

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:

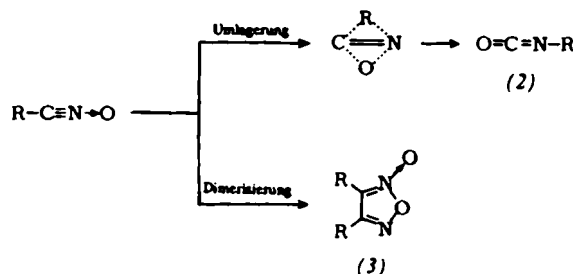
(1), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H: 35167-28-3 /  
 (1), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>: 63017-55-0 /  
 (1), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>: 63017-56-1 /  
 (1), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H: 63017-57-2 /  
 (1), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>: 63017-58-3 /  
 (1), R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>: 63017-59-4 /  
 (1), R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>: 63017-60-7 /  
 (1), R = R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>: 63017-61-8 /  
 (2), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, X = Cl: 63017-68-5 /  
 (2), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, X = Cl: 63017-69-6 /  
 (2), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, X = Br: 63017-70-9 /  
 (2), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, X = Cl: 63017-71-0 /  
 (2), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H, X = Cl: 63017-72-1 /  
 (2), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, X = Cl: 63017-73-2 /  
 (2), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, X = Br: 63017-74-3 /  
 (2), R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, X = Cl: 63017-75-4 /  
 (2), R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, X = Br: 63017-76-5 /  
 (2), R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, X = Cl: 63017-77-6 /  
 (2), R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, X = Br: 63017-78-7 /  
 (2), R = R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, X = Br: 63017-79-8 /  
 (3), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, X = Cl: 26822-85-5 /  
 (3), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, X = Cl: 53198-55-3 /  
 (3), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, X = Br: 35446-87-8 /  
 (3), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, X = Cl: 56814-30-3 /  
 (3), R = R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, X = Cl: 56051-06-0 /  
 (3), R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, X = Cl: 63017-80-1 /  
 (4), R<sup>1</sup> = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>2</sup> = H: 63017-62-9 / (4), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H: 60466-51-5 /  
 (4), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H: 60466-50-4 / (4), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>: 63017-63-0 /  
 (5), R<sup>1</sup> = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>2</sup> = H: 63017-64-1 / (5), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H: 53198-50-8 /  
 (5), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H: 22859-62-7 / (5), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>: 53230-01-6 /  
 (6), R<sup>1</sup> = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>2</sup> = H: 63017-65-2 / (6), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H: 23170-96-9 /  
 (6), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H: 63017-66-3 / (6), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>: 63017-67-4 /  
 (7), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R<sup>3</sup> = H: 60245-62-7 /  
 (7), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>: 53188-74-2 /  
 (7), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>: 52954-45-7 /  
 (7), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup> = H: 63017-81-2 /  
 (7), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = CH<sub>3</sub>: 28897-11-2 /  
 (7), R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = H, R<sup>4</sup> = *n*-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>: 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).

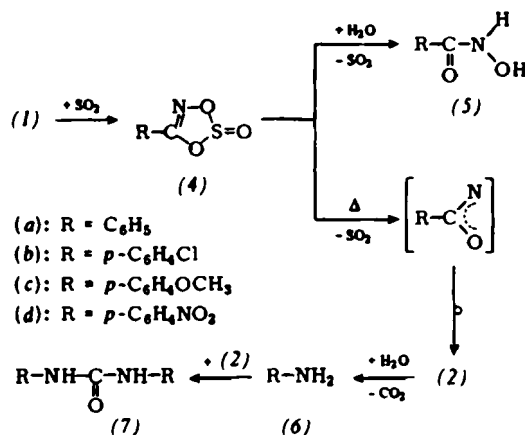
## Katalysierte Umlagerung der Nitriloxide in Isocyanate<sup>[\*\*]</sup>

Von Georg Tricket und Herbert Meier<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup> wurde von Grundmann et al. genauer untersucht<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3]</sup> 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<sup>[4]</sup>. 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<sup>[5]</sup>.

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.

Die Identifizierung von (2), (4), (5) und (7) erfolgte mit den üblichen analytischen und spektroskopischen Methoden (teilweise im Vergleich mit authentischen Proben).

Eingegangen am 21. Juni 1977 [Z 766]

- [1] S. Gabriel, M. Hoppe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19, 1145 (1886); H. Wieland, *ibid.* 42, 803, 4207 (1909).  
 [2] C. Grundmann, J. M. Dean, Angew. Chem. 76, 682 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 585 (1964); C. Grundmann, P. Kochs, *ibid.* 82, 637 (1970) bzw. 9, 635 (1970); C. Grundmann, P. Kochs, J. R. Boal, Justus Liebigs Ann. Chem. 761, 162 (1972).  
 [3] H. Meier, G. Trickes, H.-P. Braun, Tetrahedron Lett. 1976, 171; G. Trickes, H.-P. Braun, H. Meier, Justus Liebigs Ann. Chem. 1977, im Druck.  
 [4] Vgl. J. Sauer, K. K. Mayer, Tetrahedron Lett. 1968, 319; E. Eibler, J. Sauer, *ibid.* 1974, 2565.  
 [5] I. L. Knunyants, E. G. Bykhovskaya, V. N. Frosin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 127, 337 (1959); H. Boeshagen, DBP 1157231 (1963).

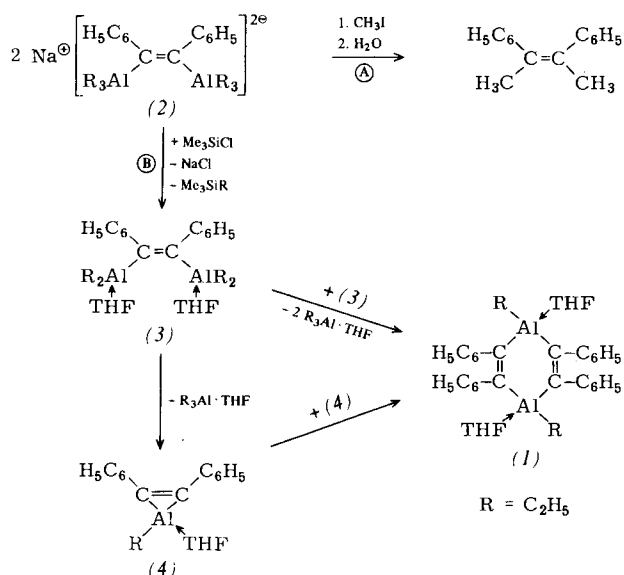
## Synthese und Strukturbestimmung eines 1,4-Dialumina-cyclohexadiens<sup>[\*\*]</sup>

Von Heinz Hoberg, Vicente Gotor, Armin Milchereit, Carl Krüger und Janine C. Sekutowski<sup>[\*]</sup>

Den Einfluß von vinylgebundenem Aluminium auf die Ligandeneigenschaften der C=C-Doppelbindung gegenüber Übergangsmetallen konnten wir bisher an (Pentaphenyl)aluminacyclopentadien<sup>[1]</sup> untersuchen<sup>[2]</sup>. Eine neuartige Modellverbindung ist das 1,4-Diethyl-2,3,5,6-tetraphenyl-1,4-dialumina-2,5-cyclohexadien (1), über dessen Synthese, Struktur und einige Eigenschaften wir hier berichten.

Die Umsetzung des *cis*-Dialuminium-at-Komplexes (2)<sup>[3]</sup> mit Elektrophilen sollte die Zwischenstufe (3) und nach Abspaltung von R<sub>3</sub>Al entweder zunächst (4) oder unmittelbar (1) liefern. Es zeigte sich jedoch, daß (2) auf unterschiedliche Weise mit Elektrophilen reagieren kann: Mit Alkylhalogeniden (z. B. CH<sub>3</sub>I) findet ausschließlich Reaktion A statt, während mit (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl oder (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl (Molverhältnis 1:2) in polaren Lösungsmitteln Reaktion B beobachtet wird.

Im zweiten Fall findet man ein Produkt mit Al:R=1:1, was sowohl mit (4) als auch mit (1) übereinstimmt. Die



[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Hoberg, Dr. V. Gotor, A. Milchereit, Dr. C. Krüger [+], Dr. J. C. Sekutowski [+]  
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
 Postfach 01 1325, D-4330 Mülheim 1

[+] Röntgen-Strukturanalyse.

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

in Benzol vaporimetrisch ermittelte Molmasse (560) entscheidet zugunsten von (1). Überraschend cyclisiert (3) schon bei 20°C und nicht wie erwartet erst bei höherer Temperatur. Offen bleibt, ob der Sechsring hierbei nach (3) → (4) → (1) oder aber nach (3) → (1) entsteht.

Die Struktur des Dialumina-cyclohexadiens (1) konnte röntgenographisch aus 3906 Reflexen (1644 unbeobachtet) bestimmt werden. Zelldaten: a=10.0692(7), b=16.4599(9), c=12.0016(3) Å, β=68.708(3)°. Aufgrund der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n mit Z=2 besitzt das Molekül ein kristallographisches Inversionszentrum. Der Al<sub>2</sub>C<sub>4</sub>-Ring (vgl. Abb. 1) ist planar; die Al-Atome weichen nur um 0.05 Å von der besten Ebene ab und sind schwach verzerrt tetraedrisch koordiniert [CAIO 103.7(4), CAIC 114.5(8)°]. Die Bindungslängen Al—O [1.907(3) Å] sowie Al—C [1.984(4) Å] sind denen von (Pentaphenyl)aluminacyclopentadien<sup>[2b]</sup> ähnlich. Der C=C-Abstand in (1) beträgt 1.362(5) Å, der Diederwinkel C10—C1C2'—C20' 7.52°, die beiden Phenylringe sind zueinander nahezu parallel. Die transannulare Distanz Al1—Al1' beträgt 3.472(2) Å, d. h. es besteht keine Bindungsbeziehung.

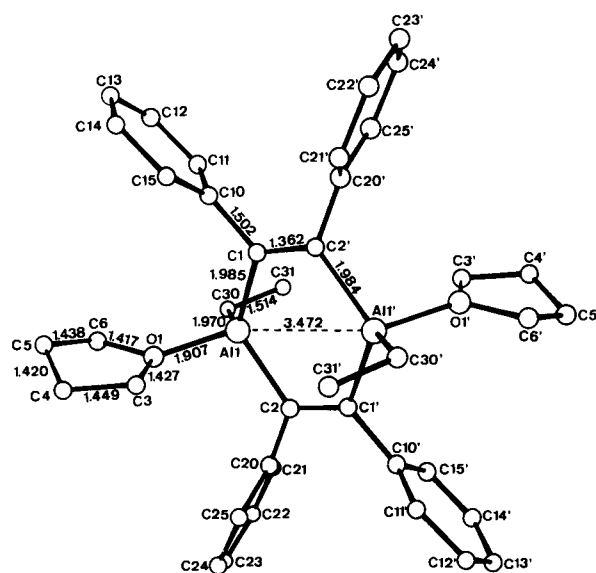


Abb. 1. Molekülstruktur von (1) und Numerierung der Atome.

Die Organoaluminiumverbindung (1) zeigt gegenüber Alkalimetallen in Ether unter Zusatz von *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin ein auffallendes Reaktionsverhalten: (1) nimmt vier Äquivalente Lithium auf, wobei weder Al-Abscheidung<sup>[4]</sup> noch Li-Addition an die C=C-Bindungen<sup>[5]</sup>, sondern eine *ortho*-Metallierung der vier Phenylgruppen stattfindet.

### Arbeitsvorschrift

Zu 23.0 g (50.9 mmol) (2)<sup>[3]</sup> in 250 ml Tetrahydrofuran werden bei 20°C innerhalb 3 h 11.0 g (101.8 mmol) Trimethylchlor-silan in 80 ml THF getropft. Nach ca. 15 h wird vom ausgefallenen NaCl (5.8 g, 98 %) abfiltriert, die Lösung im Vakuum eingengt und der Rückstand (17 g) aus ca. 200 ml Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 13.7 g (88 %) (1), Fp=216 bis 218°C. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>O, 100 MHz, TMS int.): τ=3.18 (m; 20H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.44 und 8.30 (m; 16H, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O), 9.0 (t; 6H, CH<sub>3</sub>—Al). — MS: m/e=468 [(1)–2 THF]. — Alkoholyse: 1.149 g (1.88 mmol) ergeben mit 10 ml 2-Ethylhexanol 80 Nml (3.57 mmol, 95 %) Ethan. Hydrolyse: aus 1.2 g (1.96 mmol) erhält man mit 20 ml 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach Extraktion mit Ether 0.68 g (3.78 mmol, 96 %) *cis*-Stilben (GC).

Eingegangen am 12. Mai 1977 [Z 734]