoseleniren, ausgehend von den PE-spektroskopisch gemessenen Ionisierungsenergien von Benzocyclopropen [17, 18] und gestützt auf geometrieoptimierte MNDO-Rechnungen für die iso(valenz)elektronischen Benzol-Dreiring-Derivate $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)$ und $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$.

– die M^\ominus -Zustandssequenz zwischen den chemisch verwandten Molekülen Benzoseleniren und Benzothiiren nicht ändert. Die Diskussion beginnt mit Benzocyclopropen, dessen vertikale Ionisierungsenergien über die Koopmans-Korrelation $IE_n^v = -\epsilon_j^{\text{MNDO}}$ durch die MNDO-Eigenwerte zufriedenstellend wiedergegeben werden – zugleich ein weiterer [19] Beleg für die Eignung des MNDO-Verfahrens für kleine Ringe. In der MNDO-Orbitalsequenz für Benzothiiren spiegelt sich die Symmetrierniedrigung relativ zu Benzol ($D_{6h} \rightarrow C_{2v}$) wider, wodurch die Entartung der $\pi(e_{1g})$ -Orbitale zu $\pi(b_1)$ und $\pi(a_2)$ bewirkt wird; letzteres unterliegt lediglich induktiven Substituenteneffekten [17]. Das n_s -Elektronenpaar wird den beiden $\pi(b_1)$ -Orbitalen einmal antibindend und zweimal bindend zugemischt; zwischen den letzteren finden sich die durch das n_s -Elektronenpaar dominierten Molekülorbitale $\sigma(a_1)$ und $\sigma(b_2)$ eingeschoben. Übergang zu Benzoseleniren muß vor allem infolge der niedrigeren effektiven Kernladung des Selen alle Orbitale nach Maßgabe des Se-Anteiles anheben. Eine solche Interpretation ist in Einklang mit allgemein akzeptierten Störungsmodellen, die insbesondere für die bereits erwähnten $\pi(e_{1g})$ -Zustände des Benzols bei Symmetrierniedrigung induktive Absenkung von $\pi(a_2)$ und durch überkompensierende π -Wechselwirkung Anhebung des obersten $\pi(b_1)$ -Niveaus voraussagen [17]:



In Benzoseleniren sollte Selen somit als σ -Akzeptor und als π -Donator wirken – wie die CH_2 -Gruppe in $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)$ [17] oder der Schwefel in $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}$ – was die starke Erniedrigung der 1. Ionisierungsenergie des Kurzwegpyrolyse-Zwischenproduktes erklären könnte. Die 2. Ionisierungsenergie ist erwartungsgemäß mit der des Benzocyclopropans vergleichbar (Abb. 5).

Zusammenfassend kann festgestellt werden: Die Kurzweg-Pyrolyse von 1.2.3-Benzoselenodiazol bei

10^{-6} mbar liefert temperaturabhängig PE-Spektren, deren Computeranalyse außer 6-Fulvenselon [2–4] das Entstehen eines „kürzer“ lebigen Zwischenproduktes nahelegt. Dieses muß nach Massenspektren unter vergleichbaren Thermolysebedingungen ein Isomeres C_6H_4Se sein. Die Interpretation seines „computer-extrahierten“ PE-Spektrum über Korrelationen mit den Sequenzen der M^{\oplus} -Zustände von Benzocyclopropen und der MNDO-Orbitale für Benzthiiren spricht für das vermutete Benzo[1.2b]-seleniren.

Abschließend sei angemerkt, daß bei vorsichtiger thermischer Zersetzung von 1.2.3-Benzothiazol unter gleichen Versuchsbedingungen in den PE-Spektren zwischen 900 K und 1100 K eine deutlich abgesetzte Ionisierungsnadel bei 8.21 eV im Anstieg der ersten Bande (Abb. 2: $IE_1 = 8,37$ eV) des entstehenden Fulventhions [2–4, 20] beobachtet wird [2].

Die Untersuchungen wurden vom Land Hessen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Stiftung (Stipendium S. Aygen) gefördert.

- [1] 34. Mitt.: H. Bock, J. Wittmann, J. Mintzer und J. Russow, Chem. Ber. **115**, 2346 (1982).
- [2] Teil der Dissertation S. Aygen, Universität Frankfurt 1982.
- [3] R. Schulz und A. Schweig, Angew. Chem. **92**, 52 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **19**, 34 (1980); vgl. auch Tetrahedron Lett. **1**, 59 (1979).
- [4] Diplomarbeit S. Aygen, Universität Frankfurt 1978.
- [5] I. Lalezari, A. Shaffie und M. Yalpani, J. Org. Chem. **36**, 2836 (1971); **38**, 338 (1973) und **39**, 3906 (1974) sowie Lit. zit.
- [6] A. Holm, C. Berg, C. Bjerre, B. Bak und S. Svanholt, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1979**, 99 und Lit. zit.
- [7] H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus und B. Solouki, Chem. Ber. **113**, 3187 (1980).
- [8] Vgl. z. B. die Zusammenfassung in R. F. C. Brown „Pyrolytic Methods in Organic Chemistry“, Academic Press, New York 1980, und Lit. zit.
- [9] A. Krantz und J. Laureni, J. Am. Chem. Soc. **103**, 486 (1981) und Lit. zit.; insbesondere J. Am. Chem. Soc. **99**, 4842 (1977).
- [10] Benzseleniren ist mit Dialogrecherche CAS ONLINE bis CA **97** (22) nicht nachweisbar. Dagegen wird kein PE-Spektrum für Benzthiiren ausgewiesen.
- [11] S. Keimatsu und I. Satoda, J. Pharm. Soc. Jpn. **55**, 233 (1935); die in japanischen Lettern gedruckte Vorschrift wird mit den ausgearbeiteten Änderungen angegeben.
- [12] Vgl. hierzu die Zusammenfassung „Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften: Echtzeit-Gasanalytik in strömenden Systemen“ von H. Bock und B. Solouki, Angew. Chem. (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **20**, 427 (1981).
- [13] Eine detaillierte Beschreibung findet sich in B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker und G. Uhl, Chem. Ber. **115**, 3747 (1982).
- [14] M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4907 (1977).
- [15] C. Müller, A. Schweig, W. Thiel, W. Grahn, R. Bergmann und P. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5579 (1979).
- [16] Die Parametrisierung des CNDO-Verfahrens für Se durch A. Semkow (Universität Frankfurt, unveröffentlichte Ergebnisse) liefert nicht in allen Fällen zufriedenstellende Koopmans-Korrelationen, $IE_x^y = -\epsilon_J^{CNDO}$.
- [17] G. Bieri, F. Burger, E. Heilbronner und J. P. Maier, Helv. Chim. Acta. **60**, 2213 (1977).
- [18] F. Brogli, E. Giovannini, E. Heilbronner und R. Schurter, Chem. Ber. **106**, 961 (1973).
- [19] Vgl. z. B. die MNDO-Hyperfläche für 2H-Azirin in [12].
- [20] Unter den zahlreichen Veröffentlichungen über thermische und photochemische Zersetzung von 1.2.3-Benzodiazol und seinen Derivaten seien zusätzlich zu [2–4] folgende unter Hinweis auf die in ihnen enthaltenen Literaturangaben angeführt: a) G. Seybold und C. Heibl, Chem. Ber. **110**, 1225 (1977); b) U. Timm, K. P. Zeller und H. Meier, Tetrahedron **33**, 453 (1977); c) K. P. Zeller, Angew. Chem. **89**, 827 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16**, 781 (1977) sowie Tetrahedron Lett. **1977**, 707, oder d) H. Meier und H. Kolshorn, Z. Naturforsch. **35b**, 1040 (1980).