

Raumtemperatur gespalten. Die Ausbeuten an Alkoholen sind quantitativ (Tabelle 1). Ethylether geben jedoch je nach Art der Alkylgruppe wechselnde Ausbeuten an Alkoholen (4) und Iodiden (6). So entstehen z. B. aus *sec*-Alkyl-ethylethern (1b, g, p) regioselektiv die Alkohole. *prim*-Alkyl-ethylether (1i, j) ergeben dagegen etwa 1:1-Mischungen von Alkoholen und Iodiden (Tabelle 1).

Trichlor(methyl)silan/Natriumiodid kann ebenfalls zur selektiven Spaltung von Ethern in Gegenwart von Alkohol- oder Esterfunktionen benutzt werden. Da sich dieses vielseitige, regio- und stereoselektive, milde und preiswerte Reagens leicht handhaben läßt und ihm einige der Nachteile der Iodtrimethylsilan-Reagentien^[7] fehlen, sollte es breite Anwendung finden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 1.8 g (12 mmol) NaI in 20 mL wasserfreiem Acetonitril werden unter Rühren nach und nach 1.8 g (12 mmol) Trichlor(methyl)silan und 10 mmol (1) gegeben. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch (Hexan) und ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Eingießen in Wasser extrahiert man die Reaktionsmischung mit Ether. Der mit Na₂S₂O₃- und NaCl-Lösung gewaschene etherische Extrakt wird über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt reinigt man durch Kristallisation oder Destillation. – Die Etherspaltung muß unter Stickstoff durchgeführt werden.

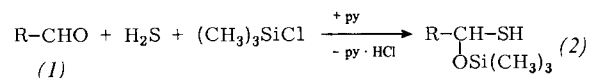
Eingegangen am 11. August 1980 [Z 801]

- [1] a) T. L. Ho, G. A. Olah, Angew. Chem. 88, 847 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 774 (1976); b) M. E. Jung, M. A. Lyster, J. Am. Chem. Soc. 99, 968 (1977); M. G. Voronkov, E. I. Dubinskaya, S. F. Pavlov, V. G. Gonkhava, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1976, 2355.
[2] T. L. Ho, G. A. Olah, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 75, 4 (1978).
[3] a) G. A. Olah, S. C. Narang, B. G. B. Gupta, R. Malhotra, Angew. Chem. 91, 648 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 612 (1979); b) J. Org. Chem. 44, 1247 (1979); c) Synthesis 1979, 61.
[4] D. E. Seitz, L. Ferreira, Synth. Commun. 9, 931 (1979).
[5] M. E. Jung, T. A. Blumenkopf, Tetrahedron Lett. 1978, 3657.

Synthese von α -Trimethylsiloxythiolen und α,α' -Bis(trimethylsiloxy)disulfiden^[**]

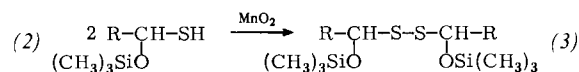
Von T. Aida, T.-H. Chan und David N. Harpp^[*]

Nachdem wir vor kurzem α -Trimethylsiloxythiolen herstellen konnten^[1], die einen günstigen Zugang zu α -Ioddisulfiden und Vinylsulfiden eröffnen, gelang uns jetzt die Synthese von α -Trimethylsiloxythiolen (2). Sie entstehen in guten Ausbeuten auf ähnlichem Weg aus den Aldehyden (1), Hydrogensulfid und Chlortrimethylsilan in Gegenwart von Pyridin.



Einige Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Verbindungen (2) zersetzen sich bei Lagerung im Kühlschrank unter trockenem Stickstoff innerhalb von drei Monaten nicht. Der starke, unangenehme Geruch erinnert an Thiole.

Die Siloxythiole (2) können durch MnO₂ bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten zu den Disulfiden (3) oxidiert werden (Tabelle 1). Unseres Wissens sind reine, stabile, α -funktionalisierte Disulfide noch nicht beschrieben worden. Die Disulfide (3) entstehen als 1:1-Mischung von *meso*- und *DL*-Form und sind im Kühlschrank ebenfalls mehrere Monate haltbar.



Die Verbindungen (2) addieren sich photochemisch^[2] wie andere Thiole an Olefine zu α -Trimethylsiloxydisulfiden (4), die eine neue Möglichkeit zur Synthese von Vinylsulfiden bieten^[1,3]. (4a) und (4b) sind typische Beispiele. Es sei hervorgehoben, daß (4a) regiospezifisch in 88% isolierter Ausbeute entsteht.

Tabelle 1. Herstellung von α -Trimethylsiloxythiolen (2) und α,α' -Bis(trimethylsiloxy)disulfiden (3).

| R | Verb. | Ausb. [%] [a] | Kp [°C/Torr] | ¹ H-NMR (δ , TMS, in CDCl ₃) | Verb. | Ausb. [%] [b] | ¹ H-NMR (δ , TMS, in CDCl ₃) |
|----------------------------------|-------|---------------|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| n-C ₇ H ₇ | (2a) | 73 | 46/8 | 5.03 (dt, J=8 Hz; J=5 Hz, 1H), 2.06 (d, J=7 Hz, 1H), 2.0–1.1 (m, 4H), 0.92 (br. t, 3H), 0.18 (s, 9H) | (3a) | 84 | 4.82, 4.76 (beide t, J=6 Hz, 2H), 2.05–1.15 (m, 8H), 0.90 (t mit Feinstruktur, 6H), 0.20 (s, 18H) |
| i-C ₃ H ₇ | (2b) | 80 | 42/8 | 4.83 (dd, J=8 Hz; J=5 Hz, 1H), 2.2–1.6 (m, 1H), 1.90 (d, J=8 Hz, 1H), 0.98 (d, J=6 Hz, 6H), 0.18 (s, 9H) | (3b) | 82 | 4.74, 4.65 (beide d, J=5 Hz, 2H), 2.42–1.87 (m, 2H), 1.00 (dd, J=7 Hz, 12H), 0.20 (s, 18H) |
| t-C ₄ H ₉ | (2c) | 75 | 61/15 | 4.72 (d, J=7 Hz, 1H), 1.75 (d, J=7 Hz, 1H), 0.95 (s, 9H), 0.16 (s, 9H) | | | |
| c-C ₆ H ₁₁ | (2d) | 83 | 64/0.1 | 4.80 (dd, J=7 Hz; J=5 Hz, 1H), 1.90 (d, J=7 Hz, 1H), 2.2–0.9 (m, 11H), 0.17 (s, 9H) | (3d) | 80 | 4.70, 4.58 (beide d, J=5 Hz, 2H), 2.15–0.80 (m, 22H), 0.18 (s, 18H) |
| C ₆ H ₅ | (2e) | 25, 48 [c] | 63/0.25 | 7.7–7.2 (m, 5H), 6.14 (d, J=7 Hz, 1H), 2.50 (d, J=7 Hz, 1H), 0.20 (s, 9H) | (3e) | 75 | 7.65–7.10 (m, 10H), 5.78, 5.52 (beide s, 2H), 0.15 (s, 18H) |
| CH ₃ CH=CH | (2f) | 30 [d] | 50/7 | 5.80–5.20 (m, 3H), 2.20 (d, J=7 Hz, 1H), 1.8–1.6 (m, 3H), 0.20 (s, 9H) | | | |

[a] Isolierte Ausbeute. (2) zersetzt sich bei der Gaschromatographie und zeigt im Massenspektrum kein Molekülion; die (CH₃)₃SiO-Gruppe wird zuerst abgespalten. [b] Isolierte Ausbeute. *meso*- und *DL*-Form konnten durch Gaschromatographie nicht getrennt werden. (3) zeigt im Massenspektrum kein Molekülion. [c] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. [d] Das ¹H-NMR-Spektrum deutet auf zusätzliche Produkte. Nach 13 h bei Raumtemperatur war (2f) vollständig polymerisiert.

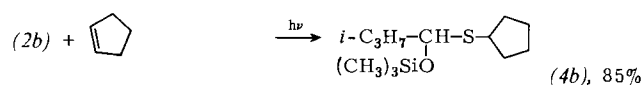
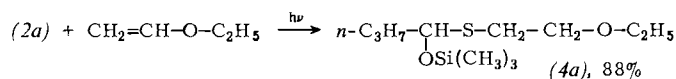
[6] T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 874.

[7] M. E. Jung, M. A. Lyster, J. Org. Chem. 42, 3761 (1977).

[8] Diese Mischung entsteht vermutlich wegen der leichten Hydrolyse und Reduktion des intermediär entstandenen Trityliodids. Zur Desoxygenation von Triphenylmethanol mit Diioddimethylsilan siehe W. Ando, M. Ikeno, Tetrahedron Lett. 1979, 4941.

[*] Prof. Dr. T.-H. Chan, Prof. Dr. D. N. Harpp, T. Aida
Department of Chemistry, McGill University
Montreal, Quebec, Canada H3A 2K6

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Science and Engineering Research Council of Canada und dem Ministry of Education, Government of Quebec, unterstützt.



Allgemeine Arbeitsvorschrift

In eine Lösung von 0.07 mol (1), 0.10 mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und 0.10 mol Pyridin in 150 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 wird unter kräftigem Rühren solange H_2S eingeleitet, bis nichts mehr absorbiert wird; die Temperatur der Lösung muß unter 15°C liegen. Die Lösung wird noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt und nach Zusatz von 150 mL wasserfreiem Pentan auf -78°C abgekühlt. Das Pyridiniumchlorid wird abfiltriert und das Thiol (2) durch Destillation unter vermindertem Druck gewonnen.

Eingegangen am 18. November 1980 [Z 803]

[1] T. Aida, D. N. Harpp, T.-H. Chan, Tetrahedron Lett. 1980, 3247; T.-H. Chan, B. S. Ong, ibid. 1976, 319.

[2] 0.5 mol (2), 1.0 mol Olefin und 2.0 mL CH_2Cl_2 werden unter trockenem Stickstoff in einem Pyrex-Röhrchen eingeschmolzen. Nach 12 h Bestrahlen bei 5°C mit einer 275 W-General-Electric Lampe Modell SHK-2 kann (4) durch Säulenchromatographie (Silicagel, Hexan) oder präparative Gaschromatographie isoliert werden. Die Ausbeute wurde gaschromatographisch mit internem Standard bestimmt. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (4a): $\delta=4.90$ (t, $J=6$ Hz, 1H), 3.50 (q mit Feinstruktur, $J=6$ Hz, 4H), 2.75 (t, $J=6$ Hz, 2H), 2.0–0.8 (m, 7H), 1.22 (t, $J=1$ Hz, 3H), 0.18 (s, 9H); (4b): $\delta=4.70$ (d, $J=6$ Hz, 1H), 3.45–2.9 (m, 1H), 2.3–1.0 (m, 9H), 1.00 (d, $J=7$ Hz, 6H), 0.17 (s, 9H).

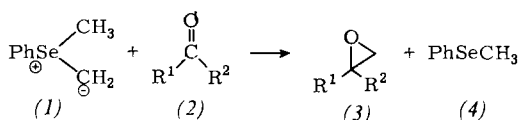
[3] Andere Wege zu α -Trimethylsiloxysulfiden: D. J. Ager, R. C. Cookson, Tetrahedron Lett. 1980, 1677; P. J. Kocienski, ibid. 1980, 1559.

Bildung von Oxiranen aus Methyl(phenyl)selenoniomethanid und Aldehyden oder Ketonen

Von Ken Takaki, Masateru Yasumura und Kenji Negoro^[*]

Organoselenverbindungen haben in den letzten zehn Jahren zunehmendes Interesse gefunden^[1]. Selen-Ylide, in denen das carbanionische Zentrum durch eine Carbonylgruppe stabilisiert ist, reagieren mit α,β -ungesättigten Ketonen zu Cyclopropanen^[2]. Über die Reaktivität der Selen-Ylide, speziell der nicht stabilisierten, ist jedoch im Gegensatz zur Reaktivität der Schwefel- und Phosphor-Ylide erst wenig bekannt.

Wir berichten über Umsetzungen von Methyl(phenyl)selenoniomethanid (1) mit Carbonylverbindungen (2), bei denen in guten Ausbeuten Oxirane (3) entstehen (Tabelle 1).



Das Ylid (1) wurde in situ aus Dimethyl(phenyl)selenonium-methylsulfat und Natriumhydrid in Gegenwart der Carbonylverbindungen (2) erzeugt, da Selen-Ylide relativ

[*] Prof. Dr. K. Negoro, Dr. K. Takaki, Dipl.-Chem. M. Yasumura
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Hiroshima University, Sendamachi-3, Hiroshima 730 (Japan)

Tabelle 1. Einige Daten der aus Methyl(phenyl)selenoniomethanid (1) und Carbonylverbindungen (2) erhaltenen Oxirane (3). (3a), (3b), (3d), (3e) und (3f) zeigten im Massenspektrum das Molekülion.

| Verb. [a] | R ¹ | R ² | Ausb. [%] [b] | Kp [$^\circ\text{C}$ /Torr] |
|-----------|---------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------|------------------------------|
| (3a) | Ph | H | 94 | 83–85/15 |
| (3b) | <i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ | H | 82 | [c] |
| (3c) | <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ | H | — | — |
| (3d) | <i>n</i> -C ₄ H ₉ | CH ₃ | 76 | 55–57/75 |
| (3e) | <i>n</i> -C ₄ H ₉ | C ₂ H ₅ | 88 | 62–65/25 |
| (3f) | —(CH ₂) ₅ — | — | 83 | 46–48/23 |

Verb. ¹H-NMR (δ , TMS int., in CDCl_3)

| | |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (3a) | 2.70 (dd, $J=5.5$ und 2.7 Hz, 1H), 3.05 (dd, $J=5.5$ und 4.0 Hz, 1H), 3.73 (dd, $J=4.0$ und 2.7 Hz, 1H), 7.03–7.40 (m, 5H) |
| (3b) | 2.73 (dd, $J=5.8$ und 2.8 Hz, 1H), 3.20 (dd, $J=5.8$ und 4.0 Hz, 1H), 3.93 (dd, $J=4.0$ und 2.8 Hz, 1H), 7.40 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.15 (d, $J=8.4$ Hz, 2H) |
| (3d) | 0.73–1.63 (t und m, $J=7.0$ Hz, 12H), 2.30–2.60 (m, 2H) |
| (3e) | 0.77–1.87 (t und m, $J=7.0$ Hz, 14H), 2.20–2.67 (m, 2H) |
| (3f) | 0.83–2.06 (m, 10H), 2.33–2.60 (m, 2H) |

[a] Die Produkte (3) wurden durch Vergleich mit authentischen Verbindungen (aus Dimethylsulfoniomethanid und (2) synthetisiert) identifiziert [3]. [b] NMR-spektroskopisch bestimmt. [c] Fp = 83–85 $^\circ\text{C}$.

leicht unter Spaltung der Ylidbindung zerfallen^[4]. Die Reaktionen verlaufen generell unter milden Bedingungen und ergeben mit Ketonen und aromatischen Aldehyden gute Ausbeuten. Bei der Umsetzung mit Heptanal (2c) war im Gaschromatogramm zwar ein kleiner Peak neben den Peaks der Edukte zu sehen, der dem erwarteten Oxiran (3c) zugeschrieben werden könnte, doch ließ sich dieses nicht isolieren. Unseres Wissens sind diese Oxiransynthesen die ersten Beispiele für Reaktionen nicht stabilisierter Selen-Ylide mit „enolisierbaren“ Carbonylverbindungen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 12 mmol NaH in 30 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran wird unter Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 12 mmol Dimethyl(phenyl)selenonium-methylsulfat^[5] und 10 mmol (2) in 30 mL wasserfreiem Dimethylformamid getropft; man arbeitet unter Stickstoff und kühlt mit einem Eisbad. Anschließend wird die Mischung unter Rühren 4 h auf Raumtemperatur und 30 min auf 50°C erwärmt. Nach dem Abkühlen setzt man 20 mL 10proz. wäßrige NH_4Cl -Lösung zu, extrahiert die organische Schicht mit Ether, wäscht sie mit NaCl -Lösung und trocknet sie über Na_2SO_4 . Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum hinterläßt ein Gemisch aus dem Oxiran (3), Methyl(phenyl)selenid (4) und wenig nicht umgesetztem (2). Destillation des Rückstandes ergibt analytisch reines (3).

Eingegangen am 8. September 1980 [Z 804]

[1] H. J. Reich, Acc. Chem. Res. 12, 22 (1979).

[2] N. N. Magdesieva, L. N. Ngu, N. M. Koloskova, J. Org. Chem. USSR 13, 928 (1977).

[3] B. M. Trost, L. S. Melvin, Jr.: Sulfur Ylide, Academic Press, New York 1975.

[4] D. L. Klayman, W. H. H. Günther: Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology, Wiley-Interscience, New York 1973.

[5] H. M. Gilow, G. L. Walker, J. Org. Chem. 32, 2580 (1967).