

konnten diese Salze erstmals darstellen, und zwar durch Behandlung von Diphenylselenid^[7, 8] mit überschüssigem Alkyljodid (oder -bromid) in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Silbertetrafluorborat (s. Arbeitsvorschrift und Tabelle 1).

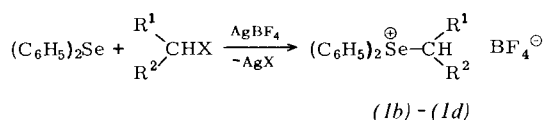


Tabelle 1. Dargestellte Alkyl-diphenylselenoniumtetrafluorborate (1b)–(1d).

(1)	R ¹	R ²	X	Ausb. [%]	Fp [°C]
b	H	H	J	60	92 [a]
c	H	CH ₃	Br	50	Öl bei 20 °C
d	CH ₃	CH ₃	J	36	111 [a]

[a] Aus Äthanol.

Die Salze (1a), (1b) und (1c) wurden mit starken Basen zu den Selenonio-alkyden (-carbanionen) (2a), (2b) bzw. (2c) umgesetzt. Wie wir fanden, reagieren die in situ mit K-tert.-Butanolat erzeugten Carbanionen (2) mit nicht enolisierbaren Aldehyden oder Ketonen zu Oxiranen (Epoxyden) (3) (Tabelle 2)^[9].

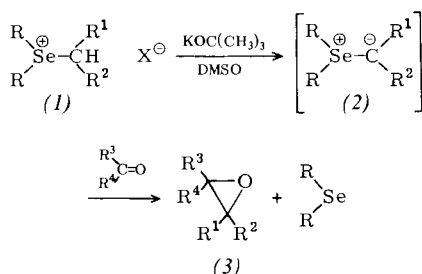


Tabelle 2. Aus Selenoniumsalzen (1) über Selenonio-alkyde (2) dargestellte Oxirane (3) [a]. Die Ausbeuteangaben gelten für gereinigte Oxirane.

	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(3), Ausb. [%]
(1a)	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	H	90
(1a)	CH ₃	H	H	p-CH ₃ -OC ₆ H ₄	H	75
(1a)	CH ₃	H	H	p-NC-C ₆ H ₄	H	54
(1a)	CH ₃	H	H	Mesityl	H	79
(1a)	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅ CH=CH	H	71
(1a)	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅ CH=CH	C ₆ H ₅	50
(1b)	C ₆ H ₅	H	H	C ₆ H ₅	H	90
(1a)	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	90
(1c)	C ₆ H ₅	H	CH ₃	C ₆ H ₅	H	69

[a] IR- und NMR-Spektren waren in Einklang mit den angegebenen Strukturen der Verbindungen (3).

Darüber hinaus bildet Dimethylselenonio-methylid (2a) auch mit Zimtaldehyd und Chalcon^[10] in 71 bzw. 50% Ausbeute die Oxirane. Sie enthielten keinerlei Cyclopropan-Derivate. Enolisierbare Carbonylverbindungen wie Heptanal, Cyclohexanon, Methyläthylketon und Acetophenon ergaben nach diesem Verfahren keine nennenswerten Mengen an Oxiranen. Bei der Reaktion von Acetophenon mit den Selenoniumsalzen (1a) oder (1b) beobachteten wir eine Alkylierung zu Propiophenon (13%) und Isobutyrophenon (28%); außerdem ließen sich 40% unumgesetztes Acetophenon zurückgewinnen. Wir

nehmen an, daß sich ein Anion des Acetophenons bildet, das vom Selenoniumsalz methyliert wird.

Diese Methylierung kann vermieden werden, wenn man das α-Selenonio-alkylid vor der Acetonzugabe erzeugt. So konnten wir mit LiCHCl₂ in Dimethyläther bei –78 °C^[11] 1-Methyl-1-phenyloxiran in 30% Ausbeute (nicht optimiert) gewinnen. Unter anderen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel und Basen) ergaben die Selenoniumsalze (1a) und (1b) erstaunlicherweise unterschiedliche Produkte, die wir derzeit untersuchen.

Alkyl-diphenylselenoniumtetrafluorborate (1b)–(1d)

5g (0.026 mol) AgBF₄ werden bei 20 °C unter N₂ langsam zu einer Lösung von 6g (0.026 mol) Diphenylselenid in 0.13 mol Alkyljodid (oder -bromid) gegeben. Nach 2 h wird die Mischung mit 200 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt und das Silberjodid abfiltriert. Das CH₂Cl₂ wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand [(1b)–(1d)] mit Äther gewaschen (3 × 50 ml) und umkristallisiert.

Oxirane (3)

Eine Lösung von 0.0075 mol K-tert.-Butanolat in 10 ml DMSO wird langsam bei 20 °C zu einer Lösung von 0.009 mol eines Selenoniumsalzes (1) und 0.006–0.007 mol einer Carbonylverbindung in 10 ml DMSO gegeben. Nach 2 h wird die Mischung hydrolysiert und mit Äther extrahiert (3 × 100 ml). Die Ätherauszüge werden getrocknet und eingedampft und der Rückstand [(3)] durch Dünnschichtchromatographie (Silicagel, Äther/Pentan 1:9) gereinigt.

Eingegangen am 14. Januar,
ergänzt am 30. Januar 1974 [Z 990]

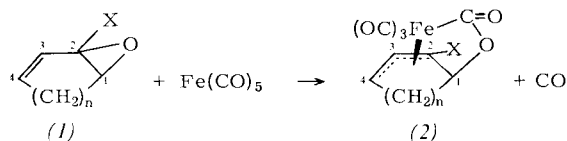
- [1] D. Lloyd u. M. I. C. Singer, Chem. Commun. 1967, 390.
- [2] E. Ernstbrunner u. D. Lloyd, Liebigs Ann. Chem. 753, 196 (1971).
- [3] E. D. Hughes u. K. I. Kuriyan, J. Chem. Soc. 1935, 1609.
- [4] N. N. Magdesieva, R. A. Kandgetiyau u. A. A. Ibragimov, J. Organometal. Chem. 42, 399 (1972).
- [5] W. W. Lotz u. J. Gosselek, Tetrahedron 29, 917 (1973).
- [6] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1955, Bd. 9, S. 1034.
- [7] A. H. Blatt, Org. Synth. 2, 239 (1969).
- [8] Diphenylselenid läßt sich mit Alkyljodid in Abwesenheit von AgBF₄ nicht alkylieren; vgl. [6], S. 1099.
- [9] Bei der Umsetzung von (1d) mit Benzaldehyd wurde die Hauptmenge des Aldehyds zurückgewonnen. Diese Reaktion wird weiter untersucht.
- [10] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1353 (1965).
- [11] E. J. Corey u. W. Oppolzer, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1899 (1964); Tetrahedron Lett. 1967, 2325.

Lactone und Lactame durch lichtinduzierte Reaktion von 2-Vinyl-oxiranen bzw. -aziridinen mit Pentacarbonylisen – Kohlenmonoxid-Insertion in eine Eisen-Stickstoff-σ-Bindung^[1]

Von Rudolf Aumann, Klaus Fröhlich und Horst Ring^[*]

Vinylcyclopropan-Systeme reagieren mit Pentacarbonylisen photochemisch unter Öffnung des Cyclopropan-Rings zu 1,2,3,6-η-Hexendiyl-6-on-Fe(CO)₅-Derivaten^[2,3]. Aus 2-Vinyl-oxiranen (1) oder 2-Vinylaziridinen (5) und Fe(CO)₅ entstehen bei Photolyse in Benzol (2–5proz. Lösung; 125W-Hg-Hochdruckbrenner, Duran-Filter; 20 °C; 2 h Bestrahlungsdauer) in hoher Ausbeute blaßgelbe Lactone (2) bzw. Lactame (6).

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Aumann, Dipl.-Chem. K. Fröhlich und cand. chem. H. Ring
Organisch-chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23



- (a): X = H; 2H statt (CH₂)_n
 (b): X = CH₃; 2H statt (CH₂)_n
 (c): X = H; n = 1
 (d): X = H; n = 2

Die in Benzol leicht-, in Hexan schwerlöslichen Produkte wurden durch fraktionierende Kristallisation aus Benzol/Hexan isoliert, ihre Strukturen anhand von Elementaranalyse,

Tabelle 1. Durch lichtinduzierte Umsetzung von Vinyloxiranen (1) mit Fe(CO)₅ erhaltene Lactone (2).

Produkt	Ausbeute [%]	Fp [°C]	m/e	$\nu_{\text{C=O}}$ [a] [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{C=O}}$ [b] [cm ⁻¹]
(2a) [4]	90	120	238	2082, 2011, 1996	1652
(2b)	89	101	252	2078, 2005, 1992	1656
(2c)	48	107 (Zers.)	250	2073, 2003, 1993	1650
(2d)	60	80 (Zers.)	264	2072, 2002, 1993	1630

[a] In Hexan; [b] in KBr.

¹H-NMR- (Doppelresonanzexperimente, Computersimulation; vgl. Abb. 1), IR- und MS-Spektren bestimmt.

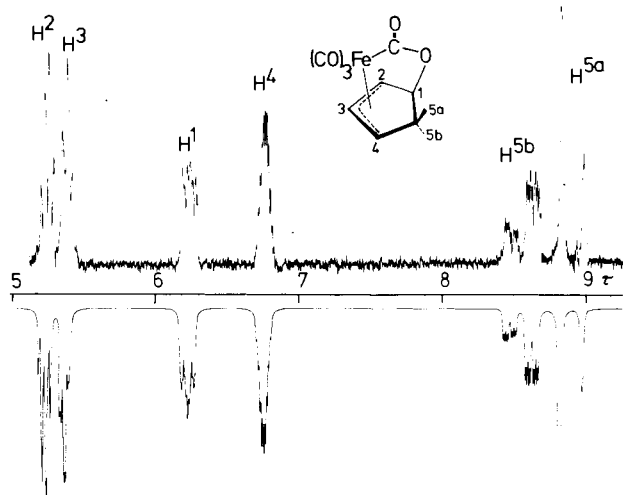
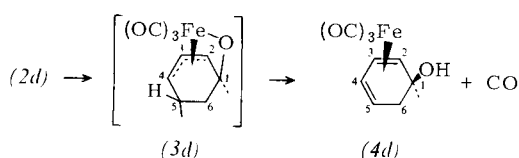


Abb. 1. Errechnetes und gemessenes ¹H-NMR-Spektrum von (2c) (C₆H₆-Lösung, 100 MHz, 25 °C, int. TMS).

Lösungen von (2a) sowie (2b) sind in siedendem Benzol mehrere Stunden beständig; (2d) hingegen zerfällt rasch – vermutlich über (3d) – unter CO-Abspaltung und 1,5-H-Ver-



schiebung quantitativ zu *endo*-Hydroxycyclohexadien-Fe(CO)₃ (4d) (Fp=94°C; Lit.: 95°C^[5]).

Bei der lichtinduzierten Reaktion des Vinylaziridins (5) mit Fe(CO)₅ in Benzol bildet sich das Lactam (6) C₁₀H₉FeNO₆ [71% m/e=295; blaßgelbe Kristalle aus Benzol/Hexan, Fp=94 bis 95°C (Zers.); IR: $\nu_{\text{C=O}}$ (Hexan) 2080, 2023, 2007; Brückencarbonyl (CH₂Cl₂) 1757 cm⁻¹ Estercarbonyl (CH₂Cl₂) 1659, 1712 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃, 100 MHz, int. TMS): H¹=6.12, H²=5.49, H³=5.07, H^{4syn}=6.20, H^{4anti}=7.05, CH₃=6.29 τ].

(6) zerfällt bei 60°C in 20 min quantitativ unter Abspaltung eines Äquivalents CO zum 2:1-Gemisch der Verbindungen (7a) und (7b) C₉H₉FeNO₅ [m/e=267; gelbe Kristalle aus Hexan, Fp=76–78°C (Zers.); IR: $\nu_{\text{C=O}}$ (Hexan) 2092, 2042, 2007 bzw. 2088, 2037, 2007 cm⁻¹ Estercarbonyl (CH₂Cl₂) 1657 cm⁻¹; ¹H-NMR: siehe Abb. 2].

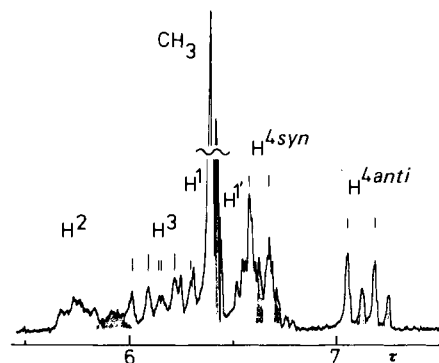
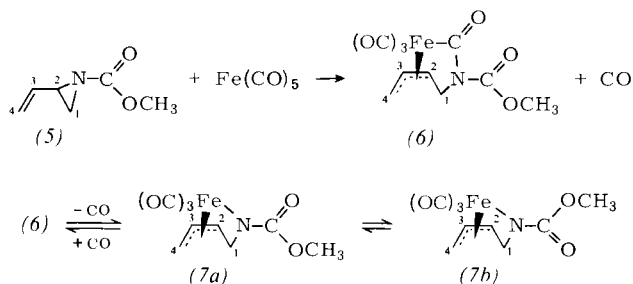


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum von (7a)/(7b) bei 10 °C (C₆H₆-Lösung, 100 MHz, int. TMS). Die schraffierten Resonanzlinien konnten dem in geringerer Konzentration im Gleichgewicht vorliegenden Isomer zugeordnet werden.

(7a)/(7b) wird in CO-Atmosphäre (70 atm; 25°C; Benzol-Lösung; 50 h) quantitativ zu (6) rückverwandelt.



Unseres Wissens ist es somit erstmals gelungen, den Einbau von Kohlenmonoxid in eine Fe–N- σ -Bindung durch Isolierung der Produkte nachzuweisen. Während (6) laut IR- und ¹H-NMR-Spektren (in Toluol bis –80°C) nur in einer Form vorzuliegen scheint, beobachtet man bei (7) die Isomere (7a) und (7b). Für die Umwandlung (7a) \rightleftharpoons (7b) wurde aus der Koaleszenz der Resonanzsignale H^{4anti} (7a) \rightleftharpoons H^{4anti} (7b) (Abb. 2) im ¹H-NMR-Spektrum ΔG^\ddagger =17 kcal/mol abgeschätzt.

Eingegangen am 15. November 1973 [Z 991]

- [1] Reaktionen gespannter CC-Einfachbindungen mit Übergangsmetallen, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: [2].
 [2] R. Aumann, J. Organometal. Chem. 66, C 6 (1974).
 [3] R. Aumann, Angew. Chem. 83, 175, 176, 177 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 188, 189, 190 (1971); J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
 [4] Auf unabhängigen Wege hergestellt von H. D. Murdoch, Helv. Chim. Acta 47, 936 (1964), sowie von R. F. Heck u. C. R. Boss, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2580 (1964).
 [5] A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White u. S. B. Wild, J. Chem. Soc. A 1968, 332.