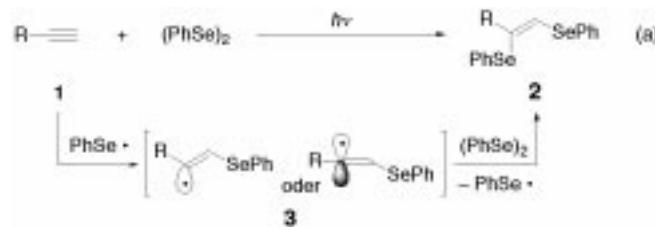


- Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1411; c) A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 926; d) A. Müller, R. Rohlfing, J. Döring, M. Penk, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 588.
- [5] a) R. Contant, A. Tézé, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4610; b) A. Müller, K. Hovemeyer, R. Rohlfing, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1192.
- [6] a) V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5959; b) A. Müller, J. Döring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 595, 251.
- [7] M. H. Alizadeh, S. P. Harmalker, Y. Jeannin, J. Martin-Frère, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2662.
- [8] a) A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1674; b) A. Müller, E. Diemann, E. Krickemeyer, *Naturwissenschaften* **1993**, 80, 77.
- [9] R. Kniep, H. Engelhardt, C. Hauf, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2930, zit. Lit.
- [10] C. J. Warren, R. C. Haushalter, D. J. Rose, J. Zubietta, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2694.
- [11] R. Bontchev, J. Do, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2231.
- [12] C. J. Warren, R. C. Haushalter, D. J. Rose, J. Zubietta, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, 1, 4.
- [13] Kristallstrukturanalysen: a) **1** ($n=6$) bei $T=293\text{ K}$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a=12.9822(9)$, $b=16.2608(12)$, $c=17.0246(11)\text{ \AA}$, $\beta=103.412(2)^\circ$, $V=3495(9)\text{ \AA}^3$, $Z=2$, $\rho_{\text{ber}}=1.998\text{ g cm}^{-3}$; Siemens-SMART-1K-CCD-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator); $\mu=1.329\text{ mm}^{-1}$; eine Datenhemisphäre (1271 Bilder bei einer Detektor-Entfernung von 5 cm), Schmalbild-Methode mit Scan-Breiten von 0.30° in ω , Bestrahlungsduer je Bild 30 s, $2\theta_{\text{max}}=53.96^\circ$, 9372 gemessene Reflexe, davon 5582 unabhängig; Korrekturen bezüglich Lorentz-Faktor, Polarisation, Luftabsorption und der durch Schwankungen der Weglänge durch die Stirnplatte des Detektors verursachten Absorption. Für die Absorptionskorrektur wurde das Programm SADABS^[14a] eingesetzt; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL^[14b]), Verfeinerung mit Kleinste-Quadrat-Methode (alle Atome anisotrop, SHELXTL^[14c]); 502 freie Parameter; GOF = 1.126, R -Werte ($I>2\sigma(I)$): $R1=0.057$, $wR2=0.106$; max./min. Restelektronendichte: $0.586/-0.436\text{ e}^{-1}\text{ \AA}^{-3}$ ^[15] b) **1** ($n=2$): tiefblauer Kristall, Raumgruppe $P2_1/c$, $a=10.9147(7)$, $b=11.9186(7)$, $c=25.3828(15)\text{ \AA}$, $\beta=95.011(1)^\circ$, $V=3289(9)\text{ \AA}^3$. c) **1** ($n=14$): schwach blauer Kristall, Raumgruppe $P2_1/c$, $a=13.2229(7)$, $b=28.7520(16)$, $c=21.2716(11)\text{ \AA}$, $\beta=98.916(1)^\circ$, $V=7989(13)\text{ \AA}^3$. d) **3** ($A=\text{NH}_4^+$, $n=12$) bei $T=293\text{ K}$: rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166), $a=14.116(2)\text{ \AA}$, $\alpha=71.96(2)^\circ$, $V=2470.7(5)\text{ \AA}^3$, $Z=1$, $\rho_{\text{ber}}=1.651\text{ g cm}^{-3}$; Datensammlung, Korrekturen und Strukturlösung wie bereits für **1** ($n=6$) beschrieben; $\mu=1.376\text{ mm}^{-1}$, 2689 gemessene Reflexe, 1487 unabhängig; 147 freie Parameter; GOF = 1.037, R -Werte ($I>2\sigma(I)$): $R1=0.056$, $wR2=0.151$; max./min. Restelektronendichte: $0.415/-0.370\text{ e}^{-1}\text{ \AA}^{-3}$ ^[15] e) **2** bei $T=293\text{ K}$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a=22.198(1)$, $b=15.3947(8)$, $c=26.118(1)\text{ \AA}$, $\beta=115.113(1)^\circ$, $V=8081.8(8)\text{ \AA}^3$. f) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-115529 (**1**) und CCDC-115530 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] a) G. M. Sheldrick, Program SADABS, Universität Göttingen, **1995**; b) G. M. Sheldrick, SHELXTL, Version 5.03, Siemens Analytical X-ray Instruments, Madison, WI, **1995**; c) G. M. Sheldrick, SHELX-96 Programm zur Kristallstrukturmittlung, **1996**.
- [15] Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **1** ($n=6$): V–O 1.932–2.001, V=O 1.588–1.613, P–O 1.497–1.579, B–O 1.452–1.497; O–P–O 105.5–114.0, O–B–O 104.5–112.4; für **3** ($A=\text{NH}_4^+$, $n=12$): V–O 1.932–2.022, V=O 1.590, P–O 1.496–1.569, B–O 1.461–1.480; O–P–O 107.5–112.0, O–B–O 105.1–111.0.

Hochselektive Dreikomponentenkupplung von Ethylpropiolat mit einem Alken und Diphenyldiselenid durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht**

Akiya Ogawa,* Mikio Doi, Ikuko Ogawa und Toshikazu Hirao*

Diphenyldiselenid weist ein Absorptionsmaximum im nahen UV-Bereich auf; daher bewirkt die Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge $>300\text{ nm}$ die Homolyse der Se–Se-Bindung unter Bildung eines labilen Phenylselanylradikals.^[1] Die Reaktivität dieses Radikals gegenüber C–C-Mehrfachbindungen ist um den Faktor 10–50 geringer als die des entsprechenden Schwefelradikals PhS^\bullet .^[2] Allerdings ist $(\text{PhSe})_2$ ein ausgezeichneter Acceptor für Kohlenstoffradikale und ungefähr 160mal effektiver als $(\text{PhS})_2$.^[3] Die Addition von $(\text{PhSe})_2$ an Alkene verläuft wegen der niedrigen Reaktivität des freien Radikals PhSe^\bullet nicht effizient.^[4] Wir haben festgestellt, daß $(\text{PhSe})_2$ glatt und hocheffizient an Alkine addiert, wenn die Reaktanten in einer hohen Anfangskonzentration vorliegen [Gl. (a)].^[5] Als Schlüsselintermediate scheinen sich β -(Phe-



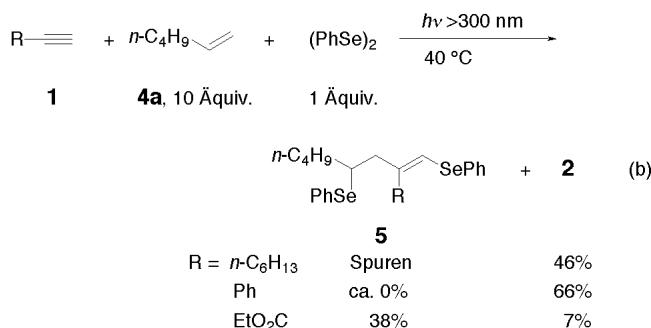
nylselanyl)vinylradikale **3** zu bilden, so daß bei der photoinitierten Reaktion von $(\text{PhSe})_2$ mit Alkenen in Gegenwart von Alkenen das vinylartige Radikal **3** schrittweise an Alkene addieren sollte. Zwar ist die intramolekulare Kupplung zwischen einem Alkin, einem Alken und einer Radikalvorstufe (Zinnhydrid, Thiol, Sulfonylchlorid etc.) umfassend beschrieben worden,^[6] doch ist ihre selektive intermolekulare Kupplung weitgehend unerforscht.^[7]

Wir haben zunächst Alkine mit Alkenen kombiniert: Drei Alkine wurden auf die schrittweise Addition von $(\text{PhSe})_2$ hin untersucht, wobei 1-Hexen als Standardalken verwendet wurde [Gl. (b)]. Weder 1-Octin noch Phenylacetylen, die

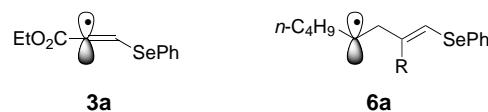
[*] Prof. A. Ogawa, Prof. T. Hirao, M. Doi, I. Ogawa
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University
Suita, Osaka 565-0871 (Japan)
Fax: (+81) 6-6879-7414
E-mail: ogawa@ap.chem.eng.osaka-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch Forschungsmittel des japanischen Ministeriums für Bildung, Wissenschaft und Kultur (Förder-Nr. 09239102). Wir danken Prof. Dr. N. Sonoda für hilfreiche Diskussionen und dem Zentrum für instrumentelle Analytik, Fachbereich Ingenieurwesen der Universität Osaka, für die Aufnahme von NMR- und Massenspektren sowie die Durchführung von Elementaranalysen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Vinyl- σ - und - π -Radikale bilden,^[8] lieferten durch Angriff von PhSe $^{\cdot}$ am terminalen Kohlenstoffatom die gewünschten Alkin-Alken-Kupplungsprodukte des Typs **5**. Statt dessen wurden 1,2-Bis(phenylselanyl)-1-alkene **2** als Hauptprodukte erhalten. Setzte man dagegen das elektronenarme Acetylen-ethylpropiolat^[9] ein, fand die gewünschte Kupplung mit 1-Hexen und (PhSe)₂ unter Bildung von 1,4-Bis(phenylselanyl)-2-(ethoxycarbonyl)-1-octen **5** (R = EtO₂C, (*E*):(*Z*) = 21:79) in moderater Ausbeute und mit guter Selektivität statt. Folglich verläuft die Reaktion über das Vinylradikal **3a**, das durch selektiven Angriff von PhSe $^{\cdot}$ am Alkin gebildet wird,^[10] und anschließende Addition von **3a** an 1-Hexen unter Bildung des homoallylischen Radikals **6a**. Anhand dieser



Ergebnisse wird deutlich, daß die Kombination von Radikalen, bei denen ein elektronenziehender Substituent am Radikalzentrum vorliegt, mit Alkenen, die einen Elektronendonor-Substituenten aufweisen, günstig für die Diselenid-vermittelte schrittweise Addition an Alkine und Alkene ist.

Die Ergebnisse der Addition von (PhSe)₂ an Ethylpropiolat und Alkene sind in Tabelle 1 dargestellt. Wie erwartet, kann die Ausbeute des Additionsprodukts **5** stark verbessert werden, wenn die Elektronendichte am Alken erhöht wird (Nr. 1–3). So wurde mit Butylvinylether **4b** das Kupplungsprodukt **5b** in 89 % Ausbeute erhalten, und die Bildung von Ethyl-2,3-bis(phenylselanyl)acrylat **2** (R = EtO₂C) wurde auf 2–3 % unterdrückt (Nr. 1). Die Additionsprodukte **5a–g** wurden als Stereoisomerengemische gebildet, wobei die (*Z*)-Isomere überwogen. Wurde 2,3-Dihydrofuran **4d** eingesetzt, erhielt man **5d** mit ausschließlicher *trans*-Konfiguration am Furanring (Nr. 3). In guten Ausbeuten wurden mit dem Silylenolether **4e**, mit Allylalkohol **4f** und dem Acetal **4g** die Kupplungsprodukte **5e–g** erhalten (Nr. 4–6). Darüber hinaus wurde die schrittweise Alkin-Dien-Kupplung durchgeführt (Nr. 7 und 8), wobei selektiv die 1,4-Additionsprodukte **5h**, **5i** und **5i'** gebildet wurden.

Die Kupplungsprodukte sind potentiell nützliche Synthese-Intermediate, die zwei Arten von Selanylgruppen aufweisen, eine Alkylselanyl- und eine Vinylselanylgruppe. Die Alkylselanylgruppe kann durch Reduktion entfernt werden;^[11] durch Oxidation der Alkylselanylgruppe wird über die Selenoxid-*syn*-Eliminierung ein Olefin gebildet.^[12] Darüber hinaus dienen Vinylselenide sowohl als Carbonyl-Äquivalente

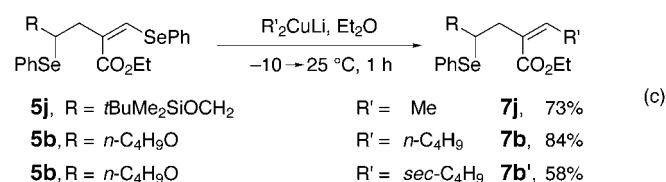
Tabelle 1. Kupplung von Ethylpropiolat mit Alkenen und (PhSe)₂.^[a]

| Nr. | Alken | Produkt | Ausbeute [%] ^[b] | (<i>E</i>):(<i>Z</i>) |
|------------------|-----------|--------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 1 | 4b | 5b | 89 | 10:90 |
| 2 | 4c | 5c | 78 | 7:93 |
| 3 | 4d | 5d ^[c] | 70 | 15:85 |
| 4 ^[d] | 4e | 5e | 71 | 6:94 |
| 5 | 4f | 5f | 59 | 12:88 |
| 6 | 4g | 5g | 57 | 8:92 |
| 7 ^[f] | 4h | 5h | 56 (72) | 67:33 ^[e] |
| 8 ^[f] | 4i | 5i | 55 | 94:6 ^[e] |
| | | 5i' | 23 | 84:16 ^[e] |

[a] Reaktionsbedingungen: Ethylpropiolat (0.16 mmol), Alken (15 Äquiv.), (PhSe)₂ (1 Äquiv., schrittweise über 1.5 h zugefügt), 15 °C, 2 h, *hν* > 300 nm (Wolframlampe, 500 W, Pyrex). [b] Ausbeute an isoliertem Produkt (gemäß NMR-Spektrum). [c] Die Konfiguration am Furanring ist ausschließlich *trans*. [d] Enolsilylether **4e** (40 Äquiv.). [e] (4*E*)/(4*Z*)-Verhältnis; (1*E*):(1*Z*) = 0:100. [f] Dien (6 Äquiv.).

(durch Hydrolyse)^[13] wie auch als Vinyltransfer-Reagentien (durch Übergangsmetall-katalysierte Kreuzkupplungen).^[14]

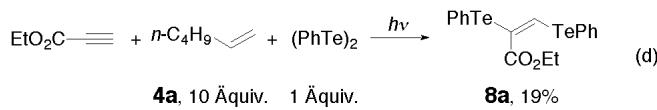
Wir haben die Alkylierung der Additionsprodukte mit Organokupferreagentien untersucht.^[15] Das Kupplungsprodukt **5j** wurde mit Lithiumdimethylcuprat chemoselektiv unter Retention der Konfiguration zu **7j** methyliert [Gl. (c)].



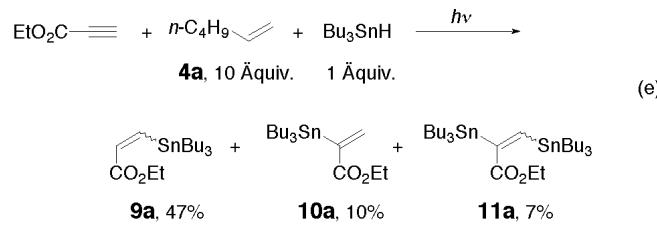
Analog wurde **5b** mit *n*Bu₂CuLi selektiv butyliert. Wurde eine sekundäre Alkylgruppe, z. B. eine *sec*-Butylgruppe, eingeführt, erforderte die Reaktion *s*Bu₂Cu(CN)Li₂ (5 Äquiv.)

im Überschuß sowie die Gegenwart von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (THF, $-78 \rightarrow 25^\circ\text{C}$, 12 h).^[16]

Wir haben die hochselektive sequentielle Addition von $(\text{PhSe})_2$ an Ethylpropiolat und Alkene beschrieben. Interessanterweise führte der Einsatz von $(\text{PhS})_2$ statt $(\text{PhSe})_2$ bei der sequentiellen Addition zur Polymerisation der ungesättigten Verbindungen, ohne daß die gewünschten Kupplungsprodukte gebildet wurden. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die unzureichende Fähigkeit von $(\text{PhS})_2$ zurückzuführen, Kohlenstoffradikale abzufangen, so daß die Polymerisation nicht unterdrückt wird.^[17] Dagegen wurde bei dem Versuch, die sequentielle Reaktion mit Diphenylditellurid durchzuführen, $(\text{PhTe})_2$ unter Bildung von **8a** ausschließlich an das Alkin addiert; dies ist möglicherweise auf das effektive Auffangen der Kohlenstoffradikale zurückzuführen [Gl. (d)].^[17]



Zwar werden bei modernen, auf Radikalbasierenden Synthesemethoden oft Zinnhydride verwendet,^[18] doch wurden bei der Zinnhydrid-vermittelten Reaktion von Ethylpropiolat mit 1-Hexen unter ähnlichen Bedingungen nur Produkte der Addition an das Alkin (**9a**, **10a** und **11a**) gebildet [Gl. (e)]. Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, daß die



sequentielle Kupplung mit $(\text{PhSe})_2$ eine kinetisch kontrollierte Reaktion ist, bei der $(\text{PhSe})_2$ die selektive sequentielle Addition erleichtert und die Polymerisation der ungesättigten Verbindungen unterdrückt.

Experimentelles

5b: Ethylpropiolat (30.2 mg, 0.3 mmol), *n*-Butylvinylether (760 mg, 7.6 mmol) und Diphenyldiselenid (9.4 mg, 0.03 mmol) wurden in einem Pyrex-Glasrohr (5 mm × 18 cm) unter Argon mit einer Wolframlampe (500 W) bei 15°C bestrahlt. Während der Bestrahlung wurde Diphenyldiselenid (84.3 mg, 0.27 mmol) in neun Portionen über einen Zeitraum von 1.5 h zugefügt. Nach beendeter Reaktion wurden die flüchtigen Verbindungen verdampft. Der Rückstand wurde durch präparative HPLC-Chromatographie gereinigt (Japan Analytical Industry, Model LC-908, JAI-GEL-1H- und -2H-Säulen (GPC), CHCl_3 als Eluent), wobei **5b** in einer Ausbeute von 136.3 mg (89%) als Stereoisomerengemisch ((E):(Z) = 10:90) erhalten wurde. Die Konfiguration der Produkte wurde durch NOE-Experimente ermittelt.

5b: Schwach gelbes Öl, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): (Z)-Isomer: $\delta = 0.87$ (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, 3 H; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$), 1.28 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.1$ Hz, 3 H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1.25–1.38 (m, 2 H; $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$), 1.51 (quint, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0$ Hz, 2 H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.85 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.8$, $^2J(\text{H},\text{H}) = 14.6$ Hz, 1 H; $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 2.98 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.9$, $^2J(\text{H},\text{H}) = 14.6$ Hz, 1 H; $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 3.31 (dt, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.5$, $^2J(\text{H},\text{H}) = 9.3$ Hz, 1 H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.88 (dt, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.4$, $^2J(\text{H},\text{H}) = 9.3$ Hz, 1 H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$),

4.23 (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.2$ Hz, 2 H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 5.07 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.9$, 8.3 Hz, 1 H; $\text{CH}=\text{SePh}$), 7.43 (s, 1 H; $\text{CH}=\text{C}$), 7.19–7.64 (m, 10 H; Ph); (E)-Isomer: $\delta = 0.89$ (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.3$ Hz, 3 H; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$), 1.23 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.1$ Hz, 3 H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1.25–1.38 (m, 2 H; $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$), 1.55 (quint, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0$ Hz, 2 H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 3.01 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.8$, $^2J(\text{H},\text{H}) = 14.6$ Hz, 1 H; $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 3.10 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.9$, $^2J(\text{H},\text{H}) = 14.6$ Hz, 1 H; $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 3.31 (m, 1 H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.87 (m, 1 H; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.15 (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6$ Hz, 2 H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 5.21 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.8$, 8.4 Hz, 1 H; $\text{CH}=\text{SePh}$), 7.19–7.64 (m, 10 H; Ph), 8.05 (s, 1 H; $\text{CH}=\text{C}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): (Z)-Isomer: $\delta = 13.77$, 14.17, 19.26, 31.17, 39.68, 60.62, 69.79, 85.91, 124.32, 127.46, 127.95, 128.77, 129.15, 133.24, 135.39, 147.51, 167.03; (E)-Isomer: $\delta = 12.93$, 14.24, 19.29, 31.10, 41.69, 60.78, 69.72, 86.38, 127.39, 127.95, 128.54, 129.33, 132.93, 133.20, 135.26, 143.39, 164.79; IR (NaCl): $\tilde{\nu} = 1694$ (C=O), 1574 cm^{-1} (C=C); MS (CI): m/z (%): 439 (7.0) [$M^+ - \text{BuO}$] oder [$M^+ - \text{CO}_2\text{Et}$]; Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Se}_2$: C 54.13, H 5.53; gef.: C 54.24, H 5.66.

Eingegangen am 1. Dezember 1998 [Z 12734]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2027–2029

Stichwörter: Alkene • Alkine • C-C-Kupplungen • Radikalreaktionen • Selen

- [1] U. Schmidt, A. Müller, K. Markau, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 405–414.
- [2] PhSe^\bullet verhält sich reaktiver gegenüber C-C-Doppelbindungen als PhSe^\bullet : $k_{\text{PhSe}^\bullet}/k_{\text{PhSe}^\bullet} = 10–50$; O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 850–853, zit. Lit.
- [3] $(\text{PhSe})_2$ verhält sich reaktiver gegenüber Alkylradikalen als $(\text{PhS})_2$: $k_{(\text{PhSe})_2}/k_{(\text{PhS})_2} \approx 160$; a) G. A. Russell, H. Tashtoush, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1398–1399; b) M. J. Perkins, E. S. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 139–140; c) G. A. Russell, P. Ngowiwatchai, H. I. Tashtoush, A. Pla-Dalmat, R. K. Khanna, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3530–3538.
- [4] So lieferte die photoinduzierte Reaktion von $(\text{PhSe})_2$ mit 1-Hexen nur 9 % des zugehörigen Biselenid-Addukts nach 30stündigem Bestrahlen: A. Ogawa, H. Tanaka, H. Yokoyama, R. Obayashi, K. Yokoyama, N. Sonoda, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 111–115.
- [5] a) A. Ogawa, H. Yokoyama, K. Yokoyama, T. Masawaki, N. Kambe, N. Sonoda, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5721–5723; b) T. G. Back, M. V. Krishna, *ibid.* **1988**, *53*, 2533–2536; c) A. Ogawa, N. Takami, M. Sekiguchi, H. Yokoyama, H. Kuniyasu, I. Ryu, N. Sonoda, *Chem. Lett.* **1991**, 2241–2242.
- [6] a) G. Stork, R. Mook, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4529–4532; b) G. Stork, R. Mook, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2829–2831; c) K. Nozaki, K. Oshima, K. Utimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2547–2549; d) J. E. Brumwell, N. S. Simpkins, N. K. Terrett, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 13533–13552; e) C. A. Broka, D. E. C. Reichert, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1503–1506; f) T. Kataoka, M. Yoshimatsu, Y. Noda, T. Sato, H. Shimizu, M. Hori, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 121–129.
- [7] E. Lee, C. U. Hur, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5101–5102.
- [8] Vinylradikale treten vermutlich als ein Gemisch aus stereoisomeren σ -Radikalen auf, die sich rasch ineinander umwandeln: a) R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2147–2195. Dagegen sollten α -Aryl-substituierte Vinylradikale als π -Radikale auftreten: b) L. A. Singer, J. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4849–4854.
- [9] Ethylpropiolat bildet wahrscheinlich ein Vinyl- π -Radikal: a) C. Galli, A. Guarneri, H. Koch, P. Mencarelli, Z. Rappoport, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4072–4077; b) H. Rubin, H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1670–1682; c) J. O. Metzger, M. Blumenstein, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2493–2499.
- [10] Zwar addiert PhSe^\bullet ebenfalls an Alkene, doch verläuft die Umkehrreaktion von β -Selanylalkylradikalen zu den Ausgangsalkenen und PhSe^\bullet wahrscheinlich viel rascher als die von β -Selanylalkenylradikalen zu den Ausgangsalkinen und PhSe^\bullet .
- [11] a) M. Sevrin, D. Van Ende, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2643–2646; b) J. Lucchetti, A. Krief, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1623–1626; c) D. L. J. Clive, G. Chittattu, C. K. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 41–42; d) D. L. J. Clive, G. J. Chittattu, V. Farina,

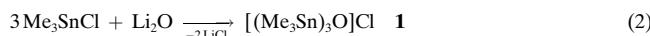
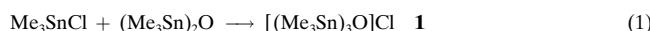
- W. A. Kiel, S. M. Menchen, C. G. Russell, A. Singh, C. K. Wong, N. J. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4438–4447; e) K. C. Nicolaou, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 4097–4109; f) T. G. Back, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1417–1418; g) C. Chatgilialoglu, M. Guerra, A. Guerrini, G. Seconi, K. B. Clark, D. Griller, J. Kanabus-Kaminska, J. A. Martinho-Simões, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2427–2433.
[12] H. J. Reich, S. Wollowitz, *Org. React.* **1993**, *44*, 1–296, zit. Lit.
[13] J. V. Comassetto, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *253*, 131–181.
[14] H. Okamura, M. Miura, K. Kosugi, H. Takei, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 87–90.
[15] a) A. Ogawa, Y. Tsuboi, R. Obayashi, K. Yokoyama, I. Ryu, N. Sonoda, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1600–1601; b) J. V. Comassetto, L. W. Ling, N. Petragnani, H. A. Stefani, *Synthesis* **1997**, 373–403.
[16] Das (*E*)/(*Z*)-Verhältnis der Produkte spiegelt das der Vinylselenid-Ausgangsverbindung wider: **5b** (*E*):(*Z*) = 10:90, **5j** (*E*):(*Z*) = 7:93, **7b** (*E*):(*Z*) = 7:93, **7b'** (*E*):(*Z*) = 16:84, **7j** (*E*):(*Z*) = 8:92.
[17] Das relative Verhältnis der Dichalkogenide für das Abfangen der Kohlenstoffradikale ist: $k_{\text{PhSSPh}}:k_{\text{PhSeSePh}}:k_{\text{PhTeTePh}} = 1:160:630$.^[3a]
[18] a) D. P. Curran in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhock), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 779–831; b) D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 417–439; D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 489–513; c) D. P. Curran, N. A. Porter, B. Giese, *Stereochemistry of Radical Reactions*, VCH, Weinheim, **1996**; d) J. Fossey, D. Lefort, J. Sorba, *Free Radicals in Organic Chemistry*, Masson, Paris, **1995**; e) B. Giese, B. Kopping, T. Göbel, J. Dickhaut, G. Thoma, K. J. Kulicke, F. Trach, *Org. React.* **1996**, *48*, 301–856.

ein Wasserstoffatom, was zu einem symmetrisch angeordneten dreidimensionalen Gitter führt.^[2, 3]

Wechselwirkungen von Zinnalkylen mit Lewis-Basen sind keine Seltenheit. Die Zinnatome im SnF_4 und Me_2SnF_2 sind ebenso wie das $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ -Dianion oktaedrisch von den Liganden umgeben.^[4, 5]

Die Zinn-Sauerstoff-Anordnung in $\text{Me}_3\text{SnN}(\text{SO}_2\text{Me})_2 \cdot \text{Me}_3\text{SnOH}$ gibt eine annähernd trigonal-bipyramidale Struktur, wobei hier das Oxoniumion $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{OH}]^+$ gebildet wird.^[6] Die Herstellung und Eigenschaften von $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{O}]^+$ wurden von Harada bereits diskutiert, ohne diese Verbindung jedoch strukturell zu untersuchen.^[7]

H_3O^+ und das Kation des Meerwein-Salzes sind die bekanntesten Oxoniumionen. Uns interessierte die Herstellung und die strukturelle Charakterisierung des Oxoniumsalzes $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{O}]^+\text{Cl}$ **1**. Gewinnen lässt sich diese Verbindung durch zwölfstündiges Erhitzen von $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$ ^[8] und Me_3SnCl in THF unter Rückfluß. Nach Einengen dieser Lösung und Aufbewahren bei -23°C fällt **1** in Form farbloser Kristalle aus [Gl. (1)]. Verbindung **1** wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie untersucht. Darüber hinaus ist **1** auch aus Me_3SnCl und Li_2O zugänglich. Dabei wird Me_3SnCl in der Siedehitze mit Li_2O in THF umgesetzt [Gl. (2)].



Das Lösungsmittel zieht man nach 15 h Erhitzen im Vakuum ab. Überschüssige Edukte werden während der Aufarbeitung von **1** abgetrennt: Me_3SnCl beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Li_2O bei der Filtration. ^1H -NMR-Untersuchungen bestätigen die Bildung von **1**. Dennoch lassen sich bei dieser Herstellung keine Einkristalle gewinnen. Vermutlich verhindern Spuren von LiCl die Kristallbildung. Im ^1H -NMR-Spektrum tritt ein Singulett ($\delta = 0.21$) auf. Die Kopplungen mit den Kernen ^{117}Sn und ^{119}Sn ergeben ein Satellitenpaar mit der Kopplungskonstante 56 Hz, welches jedoch nicht aufgespalten ist.^[8] Jeweils ein Signal ist im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = -2.40$) und im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ($\delta = 120.02$) zu erkennen. Das Satellitenpaar im ^{13}C -NMR-Spektrum ist vom Grundrauschen überlagert. Die Elementaranalyse weicht nur geringfügig von den berechneten Werten ab. Das Massenspektrum liefert lediglich die Fragmente der Edukte $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$ und Me_3SnCl , die beim Erhitzen von **1** im Massenspektrometer entstehen. Es wird der Molekülpeak von $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$ abzüglich einer Methylgruppe (m/z 331) und der Molekülpeak von Me_3SnCl (m/z 200) im Massenspektrum beobachtet.

Der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zufolge kristallisiert **1** in der hexagonalen Raumgruppe $P6/m$ mit einem sechstel Molekül in der asymmetrischen Einheit; die übrigen fünf Sechstel werden durch die dreizählige Achse und die Spiegelebene erzeugt. Die Struktur besteht aus einem einfach positiv geladenen, von drei SnMe_3 -Gruppen trigonal-planar umgebenen Sauerstoffzentrum und einem Chloratom (Abbildung 1). Im Kristall koordiniert jedes Chloridion drei Sn-Atome, wodurch eine zweidimensional unendliche Sechs-

Herstellung und strukturelle Untersuchung des graphitähnlich aufgebauten $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{O}]^+\text{Cl}^{**}$

Bodo Räke, Peter Müller, Herbert W. Roesky* und Isabel Usón

Professor Hubert Schmidbaur zum 65. Geburtstag gewidmet

Im Rahmen unserer Untersuchungen über schwach koordinierende Kationen und Anionen interessierten uns die Eigenschaften des sterisch anspruchsvollen Oxoniumkations $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{O}]^+$. Isolieren konnten wir in unserem Arbeitskreis bereits Tris(trimethylsilyl)methylaluminium-Verbindungen mit schwachen Kationen-Anionen-Wechselwirkungen. So-wohl bei $[\text{Ag}(\text{toluol})_3]^+[[\text{SiMe}_3)_3\text{C}]_2\text{Al}_2\text{F}_5]_2\text{Li}^-$ als auch bei $[\text{AlF}_2(\text{thf})_4]^+[[\text{SiMe}_3)_3\text{C}]_2\text{Al}_2\text{F}_5]^-$ verbrücken Fluoratome die in den Anionen eingebundenen Aluminiumatome. Schwache ionische Wechselwirkungen sind die Folge von den gut durch den Tris(trimethylsilyl)methylliganden abgeschirmten anionischen Zentren.^[1]

Vor einiger Zeit berichteten Dehnicek et al. über trimethylstannylysubstituierte Ammoniumsalze. Interessant ist hier die Anordnung der einzelnen Ionen. Die Chloratome in $[\text{NH}_2(\text{SnMe}_3)_2][\text{SnMe}_3\text{Cl}_2]$ verbrücken zwei Zinnatome und

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. B. Räke, Dipl.-Chem. P. Müller, Dr. I. Usón

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Fax: (+49) 551-39-3373
E-mail: hroesky@gwdg.de

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