

Aus der Chemie der Organoselen-Verbindungen

VON PRIV.-DOZ. DR. J. GOSSELCK

CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT GIENNS

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Dr. h. c. Karl Winnacker zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Arbeit bringt einen Überblick über Abstufungen in der Reaktivität gleichstrukturierter („isologer“) organischer O-, S- und Se-Verbindungen. Es werden neue oder verbesserte Methoden zur Darstellung von Organoselen-Verbindungen – insbesondere von gesättigten und ungesättigten Seleniden – beschrieben. Die Addition von Selenolen an C≡C-Bindungen führt überwiegend zu cis-Addukten.

1. Einleitung

Wenige Jahrzehnte, nachdem Berzelius [1] das Selen in den Rückständen der Schwefeloxydation eines in Gripsholm praktizierten Bleikammer-Verfahrens entdeckt hatte (1818), wurden die ersten selenhaltigen organischen Verbindungen beschrieben [2]. Ihre Zahl erhöhte sich zwar in der Folgezeit rasch, doch haben die Organoselen-Verbindungen bis auf den heutigen Tag nicht eine den Organoschwefel-Verbindungen vergleichbare

Lichtempfindlichkeit, die einer systematischen Untersuchung entgegenstehen. Die wenigen ausführlichen Zusammenfassungen über Organoselen-Verbindungen, unter denen besonders die von Campbell, Walker und Coppinger [3], sowie die von Rheinboldt [4] hervorzuheben sind, lassen erkennen, daß es auch in methodischer Hinsicht noch große Lücken gibt. So bezieht sich ein Darstellungsverfahren häufig nur auf eine Verbin-

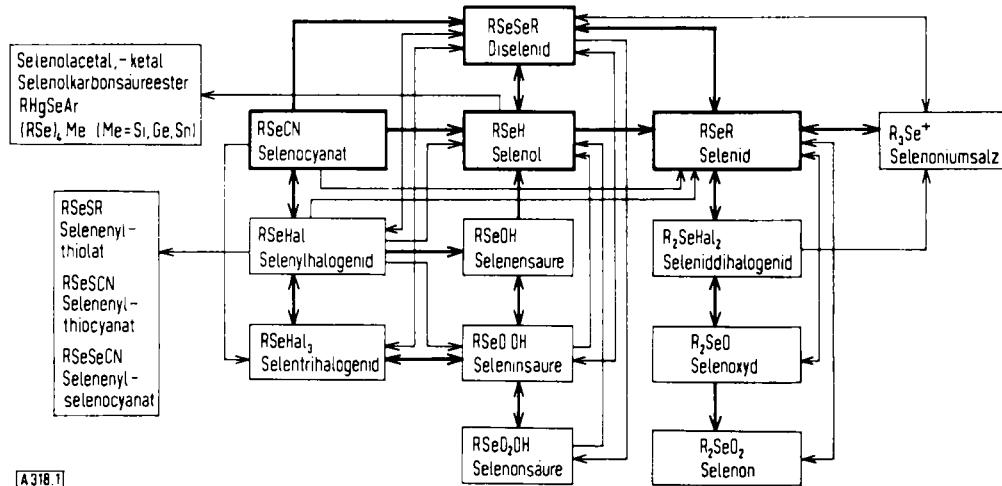


Abb. 1. Die wichtigsten funktionellen Organoselen-Verbindungen. Pfeile deuten Synthesewege an

Bedeutung erlangt. Es sind sicher nicht zuletzt die schwierige Zugänglichkeit, die oft unangenehme Handhabung (viele selenhaltige Substanzen sind stark toxisch und haben einen penetranten Geruch), aber auch die große Neigung zur Autoxydation und die

dung, während sein Anwendungsbereich unbekannt ist. Systematische Untersuchungen fehlen noch weitgehend, und den zahlreichen Arbeiten, in denen die Reaktivität isologer [*] Sauerstoff- und Schwefelverbindungen verglichen wird, stehen nur wenige gegenüber, die auch die Organoselen-Verbindungen einbeziehen.

[1] J. J. Berzelius, *Afhandl. Fys. Kemi Mineralogi* 6, 42 (1818); *Ann. Chim. physique* [2], 9, 160 (1818); vgl. E. M. Weeks, *J. chem. Educat.* 9, 477 (1932); Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl., Springer, Heidelberg 1953, Syst.-Nr. 10, Teil A, S. 1.

[2] F. Wöhler u. C. Siemens, *Ann. Chem. Pharm.* 61, 360 (1847); C. A. Joy, *ibid.* 86, 35 (1853); F. Wöhler u. J. Dean, *ibid.* 97, 5 (1856); B. Rathke, *ibid.* 152, 211 (1869); A. Schröder, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 4, 403 (1871).

[3] T. W. Campbell, H. G. Walker u. G. M. Coppinger, *Chem. Reviews* 50, 279 (1952).

[4] H. Rheinboldt in *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie*. 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1955, Bd. IX, S. 917.

[*] Als „isolog“ werden Verbindungen bezeichnet, die sich bei sonst gleicher Struktur lediglich durch ein oder mehrere Heteroatome aus der gleichen Vertikalgruppe des Periodensystems unterscheiden.

Trotz des unvollkommenen Materials scheint das wachsende Interesse, das den Organoselen-Verbindungen in neuerer Zeit – insbesondere von der biochemischen Seite – zuteil wird [5], eine kurze vergleichende Betrachtung der Reaktivität isologer organischer Verbindungen der VI. Gruppe des Periodensystems zu rechtfertigen. Verbunden damit wurde eine Auswahl neuer oder verbesserter präparativer Methoden, die der Gewinnung von Organoselen-Verbindungen dienen, insbesondere der wegen ihrer mannigfältigen Umwandelbarkeit als Zwischenprodukte wichtigen gesättigten und ungesättigten Selenide, deren zentrale Stellung aus Abb. I hervorgeht.

2. Vergleich der Reaktivität isologer organischer Verbindungen mit Elementen der VI. Gruppe

a) Induktiver Effekt der Heteroatome

Eine Übersicht über die Isomeren, die bei der Mononitrierung isologer Phenyl- und Benzyl-tri- und -dimethyl-oniumsalze entstehen, gaben Baker und Moffitt [6]. Sie läßt erkennen, daß die Ausbeute an meta-nitriertem Produkt innerhalb einer Vertikalgruppe mit wachsendem Atomgewicht abnimmt, innerhalb einer Periode jedoch zunimmt (Tabelle 1). Bei den Phenylverbindungen (1) mit Elementen der VI. Gruppe beobachtet man

Tabelle 1. Menge des bei der Nitrierung von Verbindungen vom Typ (1) und (2) entstehenden meta-Nitroproduktes in Abhängigkeit von der Art des Heteroelementes A



A	m-Nitro-(1)		m-Nitro-(2)	
	[%]	[%]	A	[%]
N	100	88	O	100
P	100	10,1	S	100
As	98,2	3,5	Se	100
Sb	86			16

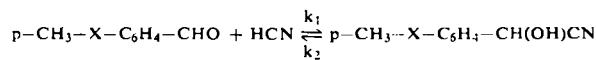
eine 100-prozentige meta-Nitrierung, was von den Autoren mit einer weitgehenden Fixierung des freien Elektronenpaares der Heteroatome gedeutet wird. Die beträchtliche Verschiebung der Isomerenverhältnisse beim Übergang zu den Benzyl-Derivaten (2) zeigt, in welchem Maß eine Methylengruppe den induktiven Effekt der Heteroatome und damit den Ablauf der Nitrierung verändert.

[5] K. Schwarz u. C. M. Foltz, J. Amer. chem. Soc. 79, 3292 (1957); H. Finck, Naturwissenschaften 47, 499 (1960); J. Bremer u. Yasuo Natori, Biochim. biophysica Acta 44, 367 (1960); H. Zalkin, A. L. Tappel u. J. P. Jordan, Arch. Biochem. Biophysics 91, 117 (1960); L. Pichat, M. Herbert u. M. Thiers, Tetrahedron 12, 1 (1961).

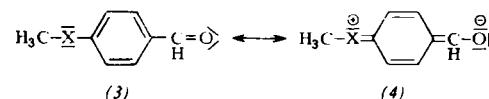
[6] J. W. Baker u. W. G. Moffit, J. chem. Soc. (London) 1930, 1722; A. Pollard u. R. Robinson, ibid. 1930, 1765; D. Vorländer u. K. Büchner, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1898 (1925); C. K. Ingold u. E. H. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1928, 2249; R. J. W. Le Févre, ibid. 1929, 2771.

b) Mesomerer Effekt der Heteroatome

Den Einfluß mesomerer Effekte auf die Reaktivität isologer Verbindungen der VI. Gruppe untersuchten Baker, Barrett und Tweed [7] an der Cyanhydrin-Bildung aromatischer Aldehyde des Typs m- und p-CH₃-X-C₆H₄-CHO (X = O, S, Se). Dabei zeigte sich, daß das Gleichgewicht



durch (+M)-Effekt der Heteroatome beeinflußt wird, da dieser bei den para-substituierten Verbindungen zu einer mehr oder weniger großen Resonanzstabilisierung führt [Grenzstrukturen (3) und (4)]. Eine größere Resonanzstabilisierung erfordert eine höhere Aktivierungsenergie für die Addition der Blausäure, was



sich in einer geringeren Geschwindigkeit der Cyanhydrin-Bildung (k_1) auswirken muß. Nimmt man die Reaktion des unsubstituierten Benzaldehyds mit HCN als Standardgleichgewicht, so bedeutet ein Anwachsen von $K = k_2/k_1$ einen steigenden (+M)-Effekt der Heteroatome. Falls bei den meta-substituierten Aldehyden im wesentlichen der induktive Effekt der Substituenten Abstufungen im Reaktionsablauf bedingt, gibt das Verhältnis $K_{\text{para}}/K_{\text{meta}}$ (Tabelle 2) Maßzahlen für den (+M)-Effekt von X (= O, S, Se).

Ähnliche Ergebnisse erhielten die gleichen Autoren [8] aus den Dissoziationskonstanten isologer aromatischer Carbonsäuren des Typs m- und p-CH₃-X-C₆H₄-COOH (X = O, S, Se). In diesem Fall wurde das Verhältnis $K_{\text{meta}}/K_{\text{para}}$ – bezogen auf die unsubstituierte Benzoësäure – als Maßzahl für die relative Größe des durch die Heteroatome ausgeübten (+M)-Effektes angesehen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{para}}/K_{\text{meta}}$ für die Cyanhydrin-Reaktion substituierter aromatischer Aldehyde und der Dissoziationskonstanten $K_{\text{meta}}/K_{\text{para}}$ für substituierte Benzoësäuren. Die Zahlen sind relative Werte.

p- oder m-Substituent	$K_{\text{para}}/K_{\text{meta}}$ Cyanhydrin-Rkt.	$K_{\text{meta}}/K_{\text{para}}$ Dissoziation
H	1	1
H ₃ C-O-	10,05	2,5
H ₃ C-S-	9,36	1,87
H ₃ C-Se-	8,98	1,85

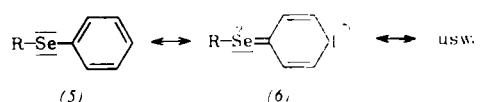
Hiermit im Einklang stehen die Resultate von Untersuchungen über die Dipolmomente isologer organischer Verbindungen der VI. Gruppe [9]. Aus ihnen geht her-

[7] J. W. Baker, G. F. C. Barrett u. W. T. Tweed, J. chem. Soc. (London) 1952, 2831.

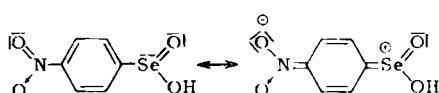
[8] J. W. Baker, G. F. C. Barrett u. W. T. Tweed, J. chem. Soc. (London) 1952, 2833.

[9] J. E. Coop u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1938, 1869; M. T. Rogers u. T. W. Campbell, J. Amer. chem. Soc. 69, 2039 (1947); 70, 1029 (1948); L. Chierici, H. Lumbroso u. R. Passerini, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 237, 611 (1953); L. Chierici, H. Lumbroso u. R. Passerini, Bull. Soc. chim. France 1955, 22, 686; H. Lumbroso u. G. Dumas, ibid. 1955, 651; H. Lumbroso, ibid. 1955, 648; Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, 19, 1 (1961).

vor, daß die Resonanz des nicht gebundenen $4(p_z)^2$ -Elektronenpaars des Selenes mit dem π -Elektronensystem des Phenylrings innerhalb der Grenzstrukturen



(5), (6) usw. schwächer als bei den Sauerstoff- und Schwefelisologen ist. Die einem derartigen Resonanzeffekt proportionalen „ π -Momente“ betragen z. B. für Anisol 0,9 D, für Thioanisol 0,5 D und für Selenoanisol 0,4 D. *Gould* und *McCullough* [10] haben ferner darauf hingewiesen, daß die log k-Werte der Dissoziationskonstanten substituierter Phenylseleninsäuren einschließ-



lich der p-Nitro-Verbindung beim Auftragen gegen die Hammettschen σ -Konstanten eine Gerade ergeben. Auch dies spricht für eine nur geringe Resonanz der Selen-Außenelektronen mit dem Phenylkern [11].

c) Bildung von Oniumsalzen

Eigene Untersuchungen sollten einer Klärung der Frage dienen, wie die Ladungsdichte der Heteroatome isologer organischer Verbindungen durch polare Substituenten-

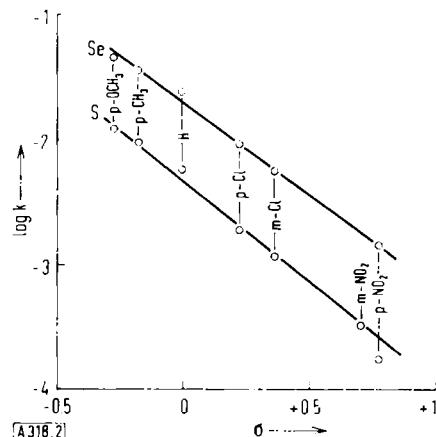


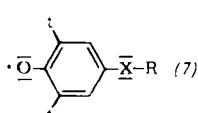
Abb. 2. $\log k = f(\sigma)$ für die Oniumsalzbildung isologer aryl-aliphatischer Sulfide und Selenide mit Dimethylsulfat
(Lösungsmittel: Benzylalkohol, $T = 45,2^\circ\text{C}$).

ρ (Sulfide): -1,14

ρ (Selenide): -1,32

[10] E. S. *Gould* u. J. D. *McCullough*, J. Amer. chem. Soc. 73, 1109 (1951).

[11] Bezuglich der Mesomerieverhältnisse bei isologen Radikalen



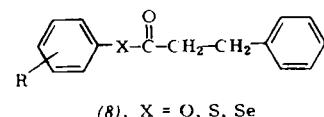
vom Typ (7) ($X = O, S, Se$; $t = \text{tert.-Butyl}$), vgl. E. Müller, K. Ley, K. Scheffler u. R. Mayer, Chem. Ber. 91, 2682 (1958); K. Scheffler, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 439 (1961); E. Müller, H. B. Stegmann u. K. Scheffler, Liebigs Ann. Chem. 645, 79 (1961); 657, 5 (1962).

effekte beeinflußt wird und in welcher Weise derartige Effekte gegebenenfalls über die Heteroatome hinweg auf benachbarte Reaktionszentren weitergeleitet werden.

Die kinetische Verfolgung der Bildung von Sulfonium- und Selenoniumsalzen durch Addition von Dimethylsulfat an isologe 3- und 4-substituierte Phenyl-methylsulfide und -selenide zeigte, daß das nucleophile Verhalten des Schwefels und des Selenes durch polare Substituenteneffekte nahezu gleichsinnig beeinflußt wird. Dies geht aus der angenäherten Parallelität der Regressionsgeraden hervor, die beim Auftragen der $\log k$ -Werte für die obengenannte Reaktion gegen Hammetts σ -Konstanten resultieren (Abb. 2). Das Diagramm vermittelt zugleich ein Bild von der gegenüber den Schwefelisologen beträchtlich erhöhten Nucleophilie der Selenide [12].

d) Hydrolyse isologer Phenylester

Die Frage, wie die Substituenteneffekte über die Heteroatome auf ein benachbartes Reaktionszentrum weitergeleitet werden, ließ sich durch die Untersuchung der alkalischen Hydrolyse isologer Phenyl-hydrocinnamate (8) beantworten [13, 14]. Die sich hierbei für die drei



isologen Estergruppen ergebenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind als relative Maßzahlen für die durch die Heteroatome bedingten Reaktivitätsunterschiede zu werten. Dagegen geben die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten innerhalb einer Estergruppe die polaren Effekte wieder, mit denen die Substituenten in der phenolischen oder der ihr isologen Gruppe auf das Reaktionszentrum einwirken. An der Parallelität der Hammett-Geraden (Abb. 3) erkennt man, daß die polaren Substituenteneffekte durch die Atome Sauerstoff, Schwefel und Selen in völlig gleicher Weise aufgenommen und weitergeleitet werden [13]. Offensichtlich wirken sich die unterschiedlichen Elektronegativitäten ($O = 3,5; S = 2,5; Se = 2,4$) [15] und Polarisierbarkeiten der Heteroatome in der vorliegenden Reaktion nicht aus; obgleich alle Hydrolysen unter X -Acyl-Spaltung verlaufen ($X = O, S, Se$), fällt die den Bindungsenergien ($E_{C-O} = 85,5 \text{ kcal/Mol}, E_{C-S} = 65 \text{ kcal/Mol}, E_{C-Se} = 58 \text{ kcal/Mol}$) [16] widersprechende Sequenz innerhalb

[12] J. Gosselck u. H. Barth, Z. Naturforsch. 16b, 280 (1961).

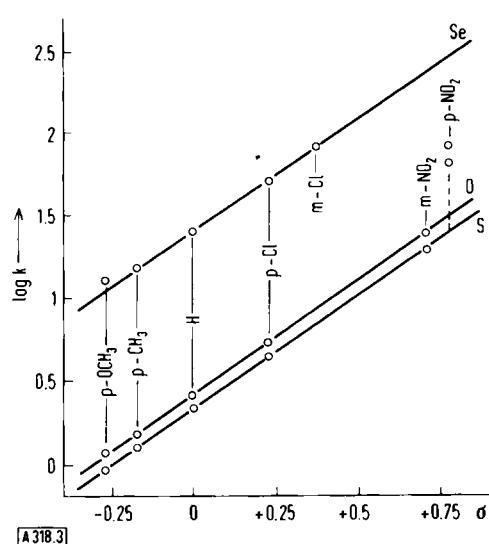
[13] J. Gosselck, H. Barth u. L. Béress, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[14] Bezuglich der Untersuchungen an isologen O- und S-Estern vgl. E. Tommila u. C. N. Hinshelwood, J. chem. Soc. (London) 1938, 1804; J. R. Schaefer, J. Amer. chem. Soc. 70, 1308 (1948); H. Böhme u. H. Schran, Chem. Ber. 82, 452 (1949); P. N. Rylander u. D. S. Tarbell, J. Amer. chem. Soc. 72, 3021 (1950).

[15] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 85.

[16] T. L. Cottrell: The Strengths of the Chemical Bond. 2. Aufl., Butterworths, London 1958, S. 275–276.

der drei Gruppen auf: $\text{Se} \gg \text{O} > \text{S}$ (Abb. 3). Inwieweit hier Solvations- und sterische Effekte den Mechanismus beeinflussen, bleibt zu klären.



ρ (Phenyl-hydrocinnamate): +1,46
 ρ (Phenyl-thiohydrocinnamate): +1,46
 ρ (Phenyl-selenohydrocinnamate): +1,47 [17]

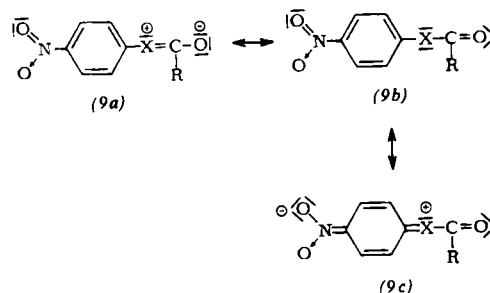
Die Hydrolysen wurden in 70- oder 80-proz. wäßrigem Aceton bei 0°C und bei $-16,5^\circ\text{C}$ durchgeführt. Bei der tieferen Temperatur ließ sich auch die Hydrolyse des 4-Nitrophenyl-selenohydrocinnamates kinetisch verfolgen, die bei 0°C in Sekundenschwelle ablief. Setzte man zunächst den für die $4-\text{NO}_2$ -Gruppe üblichen σ -Wert (+0,778) als Hammett-Konstante ein [18], der allerdings nicht die in einigen Fällen mögliche Resonanz der $4-\text{NO}_2$ -Gruppe mit dem Reaktionszentrum oder resonanzfähigen Elektronen anderer Atome berücksichtigt [19], so führten die Messungen in allen Versuchsreihen regelmäßig zu einem nahezu gleichen Abstand („Resonanzparameter“) der O-, S- und Se-Ester von den Regressionsgeraden. Die an den Geraden korrigierten σ -Werte ergeben sich dann zu:

$\sigma(4-\text{NO}_2\text{-Phenyl-hydrocinnamat})$:	+1,08
$\sigma(4-\text{NO}_2\text{-Phenyl-thiohydrocinnamat})$:	+1,05
$\sigma(4-\text{NO}_2\text{-Phenyl-selenohydrocinnamat})$:	+1,02

Der auf diese Weise erhaltene σ -Wert des 4-Nitrophenyl-thiohydrocinnamates stimmt praktisch mit demjenigen überein, der die Reaktivität des 4-Nitrothiophenols beschreibt (+1,04) [20]. Man kann deshalb annehmen, daß bei der Hydrolyse dieses Esters im wesentlichen die gleichen induktiven und mesomeren Effekte auftreten, die auch die Reaktivität des 4-Nitrothiophenols bestimmen und daß die Einbeziehung der Carbonylgruppe in das Resonanzsystem [Grenzstruktur (9a)] nur von untergeordneter Bedeutung ist.

[17] Ohne Berücksichtigung des $4-\text{OCH}_3$ -Substituenten, vgl. G. Kresze, W. Schramm u. G. Clewe, Chem. Ber. 94, 2066 (1961).
[18] L. P. Hammett, J. Amer. chem. Soc. 59, 96 (1937); Trans. Faraday Soc. 34, 156 (1938); H. H. Jaffé, Chem. Reviews 53, 191 (1953); J. Hine: Reaktivität und Mechanismus. Thieme, Stuttgart 1960, S. 71.

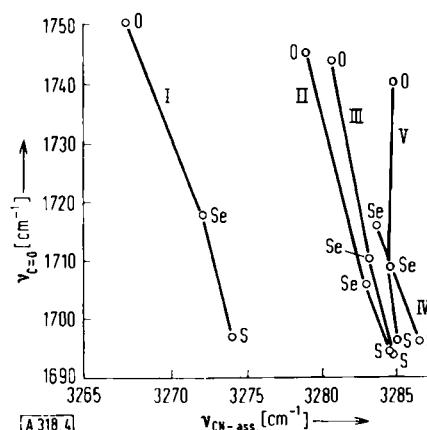
[19] M. S. Newman: Steric Effects in Organic Chemistry. Wiley, New York 1956, S. 576–578.
[20] H. H. Jaffé, Chem. Reviews 53, 228, 229 (1953); H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1959, S. 585.



Der etwas niedrigere Wert des 4-Nitrophenyl-selenohydrocinnamates ($\sigma = +1,02$) steht im Einklang mit den schon erwähnten Befunden anderer Autoren. Er läßt sich mit der im Vergleich zu den S-Isologen aus Gründen der Doppelbindungsregel weniger begünstigten Ausbildung der Grenzstruktur (9c) interpretieren [21]. Andererseits liegt der für das 4-Nitrophenyl-hydrocinnamat ermittelte σ -Wert (+1,08) beträchtlich unterhalb des aus der Reaktivität des 4-Nitrophenols abgeleiteten Wertes (+1,27), was für eine bevorzugte Ladungsverteilung entsprechend der Grenzstruktur (9a) mit relativ basischem Carbonyl-O-Atom spricht.

e) Basizität der Carbonylgruppe in isologen Estern

Um die Unterschiede in der relativen Ladungsdichte am Carbonyl-O-Atom von Sauerstoff-, Schwefel- und Selen-Estern zu bestimmen, haben wir Basizitätsmessungen nach einer von Cook [22], Baker und Harris [23] entwickelten Methode durchgeführt [24]. Je stärker die intermolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem Carbonyl-O-Atom und einer CH-aciden Verbindung ist – wir benutzten Phenylacetylen – um so mehr ist eine im Spektrum neu auftretende Absorptionsbande für die assozierte CH-Gruppe ($\nu_{\text{CH-ass.}}$) gegenüber der Bande für die freie CH-Gruppe ($\nu_{\text{CH-unass.}}$) nach kleineren Wellenzahlen verlagert. Die Differenz $\nu_{\text{CH(unass.)}} - \nu_{\text{CH}(ass.)}$ gibt dann ein relatives Maß für die Basizität.



(I) = $\text{CH}_3-\text{X}-\text{CO}-\text{CH}_3$; (II) = $\text{CH}_3-\text{X}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{Ph}$; (III) = $\text{CH}_3-\text{X}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{Ph}$; (IV) = $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{X}-\text{CO}-\text{CH}_3$; (V) = $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{X}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{Ph}$

- [21] G. Baddeley, J. chem. Soc. (London) 1950, 663; J. Gosselck, Chem. Ber. 91, 2347 (1958).
[22] D. Cook, J. Amer. chem. Soc. 80, 49 (1958); T. L. Brown, ibid. 80, 3514 (1958).
[23] A. W. Baker u. C. H. Harris, J. Amer. chem. Soc. 82, 1923 (1960).
[24] J. Gosselck u. J. Meinrenken, unveröffentlicht.

Die Ergebnisse eigener Messungen stimmten mit vergleichbaren Werten anderer Autoren überein. Abbildung 4 läßt deutlich die relativ hohe Basizität der O-Ester erkennen, während sich die Se-Isologen noch vor den S-Isologen einordnen.

Übrigens zeigte sich bei den IR-spektroskopischen Untersuchungen, daß die polaren Substituenteneffekte von den Heteroatomen auch in den unteren angeregten Zuständen gleichsinnig aufgenommen und weitergeleitet werden. So erhält man z. B. beim Auftragen der Carbonylfrequenzen ($\nu_{C=O}$) isologer substituierter Phenyl-hydrocinnamate gegen die Hammett-Konstanten ebenfalls Parallelen (Abb. 5), deren Reihenfolge interessanterweise nicht der entspricht, die nach den Elektronegativitäten der Heteroatome zu erwarten ist [25].

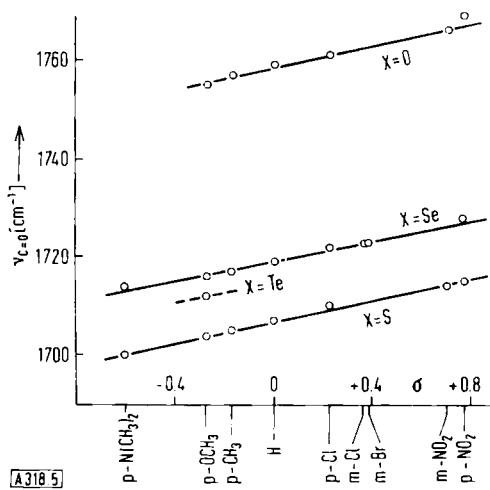


Abb. 5. C=O-Valenzschwingungen der Ester vom Typ (8)

Die bisher bei allen untersuchten Estern beobachtete Mittelstellung der Se-Isologen [26] ist mit großer Wahrscheinlichkeit als eine Folge der Superposition von Masseneffekten über mesomere und induktive Effekte anzusprechen. Bezüglich des Masseneffektes auf die Lage „charakteristischer“ Banden sei auf eine Untersuchung von Overend und Sherer [27] hingewiesen. Am Beispiel isologer Kohlensäurehalogenide des Typs O=C(X,Y) zeigten sie, daß die Kraftkonstante der C=O-Valenzschwingung nicht allein von den durch die Substituenten X und Y wirkten polaren Effekten abhängt. Sie enthält vielmehr noch zusätzliche Anteile, die von den Valenzschwingungen der C-Hal-Bindungen ($K_{(C-X)}$; $K_{(C-Y)}$) und von den Deformationsschwingungen ($D_{(X-C-Y)}$; $D_{(O-C-Y)}$; $D_{(O-C-X)}$), die ebenfalls einen sterischen Einfluß haben, herrühren. Erst die Superposition all dieser Kräfte legt die experimentell beobachtete Frequenz fest.

Eine angenäherte Proportionalität besteht, wie aus Abbildung 6 zu ersehen ist, auch zwischen den log k-Werten für die Hydrolyse isologer substituierter Phenyl-hydrocinnamate und den Wellenzahlen ihrer C=O-Valenzschwingungen [28]. Die bisher bekannten Beziehungen zwischen den reaktiven Eigenschaften von Molekülen und ihren IR-Spektren, die sich gegebenen-

- [25] J. Gosselck, Z. Naturforsch. 16b, 404 (1961).
- [26] J. Gosselck u. J. Meinrenken, unveröffentlicht.
- [27] J. Overend u. J. R. Sherer, Spectrochim. Acta 16, 773 (1960).
- [28] J. Gosselck, H. Barth u. L. Béress, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

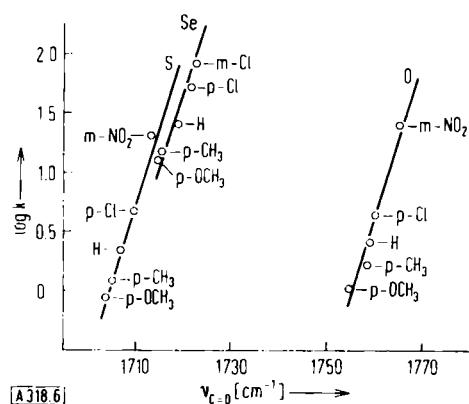


Abb. 6. log k-Werte der alkalischen Hydrolyse isologer substituierter Phenyl-hydrocinnamate vom Typ (8), aufgetragen gegen die Wellenzahl der C=O-Valenzschwingungen dieser Ester

falls zu halbquantitativen Voraussagen über Reaktionsabläufe heranziehen lassen [29], haben damit ihre Ausdehnung auf eine Vertikalgruppe des Periodensystems gefunden.

f) UV-Absorption isologer Verbindungen

Auf die zahlreichen Untersuchungen über die UV-Absorptionen isologer organischer Verbindungen der VI. Gruppe kann hier nicht näher eingegangen werden [30]. Als Charakteristikum sei lediglich auf die in der Richtung O- < S- < Se-Isologe zunehmende bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande isologer Äther hingewiesen. Diese Bande tritt als Folge von $n \rightarrow \sigma^*$ - oder $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen der nichtbindenden Elektronenpaare der Heteroatome auf; sie kann bei ungesättigten Verbindungen durch $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge überlagert sein. Die erwähnten Verschiebungen findet man bei offenen und cyclischen, gesättigten und ungesättigten isologen Äthern. Sie beruhen auf der mit zunehmendem Atomgewicht (abnehmender Elektronegativität) leichteren Anregbarkeit der nichtbindenden Elektronenpaare der Heteroatome. Die mit nur geringen Intensitätsänderungen verbundenen Verschiebungen der längstwelligen Absorptionsbanden isologer Chromanone (10) und Chromone (11) (Tabelle 3) sind erwar-

[29] H. A. Staab, W. Otting u. A. Ueberle, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 1000 (1957); H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1959, S. 280–282, 590, dort Literaturangaben; H. A. Staab, Angew. Chem. 74, 409 (1962).

[30] O. Behaghel u. K. Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 88 (1936); R. S. Mulliken, J. chem. Physics 7, 339 (1939); M. Nguyen-Quangh Trinh, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 232, 2023 (1951); K. Bowden u. E. A. Braude, J. chem. Soc. (London) 1952, 1068; J. F. Baker, G. F. C. Barrett u. W. T. Tweed, ibid. 1952, 2834; G. Milazzo, Gazz. chim. ital. 82, 362 (1952); G. Milazzo u. L. Paolini, ibid. 82, 576 (1952); L. Chierici u. R. Passerini, Rend. accad. Lincei 8, 14, 99 (1953); L. Chierici, H. Lumbruso u. R. Passerini, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna 12, 127 (1954); R. Passerini, J. chem. Soc. (London) 1954, 2256; A. Cerniani u. R. Passerini, ibid. 1954, 2261; G. Bergson, Arkiv för kemi 13, 11 (1958); L. Chierici u. G. Pappalardo, Gazz. chim. ital. 89, 560, 1900 (1959); G. Milazzo u. G. DeAltì, Rendiconti dell'istituto super sanità 22, 787 (1959); L. Chierici u. G. Pappalardo, Gazz. chim. ital. 90, 69 (1960); A. Bellotti u. L. Chierici, ibid. 90, 1125 (1960); G. Modena, Adv. molecular Spectroscopy 1962, 483; vgl. H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1959, S. 308; J. Gosselck u. E. Wolters, unveröffentlicht.

Tabelle 3. Maxima und Intensitäten der längstwelligen Absorptionsbanden isologer Chromanone (10) und Chromone (11)



Verbindung	λ_{\max} [m μ]	$\log \epsilon$
(10), X = O	321	3,62
	X = S	346
	X = Se	353
(11), X = O	298,3	3,88
	X = S	334,0
	X = Se	349,0
		4,01

tungsgemäß zwischen den Sauerstoff- und Schwefelisologen wesentlich größer als zwischen den Schwefel- und Selenverbindungen.

3. Relative Elektronendonator-Eigenschaften isologer Äther und Alkohole

Untersuchungen an Koordinationsverbindungen isologer Dialkyläther mit Trimethyl-aluminium als Elektronenacceptor ergaben, daß die Stabilität der Komplexe in dieser Reihenfolge abnimmt: O > S > Se > Te [31]. Als ein besonders geeigneter Acceptor, der es gestattet, die relativen Donator-Eigenschaften isologer Äther und Alkohole miteinander zu vergleichen, erwies sich Trimethyl-gallium. In der Dampfphase durchgeföhrte Dissoziationsmessungen ergaben hier für die Komplexe $(CH_3)_3Ga-\overset{\ominus}{X}-(CH_3)_2$ (X=O, S, Se, Te) die Stabilitätsfolge: O>Se>S = Te [32] (Tabelle 4).

Tabelle 4. Dissoziation von Komplexen des Typs $(CH_3)_3Ga-\overset{\ominus}{X}(CH_3)_2$ in der Dampfphase bei 100 °C

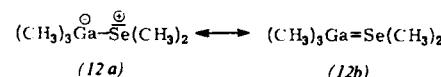
X	Dissoziation [%]	Diss.-Wärme ($-\Delta H$) [kcal/Mol]
O	70	9
S	90	8
Se	78	10
Te	90	8

Nach den von Coates entwickelten qualitativen Vorstellungen sollen die Koordinationsverbindungen der O-Isologen – etwa mit Bor-, Aluminium- und Galliumtrialkylen – vornehmlich durch die elektrostatische Anziehung zwischen der Ladungswolke des Sauerstoffs und dem positiven Zentrum des Acceptors zustandekommen. Dagegen wird die Donator-Acceptor-Beziehung bei den Komplexen mit Atomen höherer Gruppen des Periodensystems zu einem wesentlichen Teil durch die Resonanz zwischen der „echten“ koordinativen Grenzstruktur ($\overset{\ominus}{A}-\overset{\oplus}{B}$) und einer durch Einbeziehen von d-Orbitalen in die Doppelbindung resultierenden Grenzstruktur ($A=B$) mit kovalentem Charakter bestimmt.

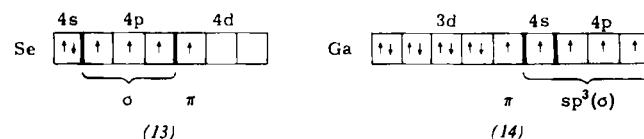
[31] N. Davidson u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 64, 316 (1942); G. E. Coates, J. chem. Soc. (London) 1951, 2003.

[32] G. E. Coates, J. chem. Soc. (London) 1951, 2003.

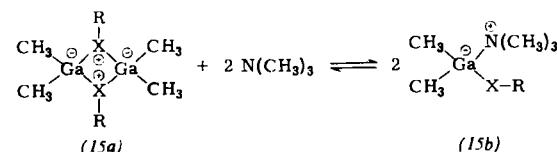
So läßt sich z. B. die Ladungsverteilung in der Koordinationsverbindung aus Trimethyl-gallium und Dimethyl-selenid durch die Grenzstrukturen (12a) und (12b)



umschreiben, wobei für Struktur (12b) die Elektronenkonfigurationen (13) und (14) angenommen werden.

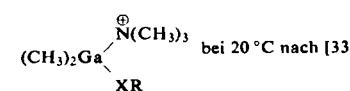


Die aus den isologen Alkoholen und Trimethyl-gallium entstehenden Dimeren des Typs (15a) (X=O,S,Se) sind in der Dampfphase bis 170 °C nicht merklich dissoziiert. Die aus Methanol erhaltene Verbindung (15a) (X=O, R=CH₃) unterliegt zum Unterschied von den weniger stabilen Schwefel- und Selen-Isologen (X=S, Se; R=CH₃) nicht der Verdrängungsreaktion mit Trimethylamin.



Ähnliche Dimere bildet Trimethyl-gallium auch mit Phenolen, Thio- und Selenophenol, z. B. [(CH₃)₂Ga-SeC₆H₅]₂. Bei den aryl-haltigen Koordinationsverbindungen tritt in allen Fällen eine Verdrängung durch Trimethylamin ein. Coates [33] hat die Dissoziationsdampfdrucke derartiger Trimethylamin-Addukte gemessen und sie in Beziehung zu den Donator-Eigenschaften des Restes --XR (X=O,S,Se; R=CH₃, Phenyl, subst. Phenyl) gesetzt. Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, nimmt der Donator-Charakter der Heteroatome in der Richtung O>S>Se ab, und zwar sowohl bei den phenyl- als auch bei den methyl-substituierten Addukten. Ein Austausch von Methyl gegen Phenyl führt ebenfalls zu einer Abnahme des Dissoziationsdampfdruckes. In der tert. Butylphenoxy-Gruppe hat der Sauerstoff einen stärkeren Donator-Charakter als in der Phenoxy-Gruppe, Chlor als Phenyl-Substituent verringert ihn.

Tabelle 5. Dissoziationsdampfdrucke der Verbindungen



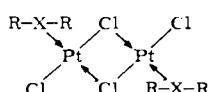
-XR	p [Torr]	-XR	p [Torr]	-XR	p [Torr]
-O-CH ₃	Kein Addukt	-O-C ₆ H ₄ -t.C ₄ H ₉	14	-O-Ph	6,1
-S-CH ₃	10,3–10,4	-O-C ₆ H ₄ -pCl	1,5	-S-Ph	0,4
-Se-CH ₃	4,5			-Se-Ph	0,1–0,2

Chatt und Venanzi [34] fanden, daß die Stabilität der Koordinationsverbindungen (16) des Platin(II)-chlorids mit isologen Alkyläthern in der Reihenfolge S>Te>Se abnimmt.

[33] G. E. Coates: Organo-Metallic Compounds. 2. Aufl., Methuen, London, Wiley, New York 1960, S. 149–150.

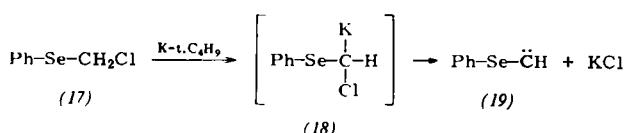
[34] J. Chatt u. L. M. Venanzi, J. chem. Soc. (London) 1955, 2787.

Hier wie bei der Addition von Alkylhalogeniden und Dimethylsulfat an isologe Äther, die zu Sulfonium-, Selenonium- und Telluronium-Salzen führt, erwiesen sich die Sauerstoff-Isologen praktisch als unfähig, stabile Verbindungen zu bilden.

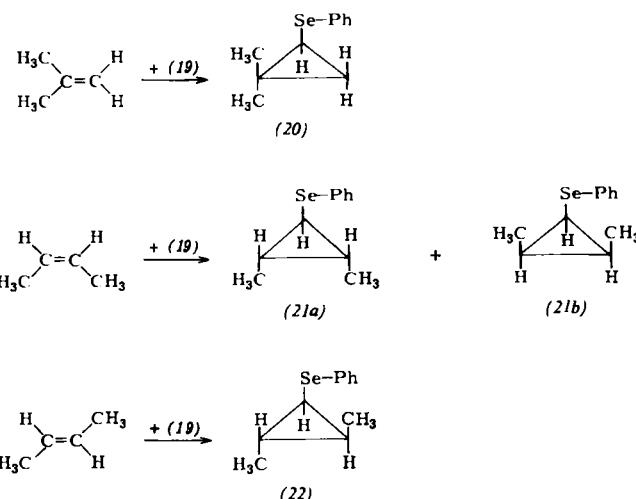


(16). X = O, S, Se; R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇

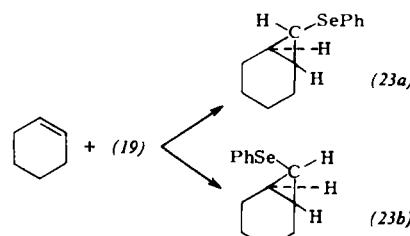
den. Dies geht auch aus einer Untersuchung über die Stabilität von Komplexverbindungen isologer sulfonierter aromatischer Äther mit Ag^+ -Ionen hervor. In Tabelle 6 sind die Logarithmen der ersten Stabilitätskonstanten ($\log K_1$) wiedergegeben, die als Maßzahlen für die Affinitäten der Liganden zum Silber-Ion anzusehen sind [35].



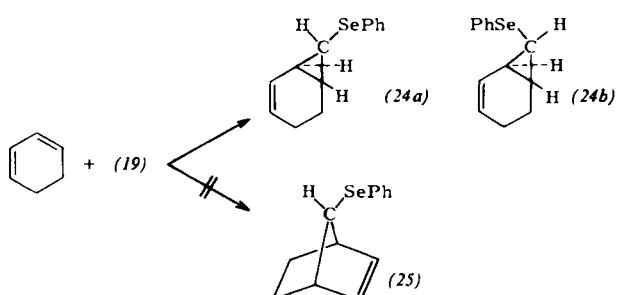
Bei einer Gesamtausbeute von etwa 70% liefert Cyclohexen mit Phenylseleno-carben ein 2:1-Gemisch von exo- und endo-Phenyl-seleno-norcaran, (23a) und (23b), jedoch ist hier die Konfigurationszuordnung noch unsicher. Unter der Annahme, daß das Verhältnis der Produkte kinetisch kontrolliert und der zum cis-Isomeren führende Übergangszustand aus sterischen Gründen der energiereichere ist, wird dem in größerer Menge entstehenden Isomeren vorläufig die exo-Kon-



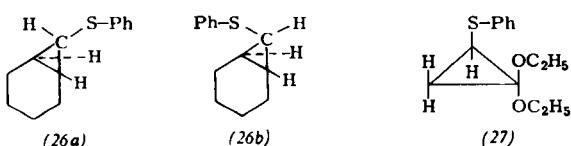
figuration (23a) zugeschrieben. Benutzt man Cyclohexadien als Abfangreagens, so entstehen die konfigurationsisomeren Phenylseleno-norcarenene (24a) und (24b)



[Gesamtausbeute 68 %]. Auch hier ist das exo/endo-Verhältnis 2:1. Aus der Tatsache, daß das 7-Phenyl-seleno-norbornen (25) nicht unter den Reaktionsprodukten anzutreffen ist, folgern die Autoren eine Bevorzugung der Addition des Carbens in 1,2-Stellung.

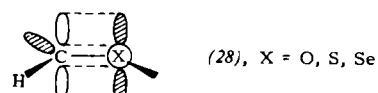


Auch die von *Schöllkopf* und Mitarbeitern auf gleichen oder ähnlichen Wegen dargestellten Aroxy-, Alkoxy-, Arylmercapto- und Alkylmercapto-carbene lagern sich stereospezifisch unter cis-Addition an olefinische Doppelbindungen an [37]. Beispielsweise ergibt das durch Metallierung von Chlor-methyl-phenyl-sulfid mit Butyllithium entstehende Phenyl-mercapto-carben mit Cyclohexen die entsprechenden cis-trans-isomeren 7-Phenylmercapto-norcarane (26a) und (26b); mit Keten-diäthylacetal entsteht in 80-proz. Ausbeute 1-Phenylmercapto-2,2-diäthoxy-cyclopropan (27).



[37] U. Schöllkopf u. A. Lerch, Angew. Chem. 73, 27 (1961); U. Schöllkopf, A. Lerch, W. Pitteroff u. G. J. Lehmann, ibid. 73, 765 (1961); U. Schöllkopf, A. Lerch u. W. Pitteroff, Tetrahedron Letters 1962, 241; U. Schöllkopf u. G. Lehmann, ibid. 1962, 165.

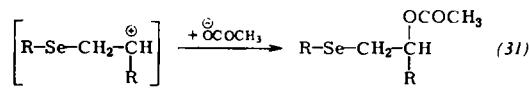
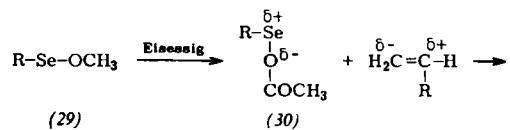
In Anlehnung an eine von *Skell* und *Woodworth* [38] gegebene Deutung der Singulett-Konfiguration des Carbens und des Dibrom-carbens diskutieren die Autoren die Möglichkeit einer Resonanzstabilisierung der isologen Carbene, die



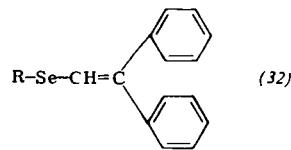
durch Ausbilden einer p_{π} - p_{π} -Bindung infolge Überlappung des leeren p -Orbitals des Zentralatoms und eines gefüllten p -Orbitals des Liganden zustandekommt (28).

5. Neuere Methoden zur Darstellung organischer Selenide

Eine Methode, die sich zur Gewinnung von gesättigten und α,β -ungesättigten Seleniden verwenden lässt, fanden *Hötzle* und *Jenny* [39]. Arylselenenyl-acetate (30), die aus Selenensäureestern (29) in Gegenwart von Eisessig entstehen und deren Isolierung im allgemeinen nicht erforderlich ist [40], addieren sich an unpolare oder schwach polarisierte olefinische Doppelbindungen zu Seleniden des Typs (31).



Läßt man das Selenenyl-acetat jedoch auf starker polarisierte Äthylene, etwa vom Typ des 1,1-Diphenyl-äthylen, einwirken, so erhält man Substitutionsprodukte der Konstitution (32).



Wird der Eisessig durch Pyridin ersetzt, so erhöht sich nicht nur die Substitutionsgeschwindigkeit der Selenenylacetate, es reagieren nunmehr auch momentan Arylselenenyl-bromide und – nach kurzem Erwärmen – Arylselenocyanate in der gleichen Weise. Ähnlich wie bei der Addition erfolgt auch bei der Substitution primär ein elektrophiler Angriff an der negativierten CH_2 -Gruppe der Äthylene, worauf ein Proton abgespalten und durch den Arylselen-Rest ersetzt wird. Die reaktionsbeschleunigende Wirkung des Pyridins, die auch bei der Darstellung von Sulfonsäureestern aus Sulfenylchlorid und Alkoholen beobachtet wurde [41], wird auf die Locke-

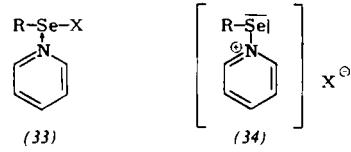
[38] P. S. Skell u. R. C. Woodworth, J. Amer. chem. Soc. 78, 4496 (1956); R. C. Woodworth u. P. S. Skell, ibid. 81, 3383 (1959).

[39] G. Hötzle u. W. Jenny, Helv. chim. Acta 41, 593 (1958).

[40] G. Hötzle u. W. Jenny, Helv. chim. Acta 41, 331 (1958).

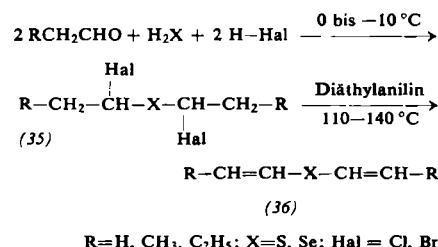
[41] N. Kharasch, D. P. McQuarrie u. C. M. Buess, J. Amer. chem. Soc. 75, 2658 (1953).

rung der Se–X-Bindung in einem Anlagerungskomplex (33) oder einem ionischen Zwischenprodukt (34) zurückgeführt.

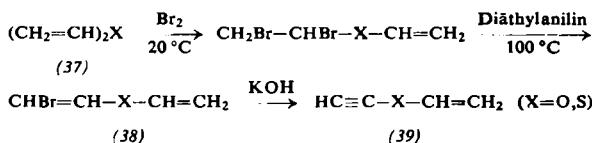


Die Substitutionsreaktionen der Selenenyl-acetate und Selenocyanate lassen sich nicht auf Sulfensäure-ester oder auf Rhodanide übertragen und sind damit ein Beispiel für das häufig beobachtete voneinander abweichende Verhalten isologer S- und Se-Verbindungen.

Isologe alkylierte und nicht alkylierte Divinyläther erhielten *Brandsma* und *Arens* [42] beim gleichzeitigen Einleiten von Schwefel- oder Selenwasserstoff und wasserfreiem Halogenwasserstoff in Aldehyde; die zunächst entstehenden α,α' -Dihalogen-thio(seleno)-äther (35)



spalten in Gegenwart von Diäthylanilin Halogenwasserstoff ab und ergeben Di-(alkyl-1-vinyl)-thio- und -seleno-äther (36). Die Ausbeuten liegen zwischen 40 und 50 %. (2-Bromvinyl)-vinyl-äther oder -thioäther (38) entstehen durch Bromierung und anschließende Abspaltung von Bromwasserstoff aus Divinyläthern (37). Beim Erhitzen mit gepulvertem Kaliumhydroxyd spalten die Äther (38) Bromwasserstoff ab, so daß Vinyloxy-äthin bzw. Vinylthio-äthin (39) gebildet werden [43]. Der Versuch, das Se-Isologe auf gleichem Wege zu erhalten, ergab bei der HBr-Abspaltung aus dem (2-Bromvinyl)-vinyl-selenid nur geringe Ausbeuten.

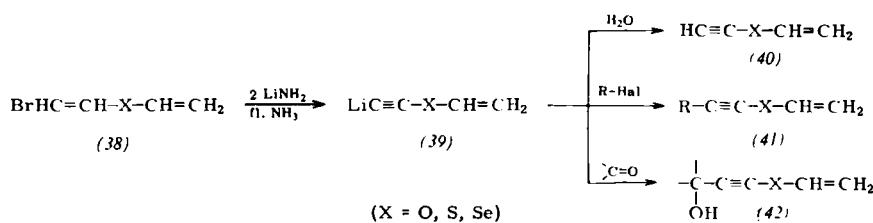


Eine wesentliche Verbesserung und Erweiterung des Verfahrens ergibt die Dehydrobromierung der isologen (Bromvinyl)-vinyl-äther (38) mit Lithiumamid in flüssigem Ammoniak. Das in diesem Fall entstehende Lithium-Derivat des Äthinyl-vinyl-äthers (39) führt bei der Hydrolyse zum freien Äthinyl-vinyl-äther (40); es läßt sich mit Alkylhalogeniden in Alkinyl-vinyl-äther (41) und mit Ketonen in Carbinole (42) überführen. Die Ausbeuten an Äthern liegen bei den S- und Se-Isologen zwischen 50 und 70 %.

[42] L. Brandsma u. J. F. Arens, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 81, 34 (1962).

[43] L. Brandsma u. J. F. Arens, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 81, 540 (1962).

Einen interessanten Parallelfall zu den oben beschriebenen C=O-Valenzschwingungen isologer Ester bilden die C=C-Valenzschwingungen isologer Vinyl-äthinyl-äther, deren Frequenz mit den Elektronegativitäten und Atomgewichten der Heteroatome nicht gleichläuft (Tabelle 7).

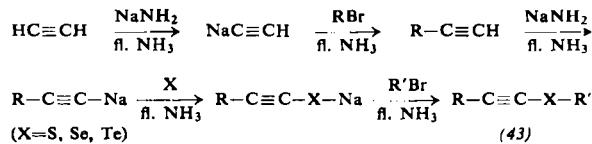


Im Laboratorium von Arens wurde außerdem eine ebenso elegante wie einfache Methode entwickelt, um Äthinyl-thio-, -seleno- und -telluro-äther (43) in Ausbeuten von 50 bis 70% darzustellen [44]. Man alkyliert zunächst die aus Acetylenen und Natriumamid erhaltenen

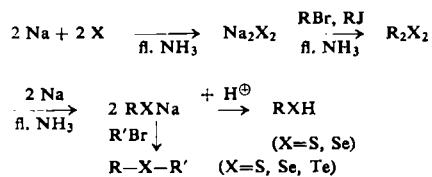
Tabelle 7. Lage der C=C- und C≡C-Valenzschwingungen isologer Vinyl-äthinyl-äther vom Typ (40)

X in (40)	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} [\text{cm}^{-1}]$	$\nu_{\text{C}=\text{C}} [\text{cm}^{-1}]$
O	2290	1630
S	2200	1580
Se	2200	1600

Na-Acetylde, versetzt sodann mit fein gepulvertem Schwefel, amorphem Selen oder Tellur in kleinen Portionen und alkyliert die entstehenden Na-Salze unmittelbar. Die gesamte Reaktion wird in flüssigem Ammoniak durchgeführt und hat den Vorteil, daß sich eine vorherige Darstellung von Thiolen oder Selenolen erübrigt.



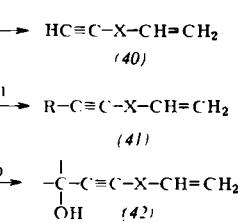
Brandsma und Wijers [45] gelang es, die bisher üblichen Methoden zur Gewinnung von Dialkyl-sulfiden und -seleniden sowie der Thiole und Selenole, die in der Regel auf Alkylierungen von Sulfiden, Disulfiden, Hydrogensulfiden und ihrer Se-Isologen beruhen, wesentlich zu verbessern. Sie lassen Alkylhalogenide unmittelbar auf Lösungen von Natrium und Schwefel, Selen oder Tellur in flüssigem Ammoniak einwirken. Während mit tert. Butylbromid unter diesen Bedingungen nur Spuren der Di-tert. butyl-sulfide, -selenide und -telluride entstehen, geben primäre und sekundäre Halogenide in der



[44] L. Brandsma, H. Wijers u. J. F. Arens, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 81, 583 (1962); vgl. M. Schmidt u. V. Potschka, Naturwissenschaften 7, 302 (1963).

[45] L. Brandsma u. H. Wijers, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 82, 68 (1963).

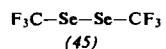
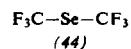
Regel Ausbeuten über 80%. Auch Thiole und Selenole lassen sich so erhalten, wenn man die primär entstehenden Disulfide und Diselenide mit Natrium spaltet und das Produkt nach Verdampfen des Ammoniaks ansäuert.



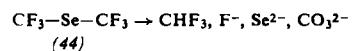
Die Reaktivität der Na-Sulfide und -Selenide steigt in der Reihenfolge: $\text{Na}_2\text{S} < \text{Na}_2\text{S}_2 < \text{Na}_2\text{Se} < \text{Na}_2\text{Se}_2$. Auch die Thiole und Selenole ergeben nach diesem Verfahren, das einen weiten Anwendungsbereich besitzt, gute bis sehr gute Ausbeuten (z. B. CH_3SH : 69%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SeH}$: 86 %).

6. Fluorierte Organoselen-Verbindungen

Bei der Einwirkung von Trifluor-jodmethan auf Selen entstehen Bis-(trifluormethyl)-selenid (44) und Bis-(trifluormethyl)-diselenid (45) im Verhältnis 1:4. Im Gegensatz dazu liefert Trifluor-jodmethan mit Schwefel



in der Hauptsache das Bis-(trifluormethyl)-disulfid sowie das -tri- und -tetrasulfid, aber kein Monosulfid. Das Selenid (44) ist gegenüber Wasser oder wäßrigem Alkali, verdünnten Säuren, ja sogar gegenüber HNO_3 beständig und wird erst durch äthanolische KOH bei 100°C hydrolysiert. Die Verbindung zeigt, bedingt



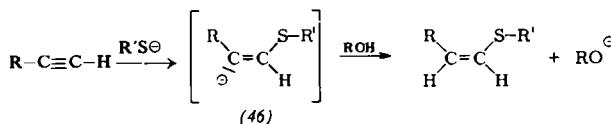
durch die hohe Elektronegativität der beiden CF_3 -Gruppen, kaum noch basischen Charakter. Sie gibt weder mit HgCl_2 Komplexverbindungen, noch entstehen mit Alkylhalogeniden Selenonium-Salze, oder mit Halogen Selenid-dihalogenide [46].

Dagegen erwies sich das Bis-(trifluormethyl)-diselenid (45) als wesentlich reaktionsfähiger. Es bildet mit überschüssigem Chlor ein farbloses Trichlorid, CF_3SeCl_3 , mit äquimolaren Mengen das entsprechende Selenenyl-chlorid, $\text{CF}_3\text{-Se-Cl}$. Bei der Einwirkung von Brom auf (45) erhält man Trifluormethyl-selenenylbromid. Konzentrierte Salpetersäure überführt (45) in die Trifluormethyl-seleninsäure, $\text{CF}_3\text{-SeO}_2\text{H}$, die sich jedoch nicht zur Selenonsäure oxydieren läßt. Beim Schütteln von (45) mit Quecksilber bildet sich das Hg-Salz des Trifluormethyl-selenols, $\text{CF}_3\text{-Se-Hg-Se-CF}_3$, das beim Erwärmen in Gegenwart von Chlorwasserstoff in CF_3SeH und (45) zerfällt. Allgemein sind die Trifluormethyl-Derivate des Selens reaktionsfähiger als die isologen Schwefelverbindungen.

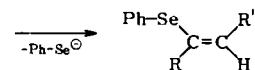
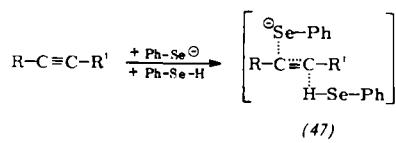
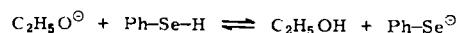
[46] J. W. Date, H. J. Emeléus u. R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. (London) 1958, 2939.

7. Stereospezifität der Addition von Selenolen an C≡C-Bindungen

Aliphatische und aromatische Selenole, aber auch Selenwasserstoff, lassen sich an C≡C-Bindungen anlagern, wobei leicht in exothermer Reaktion α,β-ungesättigte Selenide entstehen [47]. Hinsichtlich ihrer Stereospezifität verlaufen derartige Additionen weitgehend ähnlich wie die Reaktionen der Organoschwefel-Verbindungen, d. h. es entstehen im basischen Medium überwiegend oder nur die cis-Isomeren. Truce und Mitarbeiter [48] führen die bevorzugte Bildung der cis-Isomeren bei der basisch katalysierten Addition von Thiolen an Acetylene auf das intermediäre Auftreten von Carbanionen zurück, denen in Analogie zur Stereoisomerie der isoelektronischen Oxime eine gewisse Konfigurationsstabilität zugesprochen wird. Im Zwischenprodukt (46) befindet sich der Sulfid-Rest aus elektrostatischen Gründen im größten Abstand zum Elektronenpaar des Carbenat-C-Atoms, also in trans-Stellung, so daß die anschließende rasche Protonierung durch das Lösungsmittel zum cis-Addukt führt.



Neben diesem schrittweisen Mechanismus wird auch ein „gleitender“ in Erwägung gezogen, der ebenfalls die bevorzugte Bildung der cis-Isomeren zu erklären vermag. In diesem Fall addieren sich der nucleophile Partner und das Proton gleichzeitig, jedoch von entgegengesetzten Seiten. Mit diesen Vorstellungen erklären Chierici und Montanari [47] auch die Bildung der cis-Arylselenoacrylsäuren bei der Addition von Selenophenolen an Propiolsäure, während nach Ansicht russischer Autoren [49] das Proton bei der Anlagerung von Selenophenol an Phenylacetylen und an Tolan nicht aus dem Lösungsmittel, sondern vom Selenol selbst stammt [47] als Zwischenstufe.



[47] L. Chierici u. F. Montanari, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna 14, 78 (1956); J. Gosselck u. E. Wolters, Z. Naturforsch. 17b, 131 (1962).

[48] W. E. Truce, J. A. Simms u. M. M. Boudakian, J. Amer. chem. Soc. 78, 696 (1956); W. E. Truce u. J. A. Simms, ibid. 78, 2758 (1956); W. E. Truce u. R. F. Heine, ibid. 81, 1170 (1959).

[49] E. G. Kataev u. V. N. Petrov, J. allg. Chem. (russ.) 32, 3699 (1962); L. M. Kataeva, L. N. Anonimova, L. K. Juldaseva u. E. G. Kataev, ibid. 32, 3965 (1962).

Im Einklang mit diesen Vorstellungen wird die 1,2-Addition durch elektronenanziehende Substituenten am Acetylen (z. B. -C₆H₅, -CO-C₆H₅, -COOR, -COOH) gefördert; umgekehrt führen Substituenten, die induktiv oder durch Resonanz die Elektronendichte am (vom Substituenten aus) β-ständigen C-Atom des Acetylen-Systems erhöhen, zum nucleophilen Angriff des Thiolates oder Selenolates am α-C-Atom. So addieren sich z. B. Thiole und Selenophenol an 1-Hexin (48) und an Äthoxy-acetylen (49) unter Bildung 1,1-substituierter Äthylene, (50) bzw. (51) [50].

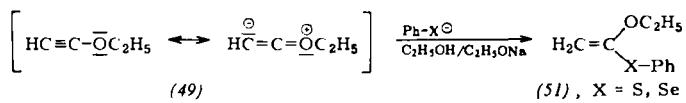
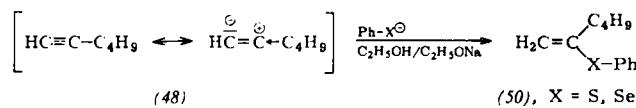


Tabelle 8 zeigt die Unterschiede in der Stereoselektivität bei Additionen von Thio- und Selenophenol an substituierte Acetylene [51].

Tabelle 8. Stereoselektivität bei der Addition von Thio- und Selenophenol an substituierte Acetylene. Reaktionsmedium: Tetrachlorkohlenstoff

Substrat	Temp. [°C]	Konfiguration des Adduktes	
		mit Thiophenol	mit Selenophenol
Phenylacetylen	20	überw. trans	cis
Phenylacetylen	76	trans	cis u. trans
Propiolsäure-äthylester	20	cis u. trans	überw. cis
Propiolsäure-äthylester	76	überw. trans	überw. cis
Benzoylacetylen	20	überw. cis	cis
Äthoxyacetylen	20	überw. cis	cis

Es ist interessant, daß sich Selenophenol im neutralen Medium stereospezifischer als Thiophenol anlagert und auch hier bei niedrigen Temperaturen überwiegend oder ausschließlich zu den cis-Verbindungen führt. Das Isomerenverhältnis wird offenbar durch räumliche Effekte beeinflußt, indem der im Vergleich zur Phenylmercapto-Gruppe voluminösere Ph-Se-Rest das β-ständige C-Atom im Übergangszustand stärker von der einen Seite abschirmt, so daß das Proton bevorzugt von der entgegengesetzten Seite an das Molekül herantritt [51]. Angesichts der relativ geringen Bindungsenergie der Se-C-Bindung, die eine Abspaltung des selenhaltigen Restes begünstigt, zeichnet sich hier die Möglichkeit der Verwendung von Organoselen-Verbindungen als Hilfssubstanzen für die stereospezifische Synthese von cis-Oleinen ab.

Herrn Professor Winnacker sei an dieser Stelle noch einmal herzlich für die Gewährung eines „Winnacker-Stipendiums“ gedankt.

Eingegangen am 6. Juli 1963 [A 318]

[50] J. F. Arens u. H. J. Alkema, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 79, 1257 (1960); H. Volger u. J. F. Arens, ibid. 77, 1170 (1958); E. Wolters, Dissertation, Universität Gießen, 1963; E. G. Kataev u. V. N. Petrov, J. allg. Chem. (russ.) 32, 3699 (1962); W. E. Truce u. D. L. Goldhamer, ibid. 82, 6427 (1960).

[51] J. Gosselck u. E. Wolters, unveröffentlicht.