

Ein neuer Weg zu Epoxiden

Von D. Van Ende, Willy Dumont und Alain Krief^[*]

Wir haben kürzlich ein Synthon mitgeteilt, das die Synthese von Epoxiden aus Phenylselenoacetalen und Carbonylverbindungen erlaubt^[1]. Wie wir jetzt fanden, bietet der Gebrauch von Methylselenoacetalen Vorteile (Schema 1); die wichtigsten sind:

1. Die bisher unbekannten Methylselenoacetale (2) von Carbonylverbindungen, sogar von Aldchyden, lassen sich in hohen Ausbeuten herstellen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Aus Carbonylverbindungen (1) und Methanselenol dargestellte Dimethylselenoacetale (2).

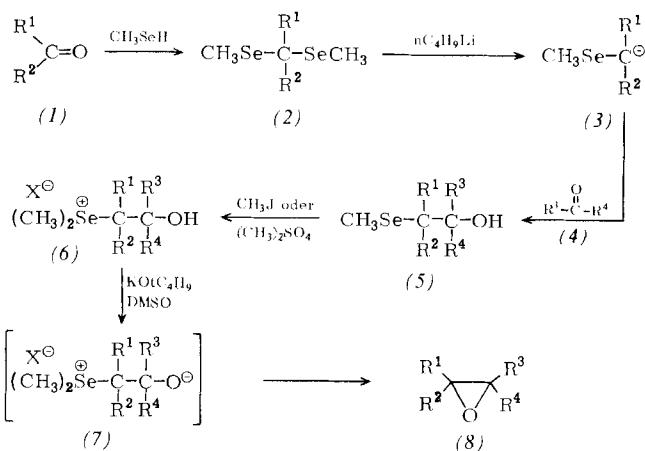
R ¹	R ²	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]
H	H	80 [a]	80/15
H	CH ₃	80	72/15
H	nC ₆ H ₁₃	70	140/18
CH ₃	CH ₃	90	85/25
CH ₃	C ₂ H ₅	90	54/0,8
—(CH ₂) ₅ —		80	86/0,7

[a] Aus Dijodmethan und Kaliummethylselenat dargestellt.

2. Die Nucleophilie der α -Methylselenocarbanionen (3), sogar der hochsubstituierten, ist so groß, daß zahlreiche Carbonylverbindungen (4) mit ihnen umgesetzt werden können,

lenide (5) direkt mit einem Cyclohexylrest verbunden ist. Wir konnten mit Methyljodid oder Methylsulfat dann nicht das Salz (6) darstellen, sondern erhielten ein Olefin; beispielsweise entsteht aus (5n) und Methyljodid in 90 % Ausbeute Heptyldencyclohexan^[4]. Aus 1,1-Bis(methylseleno)heptan und Cyclohexanon erhält man aber das Epoxid (8f).

Schließlich bleibt zu erwähnen, daß die Carbanionen (3) unter den Reaktionsbedingungen nicht äquilibrieren.



Schema 1. X[⊖] = J[⊖], CH₃SO₄[⊖]

Tabelle 2. Nach Schema 1 dargestellte β -Hydroxyselenide (5), -selenoniumjodide (6) und Epoxide (8).

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(5)	(6)	(8)
				Ausb. [%]	Ausb. [%]	Ausb. [%] bez. auf (6)
a	H	H	H	87	90	69
b	H	CH ₃	C ₆ H ₅	90	88	78
c	H	CH ₃	—(CH ₂) ₅ —	94	93	76
d	H	CH ₃	—(CH ₂) ₂ C—(CH ₂) ₃ —C(CH ₃) ₂ —	82	82	56
e	H	CH ₃	C ₆ H ₅	88	73	63(60) [a, b]
f	H	nC ₆ H ₁₃	—(CH ₂) ₅ —	60	90	39
g	CH ₃	CH ₃	H	88	92	80
h	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅			65(90) [a]
i	CH ₃	CH ₃	CH ₂ C ₆ H ₅			(84) [a]
j	CH ₃	C ₂ H ₅	H	81	90	(60) [a]
k	CH ₃	C ₂ H ₅	—(CH ₂) ₅ —	60	100	52
l	CH ₃	C ₂ H ₅	H	82	90	49
m	—(CH ₂) ₅ —		H	85	67	66(55) [a, b]
n	—(CH ₂) ₅ —		H	76	93	53
o	—(CH ₂) ₅ —		—(CH ₂) ₅ —	41		

[a] Ohne Reinigung der Zwischenstufen (5) und (6).

[b] Mit Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel für (5).

ausch enolisierbare oder sterisch gehinderte wie Desoxybenzoin oder 2,2,6,6-Tetramethylcyclohexanon (Tabelle 2).

3. Die Nucleophilie des Selenatoms in den β -Hydroxymethylseleniden (5) ist größer als in den Phenylanalogen und gestattet die Synthese der Selenoniumsalze (6) mit Methyljodid oder Methylsulfat ohne Umlagerung; das teure Silbertetrafluoroborat wird nicht benötigt^[1].

Der Wert der Synthese wird durch die Flüchtigkeit der Nebenprodukte^[2] und die leichte Zugänglichkeit der Reagentien erhöht^[3].

Wenn die Zwischenprodukte (5) und (6) nicht gereinigt werden, erhält man das Epoxid (8) gewöhnlich in 60–80 % Gesamtausbeute bezogen auf die Carbonylverbindung (4).

Die Methode versagt, wenn das Selenatom der β -Hydroxyse-

Arbeitsvorschriften:

Dimethylselenoacetal (2): Alle Reaktionen müssen unter einem Abzug durchgeführt werden. – Durch eine Mischung von 28 mmol (1) und 63 mmol Methanselenol^[3] wird bei 0 °C 30 min lang Chlorwasserstoff geleitet. Nach 1 h Rühren wird die Lösung neutralisiert (Na₂CO₃/H₂O), extrahiert, getrocknet und destilliert.

β -Hydroxyselenide (5): 2.52 mmol n-Butyllithium (2 N in Hexan, Merck) werden langsam unter Stickstoff bei –78 °C zu einer Lösung von 5.5 mmol (2) in 10 ml wasserfreiem THF gegeben. Nach 1 h (–78 °C) werden 5 mmol (4) in 5 ml THF zugesetzt. Die Lösung wird 2 h bei –78 °C und 1 h bei 25 °C gerührt und danach hydrolysiert, extrahiert und getrocknet. Im allgemeinen ist das nach dem Abdampfen von Butyl-methyl-selenid (Kp = 141 °C/760 Torr, 0 °C/1 Torr) erhaltenen (5) schon recht rein. Es kann chromatographisch weiter gereinigt werden (SiO₂ 2 mm, Merck, Äther/Pentan 2:8, R_f = 0.2).

Selenoniumsalze (6): 2 mmol (5) werden mit 4 mmol Methyljodid oder Methylsulfat bei 25 °C ohne Lösungsmittel 2 h

[*] Dipl.-Chem. D. Van Ende, Dr. W. Dumont und Prof. Dr. A. Krief
[**]

Department de Chimie, Facultés Universitaires de Namur
61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)

[**] Vom CNRS (Frankreich) beurlaubt.

gerührt. Die Mischung, die bei Verwendung von Methyljodid schnell kristallisiert, wird dreimal mit wasserfreiem Äther gewaschen, um unumgesetztes (5) und ggf. (4) zu entfernen.

Epoxid (8): 2.3 mmol Kalium-tert.-butanolat und 2 mmol (6) werden in 10 mol DMSO bei 25°C 30 min gerührt. Nach der Hydrolyse wird das Produkt extrahiert und getrocknet. Das nahezu reine Epoxid, das nach Entfernung des Lösungsmittels hinterbleibt, kann chromatographisch weiter gereinigt werden (SiO_2 Merck, Äther/Pentan).

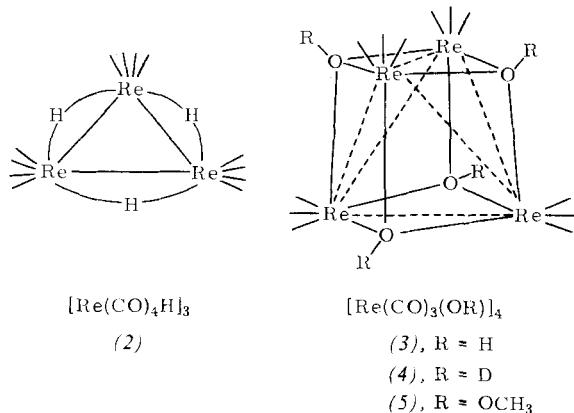
Eingegangen am 2. Mai 1975,
ergänzt am 9. Juni 1975 [Z 275]

- [1] W. Dumont u. A. Krief, Angew. Chem. 87, 347 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 350 (1975).
- [2] Butyl-methyl-selenid: $K_p = 0^\circ\text{C}/1 \text{ Torr}$; Dimethylselenid: $K_p = 58^\circ\text{C}/760 \text{ Torr}$.
- [3] G. E. Coates, J. Chem. Soc. 1953, 2839.
- [4] Die physikalischen Daten dieser Verbindung stimmen mit denen einer authentischen Verbindung überein (dargestellt aus Heptylidetriphenylphosphoran und Cyclohexanon).

Carbonylrhenium-Cluster durch Photoreaktion von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ mit Wasser^{**}

Von Max Herberhold und Georg Süß^{*}

Decacarbonyldirhenium, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (1), ist selbst unter drastischen Bedingungen gegen Wasser beständig; auch von verdünnten Säuren oder Basen wird es nicht angegriffen^[1]. Eine „Basenreaktion“ lässt sich nur mit methanolischer Kalilauge erreichen, wobei ein zweikerniger Komplex $\text{K}[\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{O}_2\text{H}]$ gebildet wird^[2]. Wir haben nun gefunden, dass (1) in wasserhaltigem Äther photolytisch glatt mit H_2O reagiert: Die Lösung enthält zunächst sowohl den bekannten^[3] dreikernigen Hydridokomplex $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{H}]_3$ (2) als auch einen offenbar vierkernigen Hydroxokomplex $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OH})]_4$ (3). Unter den Reaktionsbedingungen wandelt sich (2) in (3) um, so dass bei hinreichend langer Bestrahlung ausschließlich (3) erhalten wird.



Der neue Hydroxokomplex (3) ist farblos, an der Luft stabil, im Hochvakuum nicht flüchtig. Das einfache IR-Spektrum lässt eine hochsymmetrische Struktur erwarten; neben den Absorptionen einer Tricarbonylgruppierung ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2021 (s) und 1919 (ss) cm^{-1} in THF) tritt eine scharfe Doppelbande ($\nu(\text{O}-\text{H})$ 3550 cm^{-1} in KBr) auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (diamagnetisch) wird nur ein breites Singulett bei $\delta = 6.50 \text{ ppm}$ in $[\text{D}_6]-\text{Aceton}$ beobachtet, das den Hydroxyprotonen entspricht und das bei Lösungen von (3) in deuterierten

[*] Doz. Dr. M. Herberhold und Dipl.-Chem. G. Süß
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. G. S. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

Lösungsmitteln allmählich verschwindet (H/D-Austausch). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum^[4] findet sich ebenfalls nur ein Signal ($\delta = 196.67 \text{ ppm}$ in $[\text{D}_8]-\text{THF}$), das bei Temperaturerniedrigung bis -80°C nicht aufspaltet. Das bedeutet, dass alle C-Atome in (3) äquivalent sind.

Die Wasserstoffatome in $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OH})]_4$ (3) lassen sich mit D_2O reversibel gegen Deuterium austauschen, wobei $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OD})]_4$ (4) entsteht ($\nu(\text{O}-\text{D})$ 2575 cm^{-1} in KBr). Mit Diazomethan wird $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OCH}_3)]_4$ (5) erhalten, das im Gegensatz zu (3) für die Aufnahme eines Massenspektrums ausreichend flüchtig ist. Dabei wird ein Molekül-Ion etwas oberhalb $m/e = 1200$ (ber. 1200–1208) sowie eine schrittweise Abspaltung von CO , CH_3O - und CH_3 -Fragmenten beobachtet^[5].

Während die relative Molekülmasse von (3) nicht eindeutig bestimmt werden konnte^[6], weist das Massenspektrum von (5) auf ein tetrameres Molekül hin. Alle Befunde sind mit der Annahme in Einklang, dass (3), (4) und (5) die Struktur eines vierkernigen, tetraedrisch gebauten Tricarbonylrhenium-Komplexes besitzen (verzerrte Cuban-Struktur).

Nach Untersuchungen der Photolyse von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (1) in CCl_4 ^[7] erscheint als erster Schritt der Photoreaktion die homolytische Spaltung in Radikale $\text{Re}(\text{CO})_5^{\bullet}$ plausibel. Diese reaktiven Fragmente dürften sodann – entweder direkt oder nach Verlust von CO-Gruppen – mit H_2O unter Bildung mehrkerniger Carbonylrhenium-Komplexe reagieren.

Arbeitsvorschrift^[8]:

Zur Lösung von 0.33 g (0.5 mmol) $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (1) in 200 ml Diäthyläther gibt man 10 ml Wasser und bestrahlt unter Röhren 15 h mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanovia S-200 W). Der Rückstand der Ätherphase wird zur Abtrennung von (1) mit Pentan gewaschen und in Äther an saurem Aluminiumoxid chromatographiert. Aus dem farblosen Eluat wird $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{OH})]_4$ (3) isoliert, aus Äther/Pentan (1:2) umkristallisiert und bei 80°C im Hochvakuum getrocknet; Ausbeute 0.16 g (53 %); Dunkelfärbung $> 160^\circ\text{C}$, Zersetzung $\approx 350^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 16. Juni 1975 [Z 271]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 14285-68-8 / (3): 56553-73-2 / (5): 56553-72-1.

- [1] W. Hieber u. H. Fuchs, Z. Anorg. Allg. Chem. 248, 256 (1941).
- [2] W. Hieber u. L. Schuster, Z. Anorg. Allg. Chem. 285, 205 (1956).
- [3] D. K. Huggins, W. Fellmann, J. M. Smith u. H. D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc. 86, 4841 (1964).
- [4] Bruker HFX 90; Messungen von Dr. C. G. Kreiter.
- [5] Atlas CH4. Ionenquelle TO4; Messungen von Dr. J. Müller.
- [6] Osmometrische Messungen führten bei Komplexen ähnlichen Typs zu widersprüchlichen Ergebnissen; sie versagen bei (3) auch wegen dessen ungenügender Löslichkeit. Die Methode nach Rast (Campher) ergab ebenfalls keine eindeutigen Werte.
- [7] M. Wrighton u. D. Bredesen, J. Organometal. Chem. 50, C35 (1973).
- [8] Alle Operationen unter N_2 -Schutz.

Aliphatische Thiocarbonsäurechloride. Darstellung und Eigenschaften

Von Günther Seybold^{*}

Thiocarbonsäurehalogenide (2) haben als Thioacylierungsmittel große präparative Bedeutung. Während die aromatischen Verbindungen in zahlreichen Arbeiten beschrieben wurden, sind die aliphatischen Vertreter bis auf einige perfluorierte Verbindungen^[1] bisher unbekannt geblieben.

[*] Dr. G. Seybold
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23
neue Adresse: BASF AG, 67 Ludwigshafen, Farbenforschung