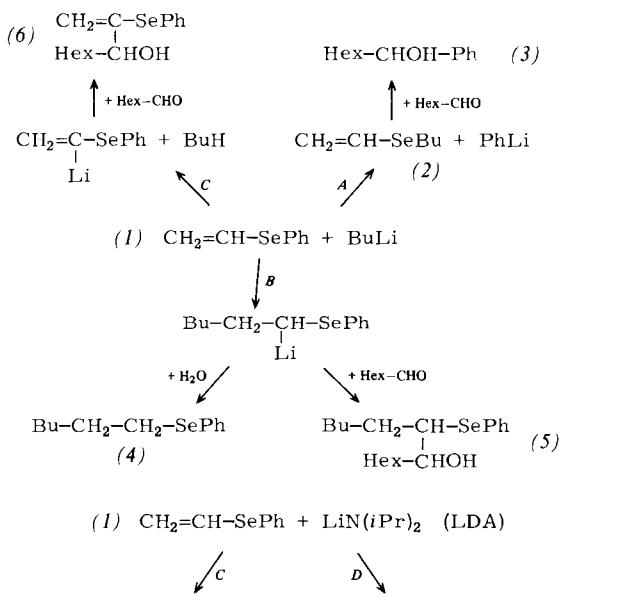


- [2] M. Ōki, Angew. Chem. 88, 67 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 87 (1976).
- [3] G. Yamamoto, M. Ōki, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 713.
- [4] a) F. Suzuki, Thesis, The University of Tokyo 1975; b) F. Suzuki, M. Ōki, H. Nakanishi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 3114 (1974).
- [5] E. B. Barnett, M. A. Mathews, J. Chem. Soc. 123, 2556 (1923).
- [6] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.
- [7] Die 3,5-Dimethylbenzylgruppe in diesen Verbindungen zeigt Anzeichen gehinderter Rotation um die $C_{ar}-CH_2$ -Bindung: Beide Methygruppen und die α -H-Atome werden bei tiefen Temperaturen nichtäquivalent. Die Koaleszenztemperaturen liegen um 50°C und die Rotationsbarrieren um 16 kcal/mol.
- [8] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -20°C): $\delta = 1.87$ (3 H, s, $m\text{-CH}_3$), 2.38 (3 H, s, $m\text{-CH}_3$), 2.42 (3 H, s, 4- CH_3), 2.85 (3 H, s, 1- CH_3), 5.43 (2 H, s, CH_2), 5.62 (1 H, s, 10-H), 6.1–7.5 (11 H, m, arom.).
- [9] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -20°C): $\delta = 1.84$ (3 H, s, $m\text{-CH}_3$), 2.18 (3 H, s, 1- CH_3), 2.39 (3 H, s, $m\text{-CH}_3$), 2.58 (3 H, s, 4- CH_3), 5.21, 5.65 (2 H, AB-q, $J = 18$ Hz, CH_2), 5.59 (1 H, s, 10-H), 6.0–7.5 (11 H, m, arom.).
- [10] G. Yamamoto, M. Ōki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 3686 (1975).
- [11] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -20°C): $\delta = 1.88$ (3 H, s, $m\text{-CH}_3$), 2.39 (3 H, s, $m\text{-CH}_3$), 2.88 (3 H, s, 1- OCH_3), 3.86 (3 H, s, 4- OCH_3), 5.31, 5.54 (2 H, AB-q, $J = 18$ Hz, CH_2), 5.89 (1 H, s, 10-H), 6.2–7.5 (11 H, m, arom.).
- [12] Eine *ap*-Form ließ sich bei (3) vermutlich deshalb nicht nachweisen, weil sie aufgrund des sterischen Effekts weit weniger stabil als die *sc*-Formen ist. Demnach wird im NMR-Spektrum vermutlich die gegenseitige Umwandlung (+)-*sc* ⇌ (-)-*sc* beobachtet.

Reaktivität von Phenyl(vinyl)selenid gegenüber Nucleophilen und Basen

Von Mireille Sevrin, Jean N. Denis und Alain Krief^[*]

In Fortführung von Arbeiten über Reaktionen von Seleniden mit *n*-Butyllithium^[1] haben wir Phenyl(vinyl)selenid (1) mit Nucleophilen oder Basen umgesetzt. Wir fanden, daß dabei je nach Reagentien und Bedingungen die Reaktionswege A, B, C und/oder D eingeschlagen werden (Schema 1). Einige dieser Reaktionen haben synthetischen Wert.



Schema 1. Vier Reaktionsmöglichkeiten von Phenyl(vinyl)selenid (1) mit Nucleophilen. Weg A: Se-C-Spaltung; Weg B: Addition (in Analogie zu Vinylsulfiden und -silanen); Weg C: Metallierung (in Analogie zu Vinylsulfiden und -halogeniden sowie Ethyl(vinyl)ether); Weg D: Eliminierung (in Analogie zu Ethyl(vinyl)ether). Bu = *n*-Butyl, Dec = *n*-Decyl, Hex = *n*-Hexyl, Ph = Phenyl, iPr = Isopropyl.

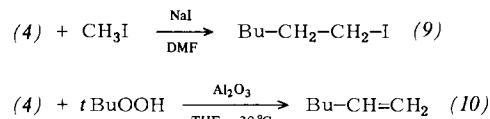
[*] Dipl.-Chem. M. Sevrin, Dipl.-Chem. J. N. Denis, Prof. Dr. A. Krief
Département de Chimie, Facultés Universitaires de Namur
61 rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)

Wenn man Phenyl(vinyl)selenid (1) 1 h bei -78°C mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran (THF) reagieren läßt und danach Heptanal zusetzt, entstehen auf Weg A unter Se-C-Spaltung Butyl(vinyl)selenid (2) (70%) und 1-Phenyl-1-heptanol (3) (68 %)^[2]. Daneben werden Hexyl(phenyl)selenid (4) (5%) und 2-Phenylseleno-1-nonen-3-ol (6) (17%) durch Addition (Weg B) bzw. Metallierung (Weg C) erhalten. Bei -30 bis 0°C nimmt die Ausbeute am Additionsprodukt (4) zu (-10°C: 28%), an den Spaltungsprodukten (2) und (3) ab (-10°C: 18%).

Wird THF durch Diethylether ersetzt, überwiegt Weg B bei weitem; (4) entsteht in 65% Ausbeute^[3], wenn man bei 20°C arbeitet und die Umsetzung nach 5 min durch Zusatz von Wasser beendet. Bei längerer Reaktionszeit sinkt die Ausbeute an (4) beträchtlich (30 min: 30%). Die Nebenprodukte wurden nicht identifiziert^[4, 5]. Bei Zusatz von Heptanal nach 5 min Reaktionszeit bei 20°C werden neben 10% (4) 40% 6-Phenylseleno-7-tridecanol (5) erhalten (Weg B). Außerdem entstehen (2) (13%) und (3) (20%) auf Weg A sowie (6) (20%) auf Weg C.

Lithiumdiisopropylamid (LDA) erwies sich als wirksamstes Metallierungsreagens für Phenyl(vinyl)selenid (1): Eine C—Se-Spaltung (Weg A) wurde überhaupt nicht beobachtet^[6]. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel kann jedoch außer der Metallierung (Weg C) auch Eliminierung (Weg D) auftreten. Beispielsweise entsteht aus (1) und 1.5 Äquivalenten LDA in THF bei -78°C nach einer Stunde ein Carbanion, das sich mit D_2O in 80% Ausbeute als (1-Deuteriovinyl)phenylselenid und mit Heptanal in 40% Ausbeute als 2-Phenylseleno-1-nonen-3-ol (6) abfangen läßt.

In Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)/THF (1:20, -78°C, 1 h)^[7] ist die Alkylierung des Carbanions noch stärker begünstigt. Der Zusatz von 1 Äquivalent Decylbromid (-78°C, 2 h) führt zu 2-Phenylseleno-1-dodecen (7) (70%) (Weg C) und Decyl(phenyl)selenid (8) (23%) (Weg D). In HMPT/THF (1:3) überwiegt die Eliminierungsreaktion; das Selenid (8) entsteht in 65% Ausbeute.



Wir haben das auf Weg B erhaltene Hexyl(phenyl)selenid (4) verwendet, um Hexyliodid (9) und 1-Hexen (10) (80 bzw. 74% Ausbeute) zu synthetisieren^[8]. 2-Phenylseleno-1-dodecen (7) läßt sich leicht zu 2-Dodecanon hydrolysieren (91% Ausbeute)^[9].

Eingegangen am 30. März 1978 [Z 982]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 35167-28-3 / (2): 66769-95-1 / (3): 614-54-0 / (4): 63866-88-6 / (5): 66769-94-6 / (6): 66769-93-5 / (7): 66769-92-4 / (8): 61539-89-7 / (9): 638-45-9 / (10): 592-41-6.

[1] W. Dumont, P. Bayet, A. Krief, Angew. Chem. 86, 857 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 804 (1974); D. Seebach, A. K. Beck, ibid. 86, 859 (1974) bzw. 13, 806 (1974).

[2] Eine Lösung von 1 mmol (1) in 2 ml THF wurde unter Ar bei -78°C mit 1 mmol *n*-Butyllithium versetzt und 1 h gerührt. Nach langsamer Zugabe von 1 mmol Heptanal in 2 ml THF ließ man die Lösung 2 h bei -78°C und 1 h bei 25°C stehen, hydrolysierte und arbeitete wie üblich auf.

[3] Eine Lösung von 1 mmol (1) in 2 ml Ether wurde unter Ar bei 20°C mit 1 mmol *n*-Butyllithium versetzt und 5 min gerührt. Nach der Hydrolyse wurde die Mischung mit Ether extrahiert und der getrocknete Extrakt destilliert; man erhielt reines (4), $K_p = 70^\circ\text{C}/0.1$ Torr, identisch mit einer authentischen Probe.

[4] Während der Fertigstellung unserer Arbeit erschien eine Zuschrift, die Teilespekte der Reaktion von (1) mit *n*-Butyllithium behandelt: Th.

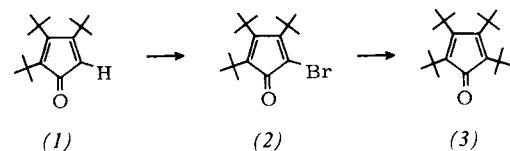
- Kauffmann, H., Ahlers, H. J., Tilhard, A., Woltermann, Angew. Chem. 89, 760 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 710 (1977).
- [5] Wenn längere Zeit gerührt wird, lagert sich das primär entstandene α -Selenocarbonanion um; wie bei den analogen Schwefelverbindungen bilden sich ringmetallierte Derivate. Mit CH_3I erhält man eine Mischung von Hexyl(tolyl)seleniden; mit Heptanal entsteht kein β -Selenoalkohol (5), sondern eine Mischung von 1-Tolyl-1-hexanolen.
- [6] a) Synthese von 1-Lithio-1-methylseleno-1-octen (75%) aus 1,1-Bis(methylseleno)-1-octen durch C—Se-Spaltung: A. Krief, vorgetragen in Rouen, 3. Juli 1977; b) Synthese von β -Lithio- β -phenylselenostyrol durch C—Se-Spaltung: B. T. Gröbel, D. Seebach, Chem. Ber. 110, 867 (1977).
- [7] Eine Lösung von 3 mmol LDA in 3 ml THF wurde bei -78°C mit 2 mmol (1) in HMPT/THF (1:9) versetzt und 1 h gerührt. Nach Zugabe von 2 mmol Decylbromid in 3 ml THF wurde 2 h gerührt, hydrolysiert, mit Ether extrahiert und der Extrakt getrocknet. Das Rohprodukt wurde durch präparative Dickschichtchromatographie gereinigt (SiO_2 (Merck) 2 mm, Pentan, $R_f = 0.62$).
- [8] M. Sevin, W. Dumont, L. Hevesi, A. Krief, Tetrahedron Lett. 1976, 2647; D. Labar, W. Dumont, L. Hevesi, A. Krief, ibid., im Druck.
- [9] A. Burton, L. Hevesi, A. Krief, unveröffentlicht.

Tetra-tert-butylcyclopentadienon^[1]

Von Günther Maier und Stephan Pfriem^[*]

Bei der Suche nach Vorstufen für die photochemische Synthese von Tetra-tert-butylcyclobutadien und/oder -tetrahydran^[2] fiel unsere Wahl auf Tetra-tert-butylcyclopentadienon (3). Durch gezielte Nutzung der für das Cyclopentadienon-Ringsystem charakteristischen Reaktivität eines „Antiaromatens“ gelingt es, dieses erste Beispiel einer Verbindung mit vier direkt benachbarten tert-Butylgruppen in ekliptischer Anordnung zu erhalten.

Einwirkung von Brom auf das Tri-tert-butyl-Derivat (1)^[3] führt trotz der sterischen Behinderung zu einem Dibromid, das mit Kaliumhydroxid glatt Bromwasserstoff unter Bildung des Bromdiens (2) abspaltet. Der Austausch des Halogenatoms in (2) gegen die Alkylgruppe von tert-Butyllithium



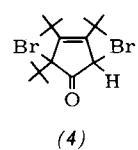
ist nur unter „verbotenen“ Bedingungen zu erreichen, d. h. in 1,2-Dimethoxyethan bei Raumtemperatur (-50°C dürfen eigentlich nicht überschritten werden, will man eine Reaktion des Alkyllithiums mit dem Lösungsmittel verhindern^[4].

Tabelle 1. Eigenschaften von (2) und (3). Die isolierten Produkte gaben korrekte Elementaranalysen.

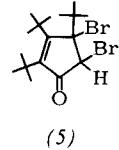
	Fp [°C]	$^1\text{H-NMR}$ (δ)	$^{13}\text{C-NMR}$ (δ)	IR [cm $^{-1}$]	UV [nm]	MS [m/e]
(2)	108–109	(CCl_4): 1.46, 1.41, 1.30	Ring-C-Atome ($[\text{D}_6]$ -Aceton): 193.93 (C=O), 179.03, 173.75, 148.17, 113.06 (C—Br)	(KBr): 1701 (C=O), 1561 (C=C)	(Cyclohexan): 434 (275), 200 (Endabsorption, 19200)	328/326 (M $^+$), 271/269 (M $^+ - \text{C}_4\text{H}_9$)
(3)	113–115	(CCl_4): 1.34, 1.24	Ring-C-Atome ($[\text{D}_{12}]$ -Cyclo- hexan): 197.18 (C=O), 175.77, 143.11	(KBr): 1688 (C=O)	(Cyclohexan): 425 (186), 219 (20800)	304 (M $^+$), 247 (M $^+ - \text{C}_4\text{H}_9$)

Spektroskopische Daten von (2) und (3) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei der Bromierung von (1) beobachtet

man zunächst die Bildung des 2,5-Dibrom-Derivats (4) [$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.88$ (Ring-H), 1.58, 1.50, 1.38; $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -Benzol): Ring-C-Atome bei $\delta = 200.40$, 159.22, 144.04, 84.34, 52.19; IR (CCl_4): 1750 cm^{-1}], das sich in Lösung zum α,β -ungesättigten Isomer (5) [$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.68$ (Ring-H), 1.60, 1.47, 1.18; $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): Ring-C-Atome bei $\delta = 197.80$, 171.21, 149.10, 82.70, 61.90; IR (CCl_4): 1710 cm^{-1}] umlagert. Ob die Bromatome in (4) und (5) *cis*- oder *trans*-ständig sind, ist unbekannt.

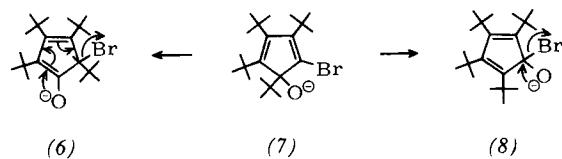


(4)



(5)

Die ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen für den Schritt (2) \rightarrow (3) sind darin begründet, daß das primäre Additionsprodukt (7) kein Bromidion eliminieren kann. Dazu bedarf es zuvor entweder einer 1,5-Verschiebung einer *tert*-Butylgruppe im Sinne von (7) \rightarrow (6) – diese wird durch Enolatbildung in (6) begünstigt^[5] – oder einer Wanderung des Sauerstoffs gemäß (7) \rightarrow (8). Diese Umlagerungen erfordern aber höhere



Temperaturen, als sie normalerweise bei Reaktionen mit *tert*-Butyllithium angewendet werden. Sowohl (6) als auch (8) können sich leicht unter Br $^-$ -Abspaltung in das Endprodukt (3) umwandeln.

Arbeitsvorschrift

(2): Zu 3.35 g (13.5 mmol) Dienon (1) in 125 ml CCl_4 wird bei Raumtemperatur langsam ein Äquivalent einer 1.55 M Lösung von Br $_2$ in CCl_4 getropft. Die praktisch quantitative Addition ist an der Entfärbung der Lösung zu erkennen. Man gibt 150 ml 6 N Kalilauge zu, röhrt 2 d bei Raumtemperatur, trennt die rote CCl_4 -Phase ab, wäscht mit Wasser und dampft nach Trocknen mit MgSO_4 ein. Umkristallisation aus Petrolether bei -35°C ergibt 3.55 g (80%) (2) in tiefroten Kristallen.

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. S. Pfriem
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg 1

Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen 1.

(3): Zu 661 mg (2.02 mmol) (2) in 125 ml wasserfreiem 1,2-Dimethoxyethan gibt man unter N $_2$ bei -10°C innerhalb von 5 min 3.07 mmol einer Lösung von *tert*-Butyllithium in Hexan, hält das Gemisch noch 15 min bei dieser Temperatur und röhrt dann 2 d bei Raumtemperatur. Nach Hydrolyse, Ausschütteln mit Petrolether, Verdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie des Rückstandes an SiO_2 mit Petrolether erhält man 135 mg (22%) (3) in gelben Kristallen.