

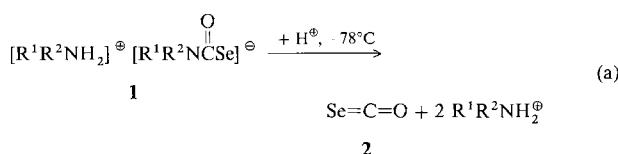
$\rho_{\text{ber.}} = 1.270 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 1.6 \text{ cm}^{-1}$, $Z = 2$, 3661 unabhängige Reflexe bis $(\sin \theta/\lambda) = 0.572$, 2200 mit $F_0 \geq 2.4 \sigma(F_0)$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer. MoK_α-Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, $T = 20^\circ\text{C}$. Lösung mit Direkten Methoden (MULTAN-80). $R = 0.051$, $R_w = 0.053$, $w = 1/(F_0) + 0.011 F^2$ für 299 verfeinerte Parameter (P- und Si-Atome anisotrop, alle übrigen Atome isotrop, CH₃ als starre Gruppe; SHELX-76), $\Delta \rho_{\text{fin}} = 0.38 \text{ e \AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [18] C. Glidewell, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* 1971, 3127.
- [19] F. P. Boer, J. J. Flynn, J. W. Turley, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 6973.
- [20] R. R. Holmes, R. O. Day, J. J. Harland, J. M. Holmes, *Organometallics* 3 (1984) 347.
- [21] J. J. Flynn, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5756.
- [22] M. G. Voronkov, V. M. D'Yakov, S. V. Kirpichenko, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) 1.
- [23] a) C. Breliere, F. Carre, R. J. P. Corriu, M. Poirier, G. Royo, *Organometallics*, 5 (1986) 388; b) G. Klebe, *J. Organomet. Chem.* 332 (1987) 35.
- [24] a) C. Breliere, F. Carre, R. J. P. Corriu, M. Poirier, G. Royo, J. Zwecker, *Organometallics*, im Druck; b) G. Sawitzki, H. G. von Schnerring, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3728.
- [25] J. A. Cella, J. D. Cargioli, E. A. Williams, *J. Organomet. Chem.* 186 (1980) 13.
- [26] J. C. Bailar, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 8 (1958) 165; R. S. Michalak, S. R. Wilson, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7529; F. Carre, E. Colomer, R. J. P. Corriu, M. Lheureux, *J. Organomet. Chem.* 331 (1987) 29.
- [27] 8 wurde ganz analog zu 2 [16] synthetisiert; Aus MeOH farblose Kristalle (Ausbeute 69%), $F_p = 143.5^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 1.31$ (d, 3H), 2.2 (s, 6H; NMe_2), 4.22 (q, 1H), 6.21–6.61 (m, 8H), 6.85–7.18 (m, 4H), 7.18–7.72 (m, 30H); $^{29}\text{Si-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -119.88$; Negativ-Ionen-FAB-MS: $m/z = 392$ ($[M - \text{PPN}]^+$).
- [28] R. J. P. Corriu, A. Kpton, M. Poirier, G. Royo, J. Y. Corey, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) C25.
- [29] R. J. P. Corriu, et al., unveröffentlicht.

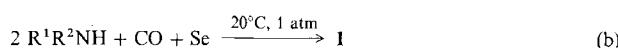
Die selenkatalysierte Synthese von S-Alkylthiocarbamaten aus Aminen, Kohlenmonoxid, Schwefel und Alkyhalogeniden

Von Noboru Sonoda*, Takumi Mizuno, Sinkichi Murakami, Kiyoshi Kondo, Akiya Ogawa, Ilhyong Ryu und Nobuaki Kambe

Die Entwicklung von Synthesen, in denen die charakteristischen Eigenschaften von Heteroatomen genutzt werden, ist nach wie vor von großem Interesse. Vor allem die Organo-selenchemie und ihre präparative Anwendung haben einen starken Aufschwung erfahren^[1, 2]. Vor ca. zehn Jahren fanden wir in der Umsetzung von Ammoniumselenocarbamaten **1** mit Säuren einen bequemen präparativen Zugang zu Carbonylselenid **2** [Gl. (a)]; die Ammoniumsalze **1** wiederum

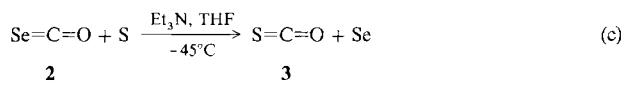


sind leicht und unter milden Bedingungen aus elementarem Selen, Kohlenmonoxid und sekundären Aminen erhältlich^[3] [Gl. (b)].



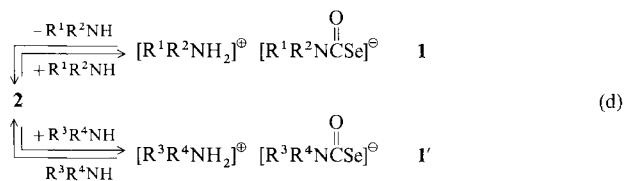
[*] Prof. Dr. N. Sonoda, T. Mizuno, S. Murakami, Dr. K. Kondo, Dr. A. Ogawa, Dr. I. Ryu, Dr. N. Kambe
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University
Suita, Osaka 565 (Japan)

Beim Studium der Reaktivität und der Eigenschaften von **2**^[4, 5] stellten wir unter anderem fest, daß **2** mit elementarem Schwefel leicht eine Austauschreaktion eingeht [Gl. (c)].

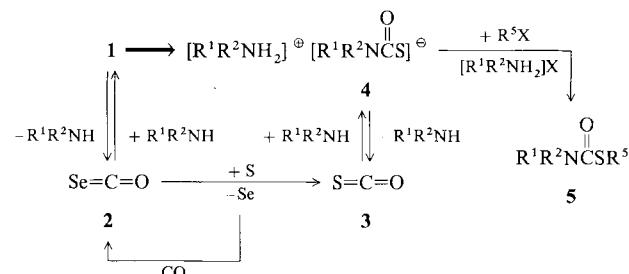


Die Umsetzung von 535 mg (5 mmol) **2** in 5.0 mL THF mit 160 mg (5 mmol) elementarem Schwefel in 5.0 mL THF und 0.14 mL (1 mmol) Triethylamin^[6] im Temperaturbereich von -45 bis 5°C lieferte nach 1 h Carbonylsulfid **3** in 88 % Ausbeute^[7] und metallisches Selen.

Unabhängig davon hatten wir beobachtet, daß Ammoniumselenocarbamate **1** mit sekundären Aminen zu Mischungen der Salze **1** und **1'** reagieren^[8], was auf ein Gleichgewicht mit **2** als Zwischenstufe hindeutet [Gl. (d)]^[9].



Dieser Befund und die Austauschreaktion (c) führten zur Entwicklung einer selenkatalysierten Synthese von Thiocarbamaten **4** aus elementarem Schwefel, Kohlenmonoxid und Aminen unter milden Bedingungen^[10–12] (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **4** über eine Se-S-Austauschreaktion.

Die Reaktion von 20 mmol elementarem Schwefel mit Kohlenmonoxid (1 atm) und 50 mmol Diethylamin bei Raumtemperatur in Gegenwart katalytischer Mengen Selen

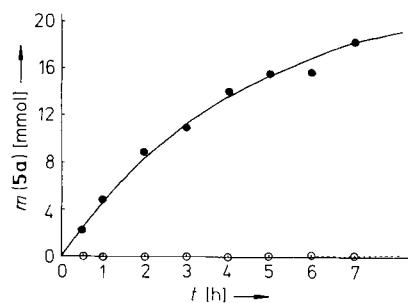


Abb. 1. Ausbeuten *m* an **5a** in Abhängigkeit von der Reaktionszeit *t* für die Reaktion von 50 mmol Diethylamin mit Kohlenmonoxid (1 atm) und 20 mmol Schwefel bei 30°C mit (10 Mol-%Se; durchgezogene Linie) und ohne Selen-Katalyse (gestrichelte Linie).

Tabelle 1. Selenkatalysiert gemäß Schema 1 synthetisierte Alkylthiocarbamate 5a–i.

Verbindung	R ¹	R ²	R ⁵ X	Ausbeute [%]
5a	Et	Et	MeI	79
5b	Et	Et	PhCH ₂ Br	100
5c	Et	Et	4-Cl-C ₆ H ₄ -CH ₂ Cl	90
5d	nPr	nPr	MeI	87
5e	nPr	nPr	EtI	82
5f	nBu	nBu	MeI	87
5g	–(CH ₂) ₅ –		MeI	92
5h	nBu	H	MeI	69
5i	Ph	H [a]	MeI	41

[a] 50 mmol Triethylamin und eine längere Reaktionszeit (20 h) waren erforderlich.

(10 Mol-%)^[14] verlief glatt unter gleichmäßiger Aufnahme von Kohlenmonoxid zu 4, R¹ = R² = Et, das mit Methyliodid in 70% Ausbeute S-Methyl-N,N-diethylthiocarbamat 5a (91% laut GLC) lieferte. Mit geringeren Mengen Selen (2,5 Mol-%) entstand 5a in nahezu gleicher Ausbeute (85% laut GLC), jedoch bei längerer Reaktionszeit (20 h). Abbildung 1 zeigt die Ausbeuten an 5a in Abhängigkeit von der Reaktionszeit mit und ohne Selen-Katalyse. Der Vergleich macht die ausgezeichnete katalytische Aktivität des Selen deutlich.

Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen konnten die S-Alkylthiocarbamate 5b–i, darunter die beiden wichtigen Agrochemikalien 5c und 5e^[15], in guten bis sehr guten Ausbeuten hergestellt werden (Tabelle 1).

Experimentelles

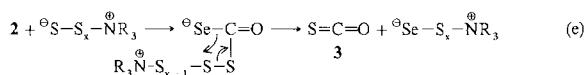
5a: Zu einer Lösung von 2,1 mL (20 mmol) Diethylamin in 20 mL THF werden 0,32 g (10 mmol) elementarer Schwefel und 79 mg (1 mmol) Selen gegeben. Die Lösung wird bei 30 °C unter einem CO-Druck von 1 atm 7 h kräftig gerührt. Die entstandene klare, gelbe Lösung wird von überschüssigem Kohlenmonoxid befreit und mit 32 mg (1 mmol) Schwefel versetzt, wobei sich metallisches Selen abscheidet [19]. Anschließend wird bei 0 °C 1,0 mL (16 mmol) Methyliodid zugegeben und die Reaktionsmischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Entfernen des selenhaltigen Niederschlags, Abziehen des Lösungsmittels und Destillation liefern 1,16 g (79%) 5a als farbloses Öl; Kp = 112 °C/14 Torr (in [11a]: 132,5–133,0 °C/87 Torr); IR (Film): $\bar{\nu}$ = 1645 cm^{–1} (C=O); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,17 (t, *J* = 7,1 Hz, 6H), 2,31 (s, 3H), 3,38 (q, *J* = 7,1 Hz, 4H); MS: *m/z* 147 (M⁺). Korrekte C,H,N,S-Analyse.

Eingegangen am 14. November 1988 [Z 3049]

CAS-Registry-Nummern:

5a: 37174-63-3/5b: 30085-50-8/5c: 28249-77-6/5d: 55852-80-7/5e: 759-94-4/
5f: 91343-05-4/5g: 3012-97-3/5h: 39078-72-3/5i: 13509-38-1/Et₂NH:
109-89-7/nPr₂NH: 142-84-7/nBu₂NH: 111-92-2/nBuNH₂: 109-73-9/PhNH₂:
62-53-3/Piperidin: 110-89-4/Selen: 7782-49-2.

- [1] C. Paulmier (Hrsg.): *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford 1986.
- [2] S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Wiley, Chichester 1986.
- [3] K. Kondo, S. Yokoyama, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.* 91 (1979) 760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 691.
- [4] Zur Reaktion von 2 mit Aminen siehe: K. Kondo, S. Yokoyama, N. Miyoshi, S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.* 91 (1979) 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 692.
- [5] 2 kann als THF-Lösung in Gegenwart der zur Erzeugung gemäß (a) verwendeten Säure bei –30 °C einige Monate aufbewahrt werden; dann zersetzt es sich allmählich zu Kohlenmonoxid und Selen.
- [6] Ohne Triethylamin verläuft diese Se-S-Austauschreaktion sehr langsam. Einen möglichen Reaktionsweg beschreibt Gleichung (e).



- [7] Gebildetes 3 wurde bei –90 °C in eine Lösung von Diethylamin in THF eingeleitet und die Lösung dann 1 h bei *T* < –20 °C gerührt. Dabei entstandenes 4, R¹ = R² = Et, wurde mit Methyliodid zu 5a umgesetzt, über dessen GLC-Analyse die Ausbeute an 3 bestimmt wurde (88%).

[8] Eine THF-Lösung von 1, R¹ = R² = Et, hergestellt aus 5 mmol Diethylamin, 1 mmol Selen und Kohlenmonoxid, und 5 mmol Di-*n*-propylamin wurde bei 20 °C 30 min gerührt und anschließend mit 15 mmol Methyliodid versetzt. Man erhält eine Mischung von Se-Methyl-N,N-diethylselenocarbamat 6a und Se-Methyl-N,N-di-*n*-propylselenocarbamat 6b (46/54). Die analoge Reaktion von 1, R¹ = R² = *n*-Propyl, mit Diethylamin lieferte eine Mischung von 6a und 6b im Verhältnis 48/52. Diese Ergebnisse weisen stark auf das Vorliegen eines Gleichgewichts gemäß Gleichung (d) hin.

[9] Ein direkter nucleophiler Angriff des Amins am Carbonylkohlenstoff von 1 ist wegen der sterischen Hinderung durch die Alkylgruppen unwahrscheinlich; siehe K. Kondo, N. Sonoda, K. Yoshida, M. Koishi, S. Tsutsumi, *Chem. Lett.* 1972, 401.

[10] Die direkte Reaktion von Aminen mit elementarem Schwefel und Kohlenmonoxid erfordert drastische Bedingungen (90–120 °C, 13–27 atm CO; Ausbeute 60–62%); siehe D. W. Grisley, Jr., J. A. Stephens, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3568.

[11] Für andere Wege zu S-Alkylthiocarbamaten 5 siehe a) H. Tilles, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 714; b) H. Eilingsfeld, L. Möbius, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1293; c) K. Akiba, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 13; d) R. Riemschneider, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 844.

[12] Über die selenkatalysierte Synthese von S-Alkylthiocarbamaten 5 aus primären Aminen, Kohlenmonoxid und organischen Disulfiden wurde von P. Koch berichtet [13].

[13] P. Koch, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2087.

[14] Ohne Selen-Katalyse ist die Reaktion bei sonst gleichen Bedingungen sehr langsam und liefert 5a lediglich in Spuren.

[15] 5c (Benthio carb) ist ein wichtiges Herbizid im Reisanbau und wird in großem Umfang industriell hergestellt [16, 17]; 5e (EPTC) weist eine hervorragende Wirksamkeit und Selektivität gegenüber einjährigen Gräsern und vielen breitblättrigen Unkräutern auf [11a, 18].

[16] W. Chin-Hsien, *Synthesis* 1981, 622.

[17] H. Sugiyama, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* 38 (1980) 555.

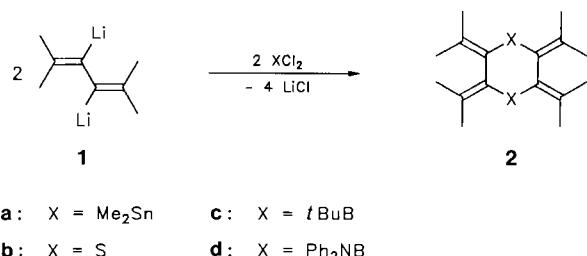
[18] H. J. Sanders, *Chem. Eng. News* 59 (1981) Nr. 31, S. 20.

[19] 1, R¹ = R² = Et, wird bei Zugabe von elementarem Schwefel vollständig zerstellt, und man erhält metallisches Selen. Die GLC-Analyse nach Mel-Zugabe zeigte, daß das gebildete 5a vollständig sauber war; es konnte kein Se-Methyl-N,N-diethylselenocarbamat 6a nachgewiesen werden (< 0,01%).

Tetraalkylen-1,4-diboracyclohexane aus 3,4-Dilithio-2,5-dimethyl-2,4-hexadien; das erste „Hetero[6]radialen“ mit Sesselkonformation**

Von Adalbert Maercker*, Walter Brieden, Thomas Schmidt und Heinz Dieter Lutz

Kürzlich haben wir über die Synthese und Struktur des ersten „Dimetalla[6]radialens“ 2a berichtet^[1]. Es liegt im Kristall in einer Twistkonformation vor. Daneben ist nur noch ein weiteres „Hetero[6]radialen“, die entsprechende Schwefelverbindung 2b, bekannt, die in einer vielstufigen Synthese – ebenfalls mit Twistkonformation – erhalten wurde.



[*] Prof. Dr. A. Maercker, Dipl.-Chem. W. Brieden
Institut für Organische Chemie der Universität
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

Dipl.-Chem. T. Schmidt [+], Prof. Dr. H. D. Lutz [+]
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

[+] Röntgenstrukturanalyse

[**] Polylithiumorganische Verbindungen, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 9. Mitteilung: A. Maercker, K.-D. Klein, *Angew. Chem.* 101 (1989) 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 83.