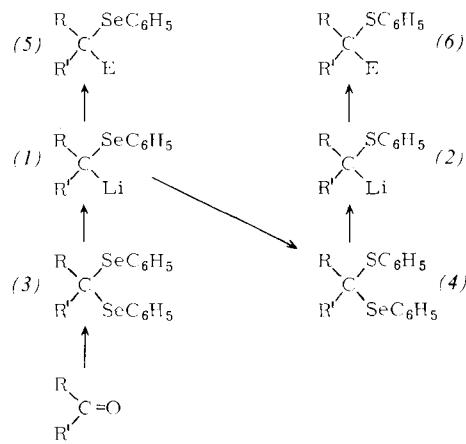


Sekundäre und tertiäre Phenylthio- und Phenylseleno-alkyllithiumverbindungen als neuartige Reagentien zur C—C-Verknüpfung^{[[**]]}

Von Dieter Seebach und Albert K. Beck^[*]

Aufgrund seiner hohen Nucleophilie hat das durch Metallierung von Thioanisol leicht zugängliche^[1] Phenylthiomethylolithium (2), $R = R' = H$, als CH_2 -Synthon bei Methylenierungen von Carbonylverbindungen zu Olefinen^[2a] und Epoxiden^[2b] sowie zur Homologisierung von primären Halogeniden^[2c] große präparative Bedeutung erlangt. Eine größere Variationsbreite der Transfergruppe schien aber nicht gegeben^[2b], da Alkyl-aryl-sulfide mit höheren Alkylgruppen bei der Umsetzung mit *n*-Butyllithium *o*-metalliert werden. (Die Kernmetallierung ist thermodynamisch mindestens um den Faktor 50 begünstigt^[3].)

Wir fanden jetzt im C_6H_5Se/Li -Austausch^[4], der mit dem Br/Li -Austausch vergleichbar ist, eine kinetisch gesteuerte Methode zur Herstellung sekundärer und tertiärer Phenylseleno- (1) und Phenylthio-alkyllithiumverbindungen (2). Hierbei werden die aus Aldehyden oder Ketonen und Selenophenol oder durch Alkylierung von (1), $R = SeC_6H_5$, $R' = H$, erhältlichen^[4b] Selenoacetale (3) in THF bei $-80^\circ C$ innerhalb von 15 min mit *n*- oder tert.-Butyllithium in die selensubstituierten Derivate (1) umgewandelt. Diese lassen sich durch Thiolierung in die S,Se-Acetale (4) überführen, die durch



erneute Transmetallierung die schwefelsubstituierten Derivate (2) ergeben. Die Umsetzung der Organolithiumverbindungen (1) oder (2) mit Elektrophilen liefert die Produkte (5) bzw. (6) (Tabelle 1).

Aus Schema 1 ist ersichtlich, daß die mit Aldehyden und Ketonen als Elektrophilen dargestellten Phenylseleno- (7) und Phenylthio-alkylalkohole (8) letztlich durch Kupplung der Carbonyl-C-Atome von zwei Aldehyden oder Ketonen entstanden sind; aus den Selen-Derivaten (7) können durch Oxidation^[5] Allylalkohole (9) oder (10) erhalten werden, z. B. (9a) aus

Tabelle 1. Ausgangskomponenten, Ausbeuten und physikalische Daten der Verbindungen vom Typ (3) (8), (9a) und (10a).

Verb.	Herstellung aus	Ausb. [%]	NMR-spektroskopische Charakterisierung (δ [ppm] in CCl_4 , J [Hz])
(3), $R = CH_3$, $R' = H$	(1), $R = SeC_6H_5$, $R' = H$, $+ CH_3J$	95 [a]	siehe [4b]
(3), $R = n-C_{10}H_{21}$, $R' = H$	(1), $R = SeC_6H_5$, $R' = H$, $+ n-C_{10}H_{21}Br$	76 [b]	α -Se—CH: 4.40 (t, 6.0)
(3), $R = R' = CH_3$	Aceton $+ 2 C_6H_5SeH$	80 [c]	siehe [4b]
(3), $R = R' = -(CH_2)_5-$	Cyclohexanon $+ 2 C_6H_5SeH$	95 [d]	
(4), $R = CH_3$, $R' = H$	(1), $R = CH_3$, $R' = H$, $+ (C_6H_5S)_2$	60 [e]	CH_3 : 1.67 (d, 7.0); CH: 4.48 (t, 7.0)
(4), $R = R' = CH_3$	(1), $R = R' = CH_3$, $+ (C_6H_5S)_2$	70 [f]	CH_3 : 1.57 (s)
(5), $R = CH_3$, $R' = H$, $E = D$	(1), $R = CH_3$, $R' = H$, $+ D_2O$	>98	CH_3 : 1.35 (durch D-Kopplg. verbr. d, 7.0); α -Se—CHD: 2.72 (durch D-Kopplg. verbr. q, 7.0)
(7), $R = CH_3$, $R' = H$, $R'' = -(CH_2)_5-$	(1), $R = CH_3$, $R' = H$, $+ Cyclohexanon$	72 [g]	CH_3 : 1.45 (d, 7.5); α -Se—CH: 3.24 (q, 7.5)
(7), $R = CH_3$, $R' = H$, $R'' = -(CH_2)_5-$	(1), $R = CH_3$, $R' = H$, $+ Cyclooctanon$	65 [g]	CH_3 : 1.50 (d, 7.0); α -Se—CH: 3.40 (q, 7.0)
(5), $R = n-C_{10}H_{21}$, $R' = H$, $E = H$	(1), $R = n-C_{10}H_{21}$, $R' = H$, $+ H_2O$	>95	α -Se—CH ₂ : 2.83 (t, 6.8)
(5), $R = n-C_{10}H_{21}$, $R' = H$, $E = D$	(1), $R = n-C_{10}H_{21}$, $R' = H$, $+ D_2O$	>95	α -Se—CHD: 2.84 (durch D-Kopplg. verbr. t, 6.8)
(5), $R = R' = CH_3$, $E = D$	(1), $R = R' = CH_3$, $+ D_2O$	>98	$CD(CH_3)_2$: 1.37 (durch D-Kopplg. verbr. s)
(7), $R = R' = CH_3$, $R'' = -(CH_2)_5-$	(1), $R = R' = CH_3$, $+ Cyclohexanon$	85 [g]	CH_3 : 1.35 (s)
(7), $R = R' = -(CH_2)_5-$, $R'' = n-C_5H_{11}$, $R''' = H$	(1), $R = R' = -(CH_2)_5-$, $+ Hexanal$	80 [g]	α -O—CH: 3.15 (m); endst. CH_3 : 0.88 (deg. t)
(6), $R = CH_3$, $R' = H$, $E = D$	(2), $R = CH_3$, $R' = H$, $+ D_2O$	>98	α -S—CHD: 1.26 (durch D-Kopplg. verbr. d, 7.0)
(8), $R = CH_3$, $R' = H$, $R'' = R''' = C_6H_5$	(2), $R = CH_3$, $R' = H$, $+ Benzophenon$	80	CH_3 : 1.17 (d, 7.0); α -S—CH: 4.27 (q, 7.0)
(6), $R = R' = E = CH_3$	(2), $R = R' = CH_3$, $+ CH_3J$	40 [b]	$C(CH_3)_3$: 1.58 (s)
(8), $R = R' = CH_3$, $R'' = R''' = -(CH_2)_5-$, $(9a)$	(2), $R = R' = CH_3$, $+ Cyclohexanon$	95 [g]	CH_3 : 1.18 (s)
	(7), $R = R' = -(CH_2)_5-$, $R'' = n-C_5H_{11}$, $R''' = H$, $+ H_2O_2$ in THF	65	vinyl. H: 5.6 (m)
(10a)	(7), $R = R' = CH_3$, $R'' = R''' = -(CH_2)_5-$, $+ H_2O_2$ in THF	95 [i]	CH_3 : 1.75 (durch Allylkopplg. verbr. s); vinyl. H <i>cis</i> zu CH_3 : 4.70 (m); vinyl. H <i>trans</i> zu CH_3 : 4.92 (m)

[a] $K_p = 140$ – $146^\circ C$ 0.1 Torr.

[b] $K_p = 130^\circ C$ 0.02 Torr.

[c] $K_p = 141$ – $144^\circ C$ 0.08 Torr.

[d] $F_p = 76.5$ – $77.5^\circ C$.

[e] $K_p = 109^\circ C$ 0.02 Torr.

[f] $K_p = 130^\circ C$ 0.3 Torr.

[g] Die Alkohole wurden durch chromatographische Filtration über Silicagel oder durch präparative DC von $C_6H_5SeC_4H_9$ getrennt und als Öle rein isoliert.

[h] Gaschromatographisch abgetrennt.

[i] $n_D^{20} = 1.4822$ ([7]): $n_D^{20} = 1.4800$.

[*] Prof. Dr. D. Seebach [**] und A. K. Beck [**]
Gates and Crellin Laboratories of Chemistry

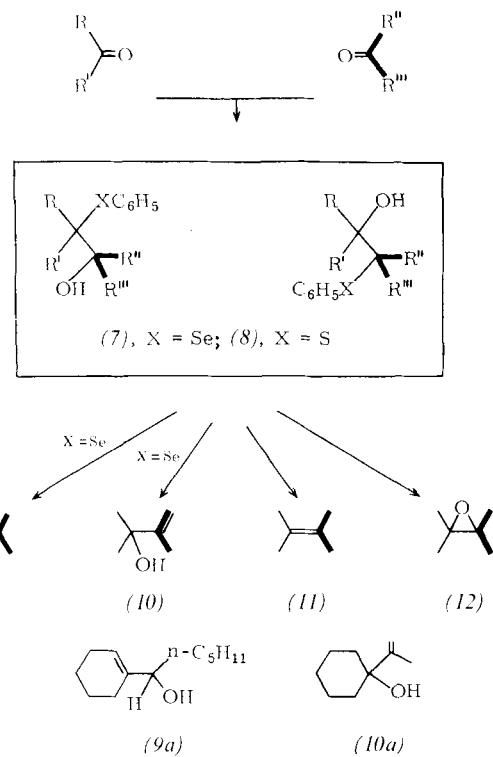
California Institute of Technology
Pasadena, Calif. 91109 (USA)

[**] Ständige Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[***] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstüzt.

Cyclohexanon und Hexanal (Gesamtausb. 50%) bzw. (10a) aus Cyclohexanon und Aceton (Gesamtausb. 65%), so daß Verbindungen vom Typ (1) als maskierte *Vinyllithiumverbindungen* aufgefaßt werden können.

Die Olefine (11) und Epoxide (12) sollten ebenfalls aus den selen- (7)^[6] oder schwefelhaltigen Alkoholen (8)^[2a, 2b] nach bekannten Methoden zugänglich sein.



Schema 1. Mit den Organolithiumverbindungen (1) und (2) und Ketonen oder Aldehyden als Elektrophilen mögliche Transformationen.

Darstellungsmodus, Ausbeuten, physikalische und NMR-spektroskopische Daten der so erhaltenen Verbindungen vom Typ (3)–(8), (9a) und (10a) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Eingegangen am 31. Juli 1974 [Z 90b]

CAS-Registry-Nummern:

- (1), R=SeC₆H₅, R'=H: 53198-49-5 / (1), R=CH₃, R'=H: 53198-50-8
- (1), R=R'=CH₃: 53230-01-6 / (1), R=n-C₁₀H₂₁, R'=H: 53198-51-9
- (1), R=R'=(CH₂)₅: 53198-52-0 / (2), R=CH₃, R'=H: 53198-53-4
- (2), R=R'=CH₃: 53198-54-2 / (3), R=CH₃, R'=H: 26822-85-5
- (3), R=n-C₁₀H₂₁, R'=H: 53198-55-3 / (3), R=R'=CH₃: 35446-87-8
- (3), R=R'=(CH₂)₅: 53198-56-4 / (4), R=CH₃, R'=H: 53198-57-5
- (4), R=R'=CH₃: 53198-58-6 / (5), R=CH₃, R'=H, F=H: 53198-59-7
- (5), R=n-C₁₀H₂₁, R'=H, E=H: 53198-60-0 /
- (5), R=R'=CH₃, E=H: 53198-63-3 / (5), R=n-C₁₀H₂₁, R'=H, E=H: 53198-61-1 / (6), R=CH₃, R'=H, E=H: 53198-62-2 /
- (6), R=R'=E=CH₃: 3019-19-0 / (7), R=CH₃, R'=H, R''=R'''=(CH₂)₅: 53198-64-4 / (7), R=CH₃, R'=H, R''=R'''=(CH₂)₅: 53198-65-5 / (7), R=R'=(CH₂)₅, R''=n-C₅H₁₁, R'''=H: 53198-66-6 /
- (7), R=R'=CH₃, R''=R'''=(CH₂)₅: 53198-73-1 /
- (8), R=CH₃, R'=H, R''=C₆H₅: 53198-67-7
- (8), R=R'=CH₃, R''=R'''=(CH₂)₅: 53198-68-8 / (9a): 53198-69-9
- (10a): 3908-31-4 / CH₃J: 74-88-4 / n-C₁₀H₂₁Br: 112-29-8
- C₆H₅SeH: 645-96-5 / (C₆H₅)₂: 882-33-7 / ²H₂O: 7789-20-0
- H₂O₂: 7722-84-1 / Aceton: 67-64-1 / Cyclohexanon: 108-94-1
- Cyclooctanon: 502-49-8 / Hexanal: 66-25-1 / Benzophenon: 119-61-9.

- [1] E. J. Corey u. D. Seebach, J. Org. Chem. 31, 4097 (1966).
- [2] a) R. L. Sowerby u. R. M. Coates, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4758 (1972); I. Kuwayama, S. Sato u. Y. Kurata, Tetrahedron Lett. 1972, 737; b) J. R. Shanklin, C. R. Johnson, J. Ollinger u. R. M. Coates, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3429 (1973); c) E. J. Corey u. M. Jauclair, Tetrahedron Lett. 1968, 5787.
- [3] D. A. Shirley u. B. J. Reeves, J. Organometal. Chem. 16, 1 (1969).
- [4] a) H. Gilman u. R. L. Webb, J. Amer. Chem. Soc. 61, 109 (1939); H. Gilman u. F. J. Webb, ibid. 71, 4062 (1949); b) D. Seebach u. N. Peleties, Angew. Chem. 81, 465 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 450 (1969); Chem. Ber. 105, 511 (1972).
- [5] D. N. Jones, D. Mundy u. R. D. Whitehouse, Chem. Commun. 1970, 86; K. B. Sharpless u. R. F. Lauer, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2697 (1973).
- [6] W. Dumont, P. Bayet u. A. Krief, Angew. Chem. 86, 308 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 274 (1974).
- [7] C. R. Johnson, C. J. Cheer u. D. J. Goldsmith, J. Org. Chem. 29, 3320 (1964).

Struktur des Diimins: Röntgenbeugungsanalyse von N₂H₂[Cr(CO)₅]₂ · 2 THF^[**]

Von Gottfried Huttner, Wolfgang Gartzke und Kurt Allinger^[*]

Struktur und Eigenschaften von Diimin, HN=NH, der einfachsten Azo-Verbindung, konnten bisher wegen seiner geringen Stabilität nur unzureichend untersucht werden. Nach einem von Wiberg et al. gefundenen Darstellungsverfahren ist das freie Diimin zwar seit kurzem in größeren Mengen zugänglich^[1], seine im Festkörper bereits bei -180°C beginnende Zersetzung erschwert detaillierte Strukturuntersuchungen jedoch erheblich^[2].

Hingegen sind die von Sellmann et al. synthetisierten kristallinen Übergangsmetall-Komplexe des Diimins^[3] für eine Röntgenbeugungsanalyse hinreichend stabil. Die Strukturanalyse des Komplexes N₂H₂[Cr(CO)₅]₂ · 2 THF (1) sollte erstmals gesicherte Strukturparameter dieses vermutlich auch biologisch bedeutsamen Moleküls ergeben.

Diimin-bis(pentacarbonylchrom) (1) kristallisiert aus Tetrahydrofuran(THF)-Lösungen in dunkelroten Nadeln^[4], welche sich bei Verringerung des THF-Partialdrucks rasch in metallisch glänzende – röntgenamorphe – Nadeln von (1) umwandeln. Die zunächst erhaltenen roten Nadeln erweisen sich aufgrund der Strukturanalyse als Kristalle des solvatisierten Komplexes N₂H₂[Cr(CO)₅]₂ · 2 THF (2); sie sind unter THF-Dampfdruck in Stickstoff-Atmosphäre bei -50°C mehrere Wochen haltbar.

Die Additionsverbindung (2) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1} mit a=1903, b=1027, c=637 pm; $\alpha=97.3$, $\beta=97.9$, $\gamma=95.9^\circ$; Z=2; $d_{ber}=1.528 \text{ g cm}^{-3}$ (1310 gemessene Beugungsintensitäten. Übereinstimmungsfaktor: $R_1=0.068$). In Einklang mit den Ergebnissen der früheren Untersuchungen von Sellmann et al.^[3] enthält die Verbindung (2) einen Diimin-Liganden, der zwei Pentacarbonylchrom-Einheiten verbrückt (Abb. 1). Die Moleküle besitzen ein kristallographisch festge-

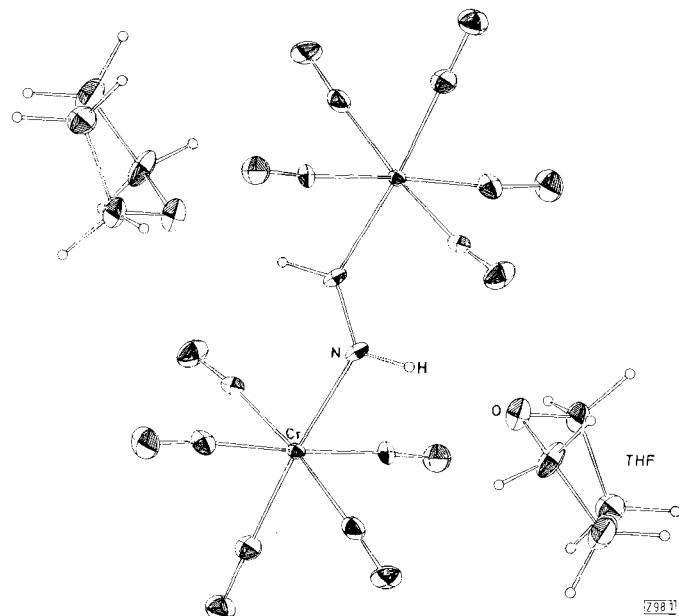


Abb. 1. Struktur des Diimin-Komplexes N₂H₂[Cr(CO)₅]₂ · 2 THF (2).

[*] Wiss. Rat Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. W. Gartzke und cand. math. K. Allinger
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften unterstützt.