

- [7] T. H. Chan, B. S. Ong, Tetrahedron Lett. 1976, 319, verwendeten dieses Verfahren zur Synthese der Schwefel-Analoga. Wir danken Professor Chan für die vollständige Arbeitsvorschrift.
 [8] A. Krief, unveröffentlicht.

(α -Halogenalkyl)selenide und α -(Phenylseleno)alkanid-Anionen

Von Willy Dumont, Mireille Sevrin und Alain Krief^[*]

Für die Synthese von (α -Halogenalkyl)seleniden (2) gibt es keine allgemein anwendbaren Verfahren^[1]. Wir fanden, daß man diese Verbindungen mit quantitativer Ausbeute erhält, wenn man Vinylselenide (1)^[6] mit einer gesättigten Lösung von gasförmigem HCl oder HBr in Benzol umsetzt (Methode A, siehe Tabelle 1) oder ein Gemisch aus einem Aldehyd und Selenophenol mit einer gesättigten Lösung von gasförmigem HBr in Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Calciumchlorid behandelt (Methode B, siehe Tabelle 2)^[7].

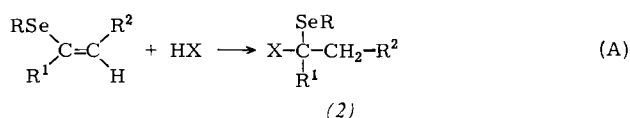


Tabelle 1. Nach Methode A synthetisierte (α -Halogenalkyl)selenide (2). Die Ausbeute betrug in allen Fällen etwa 95%.

R	R ¹	R ²	X
C ₆ H ₅	H	H	Cl
C ₆ H ₅	H	H	Br
C ₆ H ₅	H	<i>n</i> -C ₉ H ₁₉	Cl
C ₆ H ₅	H	<i>n</i> -C ₉ H ₁₉	Br
C ₆ H ₅	H	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	Cl
C ₆ H ₅	H	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	Br
C ₆ H ₅	CH ₃	H	Cl
C ₆ H ₅	CH ₃	H	Br
C ₆ H ₅	CH ₃	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	Cl
C ₆ H ₅	CH ₃	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	Br
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₉ H ₁₉	Cl
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₉ H ₁₉	Br
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	Cl
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	Br
CH ₃	CH ₃	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	Br

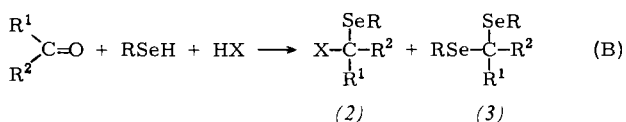


Tabelle 2. Nach Methode B synthetisierte Verbindungen.

R	R ¹	R ²	X	Ausb. [%] [a]	
				(2)	(3)
C ₆ H ₅	H	CH ₃	Cl	40	23
C ₆ H ₅	H	CH ₃	Br	93	0
C ₆ H ₅	H	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	Br	90	0
C ₆ H ₅	H	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	Cl	40	15
C ₆ H ₅	H	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	Br	91	0
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	Br	55	20
C ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	0	40
CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	0	45
CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	0	45
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	Cl	45	20
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₁	Br	54	17

[a] Durch NMR-Analyse des rohen Produktgemisches bestimmt.

[*] Prof. Dr. A. Krief, Dr. W. Dumont, Dipl.-Chem. M. Sevrin
 Département de Chimie, Facultés Universitaires
 61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)

α -Bromalkyl(phenyl)selenide (4) reagieren rasch (1 bis 3 min) mit *n*-Butyllithium bei -78°C in Tetrahydrofuran^[3]. Dabei wird bevorzugt die Br-C-Bindung gespalten, und es bilden sich die α -(Phenylseleno)alkanid-Anionen (5)^[9]. Rührt man das Reaktionsgemisch längere Zeit bei -78°C , so reagieren diese Anionen mit dem in der Lösung enthaltenen 1-Brombutan zu (6). Dabei ist (5) mit R¹ und R² = Alkyl reaktionsfähiger [90% Ausbeute an (6) nach 1 h] als (5) mit R¹ = R² = H. Durch Hydrolyse von (5) oder durch Umsetzung mit Halogenalkanen, die reaktionsfähiger sind als 1-Brom-*n*-butan, erhält man verschieden substituierte Selenide.

Interessanterweise reagieren Aldehyde und Ketone sehr viel schneller mit (5) als 1-Brom-*n*-butan. Man erhält die β -(Phenylseleno)- α -alkanole (7) mit hohen Ausbeuten (siehe Tabelle 3). Aus (7) sind Olefine^[10] und Epoxide^[11] zugänglich. Vorteile dieser von (4) ausgehenden Synthesen sind die leichte Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials und die Tatsache, daß das Endprodukt nicht durch Butyl(phenyl)selenid verunreinigt ist, das sich bei der Reaktion von Selenoacetalen mit *n*-Butyllithium bildet.

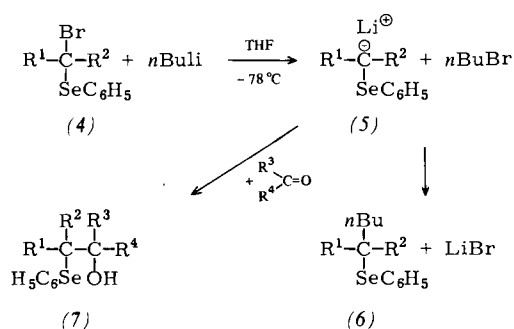


Tabelle 3. Synthetisierte Verbindungen vom Typ (7).

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [a]
				[%]
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	H	H	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	63
CH ₃	H	H	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	69
H	H	H	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	70
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	62
H	H	CH ₃	CH ₃	75
CH ₃	CH ₃	H	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	62

[a] An reiner Substanz.

Andere (α -Halogenalkyl)selenide, einschließlich der (4) entsprechenden α -Bromalkyl(methyl)selenide und der (α -Chloralkyl)selenide, reagieren unter gleichen Bedingungen anders. Erste Ergebnisse zeigen, daß *n*-Butyllithium hier am Selenatom angreift, woraus sich möglicherweise ein neues Verfahren zur Synthese von Carbenen entwickeln läßt.

Arbeitsvorschriften

1-Bromethyl(phenyl)selenid nach Methode A: Zu 10 ml einer gesättigten Lösung von wasserfreiem HBr in Benzol gibt man eine Lösung von 1 mmol Phenyl(vinyl)selenid in 2 ml Benzol und rührt 2 h bei 20°C . Beim Abdampfen des Benzols im Vakuum hinterbleibt NMR-spektroskopisch reines 1-Bromethyl(phenyl)selenid mit 95% Ausbeute. Mit Ausnahme der Brom- und Chlormethyl(phenyl)selenide zersetzen sich Verbindungen des Typs (2) beim Versuch, sie zu destillieren oder zu chromatographieren. Die Chlor-Verbindungen halten sich bei 0°C einen Monat, die Brom-Verbindungen, besonders mit R¹ und R² = Alkyl, sind noch weniger beständig.

1-Bromethyl(phenyl)selenid nach Methode B: Zu 10 ml einer gesättigten Lösung von wasserfreiem HBr, die 1 g CaCl₂ enthält, gibt man die Lösung von 1 mmol Acetaldehyd und 1 mmol

Selenophenol in 2 ml Benzol. Man läßt 2 h bei 20°C stehen, filtriert und dampft im Vakuum das Benzol ab. NMR-spektroskopisch reines Produkt hinterbleibt mit 93% Ausbeute.

2-(Phenylseleno)nonan-3-ol: 1 mmol *n*-Butyllithium (als 2 N Lösung in Hexan, Merck) gibt man bei -78°C unter Stickstoff zu 1 mmol 1-Bromethyl(phenyl)selenid in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran. Nach 3 min fügt man (weiterhin bei -78°C) 1 mmol Heptanal in 2 ml THF hinzu und rührt das Gemisch 2 h bei -78°C sowie 1 h bei 25°C. Nach Hydrolyse und präparativer Dünnschichtchromatographie erhält man den Alkohol (7) mit 69% Ausbeute.

Eingegangen am 9. Mai 1977 [Z 743b]

CAS-Registry-Nummern:

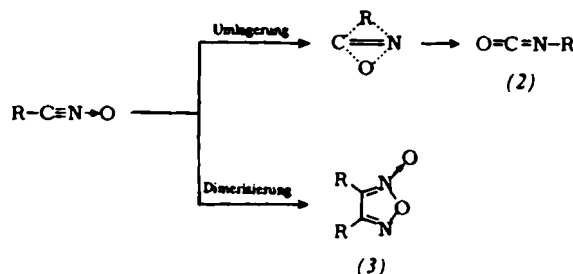
(1), R = C₆H₅, R¹ = R² = H: 35167-28-3 /
 (1), R = C₆H₅, R¹ = H, R² = *n*-C₈H₁₇: 63017-55-0 /
 (1), R = C₆H₅, R¹ = H, R² = *n*-C₉H₁₉: 63017-56-1 /
 (1), R = C₆H₅, R¹ = CH₃, R² = H: 63017-57-2 /
 (1), R = C₆H₅, R¹ = CH₃, R² = *n*-C₈H₁₇: 63017-58-3 /
 (1), R = CH₃, R¹ = H, R² = *n*-C₈H₁₇: 63017-59-4 /
 (1), R = CH₃, R¹ = H, R² = *n*-C₉H₁₉: 63017-60-7 /
 (1), R = R¹ = CH₃, R² = *n*-C₈H₁₇: 63017-61-8 /
 (2), R = C₆H₅, R¹ = R² = H, X = Cl: 63017-68-5 /
 (2), R = C₆H₅, R¹ = H, R² = *n*-C₈H₁₇, X = Cl: 63017-69-6 /
 (2), R = C₆H₅, R¹ = H, R² = *n*-C₉H₁₉, X = Br: 63017-70-9 /
 (2), R = C₆H₅, R¹ = H, R² = *n*-C₈H₁₇, X = Cl: 63017-71-0 /
 (2), R = C₆H₅, R¹ = CH₃, R² = H, X = Cl: 63017-72-1 /
 (2), R = C₆H₅, R¹ = CH₃, R² = *n*-C₈H₁₇, X = Cl: 63017-73-2 /
 (2), R = C₆H₅, R¹ = H, R² = *n*-C₈H₁₇, X = Br: 63017-74-3 /
 (2), R = CH₃, R¹ = H, R² = *n*-C₈H₁₇, X = Cl: 63017-75-4 /
 (2), R = CH₃, R¹ = H, R² = *n*-C₉H₁₉, X = Br: 63017-76-5 /
 (2), R = CH₃, R¹ = H, R² = *n*-C₈H₁₇, X = Cl: 63017-77-6 /
 (2), R = CH₃, R¹ = H, R² = *n*-C₉H₁₉, X = Br: 63017-78-7 /
 (2), R = R¹ = CH₃, R² = *n*-C₈H₁₇, X = Br: 63017-79-8 /
 (3), R = C₆H₅, R¹ = H, R² = CH₃, X = Cl: 26822-85-5 /
 (3), R = C₆H₅, R¹ = H, R² = *n*-C₁₀H₂₁, X = Cl: 53198-55-3 /
 (3), R = C₆H₅, R¹ = R² = CH₃, X = Br: 35446-87-8 /
 (3), R = C₆H₅, R¹ = CH₃, R² = C₂H₅, X = Cl: 56814-30-3 /
 (3), R = R¹ = R² = CH₃, X = Cl: 56051-06-0 /
 (3), R = CH₃, R¹ = H, R² = *n*-C₁₀H₂₁, X = Cl: 63017-80-1 /
 (4), R¹ = *n*-C₆H₁₃, R² = H: 63017-62-9 / (4), R¹ = CH₃, R² = H: 60466-51-5 /
 (4), R¹ = R² = H: 60466-50-4 / (4), R¹ = R² = CH₃: 63017-63-0 /
 (5), R¹ = *n*-C₆H₁₃, R² = H: 63017-64-1 / (5), R¹ = CH₃, R² = H: 53198-50-8 /
 (5), R¹ = R² = H: 22859-62-7 / (5), R¹ = R² = CH₃: 53230-01-6 /
 (6), R¹ = *n*-C₆H₁₃, R² = H: 63017-65-2 / (6), R¹ = CH₃, R² = H: 23170-96-9 /
 (6), R¹ = R² = H: 63017-66-3 / (6), R¹ = R² = CH₃: 63017-67-4 /
 (7), R¹ = R² = *n*-C₆H₁₃, R³ = H: 60245-62-7 /
 (7), R¹ = CH₃, R² = R³ = H, R⁴ = *n*-C₆H₁₃: 53188-74-2 /
 (7), R¹ = R² = R³ = H, R⁴ = *n*-C₆H₁₃: 52954-45-7 /
 (7), R¹ = R² = R³ = CH₃, R⁴ = H: 63017-81-2 /
 (7), R¹ = R² = H, R³ = R⁴ = CH₃: 28897-11-2 /
 (7), R¹ = R² = CH₃, R³ = H, R⁴ = *n*-C₆H₁₃: 53188-72-0 /
 Acetaldehyd: 75-07-0 / Hexanal: 66-25-1 / Undecanal: 112-44-7 /
 2-Propanon: 67-64-1 / 2-Butanon: 78-93-3 / Benzolselenol: 645-96-5 /
 Methanselenol: 6486-05-1 / 1-Brombutan: 109-65-9 / Heptanal: 111-71-7.

- [1] Bisherige Synthesen: Chlormethyl(phenyl)selenid [2, 5], Brommethyl(phenyl)selenid [3-5], 1-Bromethyl(phenyl)selenid [4].
- [2] U. Schöllkopf, H. Küppers, Tetrahedron Lett. 1963, 105.
- [3] H. J. Reich, S. K. Shah, J. Am. Chem. Soc. 97, 3250 (1975), Zitat 13.
- [4] Aus Phenylselenen-bromid und Diazoalkan: N. Petrucci, R. Rodriguez, J. V. Comasseto, J. Organomet. Chem. 114, 281 (1976).
- [5] Wir fanden, daß man Brom- und Chlormethyl(phenyl)selenid mit jeweils 60% Ausbeute (neben ca. 18% Selenoacetal) erhält, wenn man Dibrom- oder Dichlormethan mit Selenophenol unter den Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse oder mit stöchiometrischen Mengen Trimethylamin umsetzt und in beiden Fällen das Dihalogendimethan auch als Lösungsmittel verwendet.
- [6] H. J. Reich, F. Chow, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 790; A. Krief, unveröffentlicht.
- [7] Mit 60 bis 90% Ausbeute erhielten wir (α-Halogenalkyl)selenide aus O-(Trimethylsilyl)monoselenoacetalen [8] mit wasserfreiem HCl oder HBr in Dichlormethan bei 20 oder sogar -78°C.
- [8] W. Dumont, A. Krief, Angew. Chem. 89, 559 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 8 (1977).
- [9] Daneben entstehen 10 bis 15% Butyl(phenyl)selenid durch Spaltung der Se-C-Bindung sowie in einigen Fällen weniger als 5% Phenyl(vinyl)selenid durch HBr-Eliminierung.
- [10] J. Remion, A. Krief, Tetrahedron Lett. 1976, 3843, und dort zitierte Literatur.
- [11] W. Dumont, A. Krief, Angew. Chem. 87, 347 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 350 (1975).

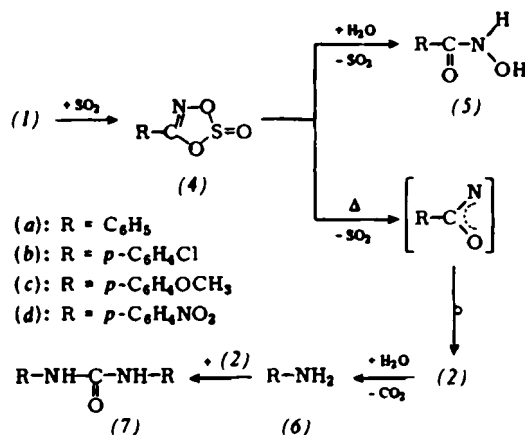
Katalysierte Umlagerung der Nitriloxide in Isocyanate^[**]

Von Georg Tricket und Herbert Meier^[*]

Die Umlagerung von Nitriloxiden (1) in Isocyanate (2) ist wegen der gleichzeitigen Wanderung zweier Liganden entlang einer CN-Einheit von besonderem Interesse. Diese schon lange bekannte Reaktion^[1] wurde von Grundmann et al. genauer untersucht^[2]. Die Anwendung der thermischen Umlagerung (1) → (2) ist wesentlich eingeschränkt durch die konkurrierende Dimerisierung von (1) zu den Furoxanen (3).



Beim Studium der Photochemie der 1,2,3-Thiadiazol-1,1,2-trioxide^[3] entdeckten wir einen katalytischen Prozeß, der die Umlagerung (1) → (2) unter so milden Bedingungen ermöglicht, daß die Dimerisierung vermieden werden kann. Als Katalysator eignet sich Schwefeldioxid, das als Dipolarophil an der Reaktion teilnimmt.



(2) direkt aus (1)	70-95%		
(7) direkt aus (1)	68-93%	(7) aus (2)	78-98%
(5) direkt aus (1)	81-94%	(5) aus (2)	98%

Auf diese Weise gelingt die Umlagerung der Nitriloxide (1) in die Isocyanate (2) mit ausgezeichneten Ausbeuten direkt in siedendem wasserfreiem Benzol; man kann aber auch die Zwischenstufe der 1,3,2,4-Dioxathiazol-2-oxide (4) isolieren^[4]. Die Verbindungen (4) sind extrem feuchtigkeitsempfindlich und bilden bei Raumtemperatur mit Wasser quantitativ Hydroxamsäuren (5), von denen durch Rückreaktion mit Sulfinylchlorid die erste Synthese von (4) ausging^[5].

Bei der Aufarbeitung in wäßrigem Medium bei 70-80°C entstehen aus (2) über die Amine (6) die symmetrischen Harnstoffderivate (7).

[*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. G. Tricket
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.