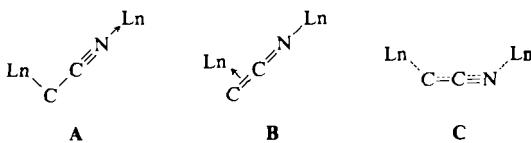


bindung **2a** das erste strukturell charakterisierte Beispiel mit einer CCN-Koordination vom Typ **C**. Interessanterweise haben MNDO-Berechnungen von Schleyer et al. vorausgesagt, daß für nicht solvatisierte lithiierte Acetonitrile eine dimere Struktur mit einem achtgliedrigen  $M(CH_2CN)_2M$ -Ring – wie wir sie für **2a** gefunden haben – am günstigsten ist<sup>[13]</sup>.



Diese Untersuchung zeigt, daß sich heteroatomare Substrate mit aktiven C-H-Bindungen durch Alkyl(organolanthanoid)-Verbindungen metallieren lassen. Monomere  $Cp^*_2Ln$ -Alkyl-Verbindungen gleichen daher Verbindungen von Elementen der 1. Gruppe des Periodensystems<sup>[5, 11]</sup>, und die Ln-C- $\sigma$ -Bindungen in diesen Spezies sind stark polar.

### Experimentelles

**2a:** 75  $\mu$ L (1.34 mmol) Acetonitril werden zu einer Lösung von 762 mg (1.34 mmol) **1a** in 15 mL Benzol gegeben. Beim Stehen der Lösung bei Raumtemperatur ohne Röhren scheiden sich farblose Kristalle von **2a** ab. Es ließen sich 397 mg (0.44 mmol, 66%) **2a** in Form schöner, weißlicher Kristalle abtrennen. IR (KBr/Nujol):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2710(w), 2140(s), 2120(sh), 2050(m), 1030(m), 1020(m), 800(w), 750(s), 670(w), 540(w), 440(m); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $[D_6]Toluol$ , 70 °C):  $\delta$  2.03 (s, 30 H;  $C_5Me_5$ ), 0.55 (s, 2 H;  $LaCH_2$ ); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz,  $[D_6]Toluol$ , 50 °C):  $\delta$  = 119.6 (s;  $C_5Me_5$ ), 11.2 (q, <sup>1</sup>J(C,H) = 124 Hz;  $C_5Me_5$ ), eine eindeutige Zuordnung der Cyanmethyl-Kohlenstoff-Resonanzen war nicht möglich. – Korrekte Elementaranalyse.

**2b** wurde analog **2a** hergestellt und in Form von pinkfarbenen Kristallen in 72% Ausbeute isoliert. IR (KBr/Nujol):  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 2710(w), 2150(s), 2120(sh), 2060(m), 1030(m), 1020(w), 800(w), 750(s), 550(w), 460(m); <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $[D_6]Benzol$ , 30 °C):  $\delta$  = 3.12 (s, 30 H,  $Iw$  = 23 Hz;  $C_5Me_5$ ), -45 (s, 2 H,  $Iw$  = 80 Hz;  $CeCH_2$ ) – Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 24. November 1989 [Z 3653]

- [1] a) P. L. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 276; b) M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 203; c) K. H. den Haan, Y. Wielstra, J. H. Teuben, *Organometallics* 6 (1987) 2053; d) J. W. Bruno, G. M. Smith, T. J. Marks, C. K. Fair, A. J. Schultz, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 40; e) I. P. Rothwell, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 153; f) H. Rabaâ, J. Y. Saillard, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4327.
- [2] a) P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6491; b) M. E. Thompson, J. E. Bercaw, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 1.
- [3] H. J. Heeres, A. Heeres, J. H. Teuben, *Organometallics*, im Druck.
- [4] a) C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 9 (1967) 125; b) R. Das, C. A. Wilkie, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 4555; c) I. N. Juchnowski, J. S. Dimitrova, I. G. Binev, J. Kaneti, *Tetrahedron* 34 (1978) 779.
- [5] S. Arsanayidas, K. S. Kyler, D. S. Watt, *Org. React. (N.Y.)* 31 (1984) 1.
- [6] a) Die IR-Spektren von freiem  $CH_2C\equiv N$  (Nujol-Verreibung) zeigen  $C\equiv N$ -Absorptionen bei 2293 und 2257 cm<sup>-1</sup>, siehe M. R. M. Bruce, D. R. Tyler, *Organometallics* 4 (1985) 528; b) die  $C\equiv N$ -Streckschwingungen für  $\alpha$ -Cyanmethyl-Komplexe von Fe, Pt und Cu liegen zwischen 2210 und 2165 cm<sup>-1</sup>, siehe S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7577.
- [7] a) J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* 5 (1986) 443; b) W. J. Evans, J. H. Meadows, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1291; c) R. E. Cramer, K. Panchanatheswaran, J. W. Gilje, *ibid.* 106 (1984) 1853.
- [8] **2a:**  $(C_{22}H_{32}LaN)_2$ ,  $M_r$  = 898.81, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 8.448(1)$ ,  $b = 26.262(2)$ ,  $c = 10.148(1)$  Å,  $\beta = 113.78(1)$ °,  $V = 2060.3(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.449$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda$  ( $Mo_K\alpha$ ) = 0.71073 Å,  $\mu = 20.8$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 912$ ,  $T = 130$  K. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden und anschließend mit SHELLSX8 gelöst. Die Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern für die Nichtwasserstoffatome und isotropen thermischen Parametern für die Wasserstoffatome konvergierte

bei  $R_F = 0.035$  ( $wR = 0.048$ ) für 3895 unabhängige Reflexe mit  $F \geq 4.0\sigma(F)$  und 346 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [9] a) J. L. Atwood, M. F. Lappert, R. G. Smith, H. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1308; b) H. van der Heijden, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* 8 (1989) 255.
- [10] M. R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis, B. Kanellakopulos, *Acta Crystallogr. C* 43 (1987) 2322, zit. Lit.
- [11] G. Boche, *Angew. Chem. 101* (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 277, zit. Lit.
- [12] a) H. H. Murray, J. P. Fackler, A. M. Mazany, L. C. Porter, J. Shain, L. R. Falvello, *Inorg. Chim. Acta* 114 (1986) 171; b) N. Bresciani-Pahor, L. Randaccio, M. Summers, P. J. Toscano, *ibid.* 68 (1983) 69; c) P. S. Pregosin, R. Favez, R. Roulet, T. Boschi, R. A. Michelin, R. Ros, *ibid.* 45 (1980) L 7.
- [13] J. Kaneti, P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, J. G. Andrade, J. B. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1481.

### Ein monocyclisches Selenepin: Synthese und Charakterisierung von 2,7-Di-*tert*-butyl-4,5-selenepindicarbonsäurediethylester \*\*

Von Hideaki Hori, Shoko Yamazaki, Kagetoshi Yamamoto \* und Ichiro Murata \*

Obwohl Selenheterocyclen seit einiger Zeit von großem Interesse sind<sup>[1]</sup>, wurden Selenepine relativ wenig untersucht<sup>[2]</sup>. Das Studium von Selenepinen hat sich aufgrund des leichten Verlusts von elementarem Selen<sup>[3]</sup> auf wenige Derivate des Dibenzo[*b,f*]selenepins beschränkt. Die charakteristischen Eigenschaften einer C-Se-Bindung wie Bindungsänge, Bindungswinkel und Bindungsdissoziationsenergie lassen darauf schließen, daß die Struktur der Selenepine von der anderer „Heteroepine“ abweichen sollte und daß sie thermisch weniger stabil als Thiepine sind.

Aufgrund der erwarteten thermischen Instabilität der monocyclischen Selenepine müssen bei der Syntheseplanung ähnliche Faktoren wie bei der für monocyclische Thiepine berücksichtigt werden. Die Befunde über monocyclische Thiepine<sup>[4, 5]</sup> und 1,4-Thiazepin<sup>[6]</sup> machen deutlich, daß ein isolierbares Selenepin zumindest in den Positionen C-2 und C-7 voluminöse Gruppen tragen muß. Hier berichten wir über Synthese und Charakterisierung von 2,7-Di-*tert*-butyl-4,5-selenepindicarbonsäurediethylester **1c**.

Zur Darstellung der drei Selenepine **1a–1c** dienten die kationischen Salze **4a–4c** als Schlüsselverbindungen; diese wurden in der üblichen Weise synthetisiert. Die bei der Reaktion von **2**<sup>[7]</sup> mit Lithiumaluminiumhydrid und mit Methylolithium in Ether anfallenden Alkohole **3a** bzw. **3b** wurden nicht isoliert, da sie sehr luftempfindlich (Oxidation) sind. Setzt man **3a** und **3b** mit wässriger 42proz.  $HBF_4$  um, so erhält man **4a** (66%) bzw. **4b** (86%). Das Kation **4a** wurde mit  $LiAlH_4$  zum Selenapyran **7** reduziert, das mit Lithiumdiisopropylamid bei -78 °C in THF-HMPA das entsprechende Anion ergibt. Dieses reagiert mit festem  $CO_2$  zur Carbonsäure **8a**, die mit Diazoethan in den Ester **8b** (68%) überführt wird. Versetzt man **8b** mit  $Ph_3CBF_4$  in Dichlorme-

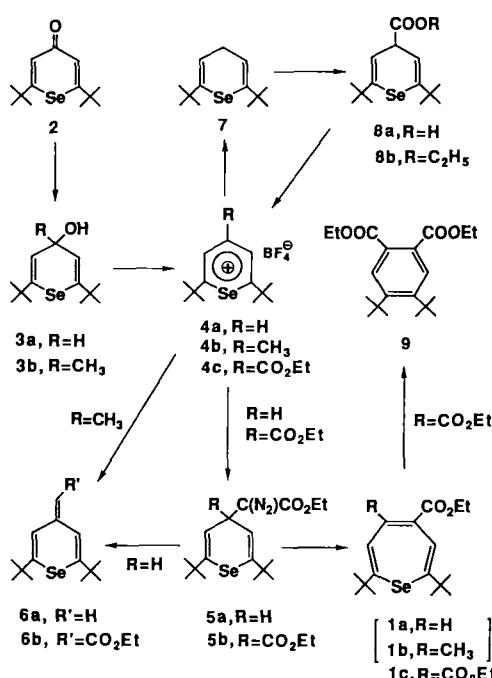
[\*] Prof. Dr. K. Yamamoto, Prof. Dr. I. Murata, Dipl.-Chem. H. Hori  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Prof. Dr. S. Yamazaki  
Nara University of Education  
Takabatake-cho, Nara 630 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das japanische Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur im Rahmen des Programms „Wissenschaftliche Forschung in Schwerpunktgebieten“ (Nr. 01648003) gefördert.

than bei Raumtemperatur, so wird innerhalb von 20 h **8b** in das Kation **4c** (ausgehend von **4a**, 58%) umgewandelt.

Reaktion von **4a** und **4c** mit Ethyllithiodiazoacetat, welches in situ bei  $-110^{\circ}\text{C}$  in THF-Ether aus Ethyldiazoacetat hergestellt wird, liefert die Verbindungen **5a** (16%) bzw. **5b** (21%). Eine Aussage über die Position der Diazoestergruppe läßt sich durch Analyse der symmetrischen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren treffen. Leider ergab die Reaktion von **4b** mit Ethyllithiodiazoacetat ausschließlich das deprotonierte Produkt **6a**, egal ob die herkömmliche oder eine Reihe modifizierter Methoden angewendet wurden.



Die letzte Stufe, die Umwandlung von **5a** in **1a**, bereitete einige Schwierigkeiten. Läßt man auf **5a** katalytische Mengen an Di- $\mu$ -chloro-bis( $\pi$ -allyl)palladium(II) einwirken, so entsteht nicht das gewünschte **1a**, sondern nur **6b**. Auch unter sauren Bedingungen ließ sich aus **5a** kein identifizierbares Produkt isolieren. Die Ringerweiterung von **5b** gelingt jedoch ohne Probleme und läßt sich sehr gut  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in  $\text{CDCl}_3$  in Gegenwart von  $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$  bei  $-20^{\circ}\text{C}$  verfolgen. Die Signale der Ausgangsverbindung **5b** wurden ohne Auftreten einer Verunreinigung innerhalb einer Stunde vollständig durch einen neuen Satz von Signalen ersetzt, die mit dem erwarteten Muster des Selenepins **1c** übereinstimmen (siehe Tabelle 1). Ein zusätzlicher Beweis für diese Struktur ist die Tatsache, daß beim Erwärmen der Lösung von **1c** auf Raumtemperatur Selen eliminiert wird und quantitativ Diethyl-4,5-di-*tert*-butylphthalat **9** entsteht. Obwohl somit das erwünschte Selenepin **1c** erzeugt werden konnte, schlugen Isolierungsversuche fehl, da sogar bei tiefer Temperatur Verunreinigung mit **9** unvermeidbar war. Dies steht in krassem Gegensatz zur außerordentlichen thermischen Stabilität von 2,7-Di-*tert*-butylthiepin und seinen Derivaten<sup>[5]</sup>.

Die saubere Selenextrusion aus **1c** zu **9** folgt zwischen 15 und  $35^{\circ}\text{C}$  einer Kinetik erster Ordnung ( $^1\text{H-NMR}$ -Messung in  $\text{CDCl}_3$ )<sup>[8]</sup>. Aus einer Arrhenius-Kurve lassen sich die ungefähren Aktivierungsparameter,  $\Delta H^{\ddagger} = 26 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $E_a = 26 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $\Delta S^{\ddagger} = 9.3 \text{ J K}^{-1}$  ablesen. Zum Vergleich sollten die Aktivierungsparameter der Schwefelextrusion, die für 2,7-Di-*tert*-butyl-5-methyl-4-thiepin-carbonsäureethylester **10** ermittelt wurden, herangezogen werden:

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **1c**, **4a**, **4b**, **4c** und **8b**.

**1c:**  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.17$  (s, 18H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.24 (t,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ , 6H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.25 (q,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ , 4H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 6.58 (s, 2H; H-3)

**4a:** farblose Kristalle,  $F_p = 183-183.5^{\circ}\text{C}$  (aus  $\text{EtOH} + \text{Hexan}$ , 1:1);  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.66$  (s, 18H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 8.56 (AB<sub>2</sub>,  $J = 6.7 \text{ Hz}$ , 2H; H-3, H-5), 8.95 (AB<sub>2</sub>,  $J = 6.7 \text{ Hz}$ , 1H; H-4); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1083 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{BF}_4^-$ )

**4b:** farblose Kristalle,  $F_p = 153-154.5^{\circ}\text{C}$  (aus  $\text{EtOH} + \text{Hexan}$ , 1:1);  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.64$  (s, 18H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.78 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 8.24 (s, 2H; H-3, H-5); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1055 \text{ cm}^{-1}$

**8b:** farbloses Öl;  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.16$  (s, 18H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.30 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.20 (q,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 2H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.03 (t,  $J = 4 \text{ Hz}$ , 1H; H-4), 5.96 (d,  $J = 4 \text{ Hz}$ , 2H; H-3, H-5); IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1730 \text{ cm}^{-1}$

**4c:** farblose Kristalle,  $F_p = 161.5-162.5^{\circ}\text{C}$  (aus THF);  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.70$  (s, 18H;  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.49 (t,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ , 3H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 4.56 (q,  $J = 7.0 \text{ Hz}$ , 2H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 8.86 (s, 2H; H-3, H-5); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1720$ , 1050  $\text{cm}^{-1}$

$\Delta H^{\ddagger} = 22.4 \pm 3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $E_a = 23.3 \pm 3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $\Delta S^{\ddagger} = -26.9 \pm 3.7 \text{ J K}^{-1}$ <sup>[9]</sup>. Das Auffälligste an den Daten von **1c** und **10** ist der große Unterschied in den Werten der Aktivierungsentropie. Der hohe negative  $\Delta S^{\ddagger}$ -Wert beim Thiepin läßt sich auf erhebliche nichtbindende Wechselwirkung zwischen den zwei *tert*-Butylgruppen in einem Thianorcaradien-Intermediat zurückführen<sup>[10]</sup>. Dies ist bei dem Selenepin **1c** nicht der Fall. Daraus folgt, daß die Selenextrusion aus **1c** durch primären C—Se-Bindungsbruch verlaufen kann und somit, anders als beim Thiepin, die voluminösen *tert*-Butylgruppen an den 2- und 7-Positionen keine Stabilisierung bewirken. Die genauere Untersuchung des Mechanismus der Selenextrusion steht noch aus. Es läßt sich aber festhalten, daß trotz der in detaillierten Studien festgestellten großen Ähnlichkeit zwischen Selenophen und Thiophen die thermische Stabilität des vinylogen Selenepins stark von der des homologen Thiepins abweicht.

Eingegangen am 7. November 1989 [Z 3623]

- [1] Ausgewählte Übersichtsartikel: a) A. R. Katritzky (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4–6, Pergamon Press, Oxford 1984; b) D. R. Hogg (Hrsg.): *Organic Compounds of Sulfur, Selenium and Tellurium*, Vol. 2 (1972), Vol. 3 (1975), Vol. 4 (1977), Vol. 6 (1981), Chem. Soc., London.
- [2] M. Renson in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 1, Wiley, New York 1986, S. 399–516.
- [3] K. Sindelar, J. Metysova, M. Protiva, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 34 (1969) 3801; J. Jilek, K. Sindelar, J. Metysova, J. Metys, J. Pomykael, M. Protiva, *ibid.* 35 (1970) 3721.
- [4] Versuchter Nachweis eines 2,7-Diisopropylthiepin-Derivates: S. Yano, K. Nishino, K. Nakasui, I. Murata, *Chem. Lett.* 1978, 723.
- [5] a) K. Nishino, S. Yano, Y. Kohashi, K. Yamamoto, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5059; b) I. Murata, K. Nishino, S. Yano, Y. Kohashi, K. Yamamoto, *Croat. Chem. Acta* 53 (1980) 615; c) K. Yamamoto, S. Yamazaki, Y. Kohashi, A. Matsukawa, I. Murata, *Chem. Lett.* 1982, 1843; K. Yamamoto, S. Yamazaki, Y. Kohashi, I. Murata, Y. Kai, N. Kanehisa, K. Miki, N. Kasai, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3195; d) K. Yamamoto, A. Matsukawa, I. Murata, *Chem. Lett.* 1985, 1119.
- [6] K. Yamamoto, S. Yamazaki, H. Oseido, I. Murata, *Angew. Chem.* 98 (1986) 639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 635.
- [7] M. R. Detty, J. W. Hassett, B. J. Murray, G. A. Reynolds, *Tetrahedron* 41 (1985) 4853; M. R. Detty, B. J. Murray, M. D. Seidler, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 1968.
- [8] Das Verschwinden von **1c** und das Erscheinen von **9** wurde durch  $^1\text{H-NMR}$ -Integration verfolgt. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung sind  $k^{293} = 2.00 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $k^{303} = 9.10 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $k^{308} = 2.03 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $k^{313} = 4.12 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .
- [9] Das Verschwinden von **10** und das Erscheinen von 4,5-Di-*tert*-butyl-2-methylbenzoësäureethylester wurde durch NMR-Integration verfolgt. Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung in  $[\text{D}_{18}]$ -Decalin sind  $k^{407} = 1.07 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $k^{413} = 1.56 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $k^{425} = 3.29 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $k^{434} = 6.66 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .
- [10] R. Gleiter, G. Krennrich, D. Cremer, K. Yamamoto, I. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6874.