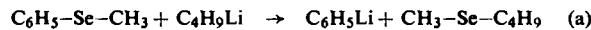


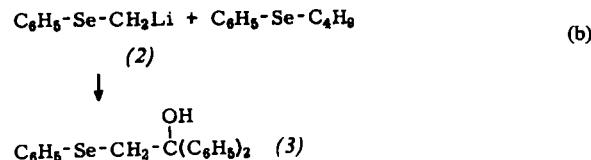
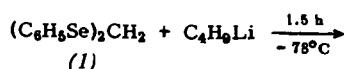
## Mono-, Bis- und Tris(phenylseleno)methylolithium (selenstabilisierte Carbanionen)

Von D. Seebach und N. Peleties<sup>[\*]</sup>

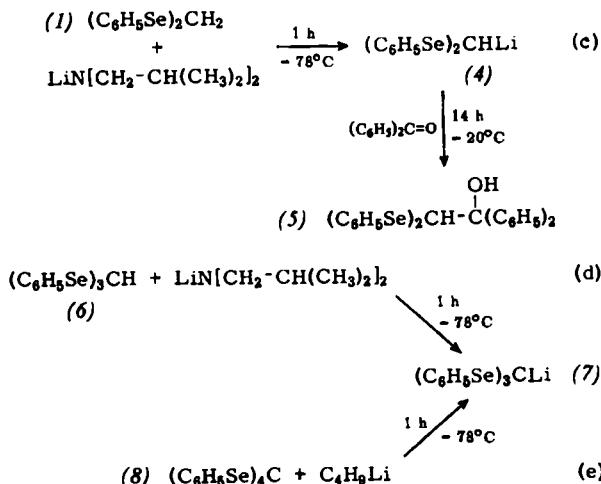
Thioanisol wird im Gegensatz zu Anisol<sup>[1]</sup> von Butyllithium in der Seitenkette metalliert<sup>[2]</sup>, während Selenoanisol von diesem Reagens in Äther zu Phenyllithium und Methylbutyl-selenid gespalten wird [Gl. (a)]<sup>[2a]</sup>. Die Reaktion läßt keine Schlüsse auf die Stabilität der bisher unbekannten  $\alpha$ -Seleno-carbanionen<sup>[3]</sup> zu.



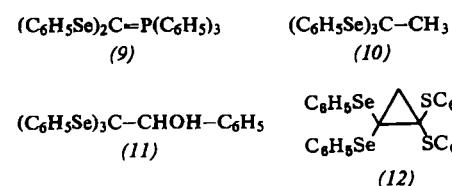
Wir fanden, daß man die Labilität der Se-C-Bindung zur Erzeugung von Li-Derivaten solcher Anionen ausnutzen kann. Nach Gl. (b) entsteht in THF aus Bis(phenylseleno)-methan (1) (analog der S-Verbindung<sup>[2b]</sup> synthetisiert) und n-Butyllithium Phenylselenomethylolithium (2) [5]. Dies wurde durch Reaktion mit  $\text{D}_2\text{O}$  (laut NMR-Analyse >95%  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeCH}_2\text{D}$ ), Isolierung des Butylphenylselenids<sup>[6]</sup> und Herstellung des Benzophenonadduktes (3) bewiesen.



Aus Tris(phenylseleno)methan (6) (analog der S-Verbindung synthetisiert<sup>[4a]</sup>) entsteht dagegen mit Butyllithium (-40 bis -100 °C) stets ein Gemisch der Li-Derivate (4) und (7). Die reinen Verbindungen (4) und (7) bilden sich durch Metallierung von Bis- und Tris(phenylseleno)methan, (1) bzw. (6), mit Li-Diisobutylamid nach den Gleichungen (c) und (d).



Nach Gl. (e) gelangt man durch Abspaltung einer  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}$ -Gruppe<sup>[5]</sup> aus dem Orthokohlensäurederivat (8) [aus (7) und  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Se})_2$  hergestellt] zu aminfreien Lösungen des metallierten Triselenoorthoameisensäureesters (7). Als Beweis für das Vorliegen der Li-Verbindungen (4) und (7) kann – neben der Hydrolyse mit  $\text{D}_2\text{O}$  (jeweils >95% Deuterierung) – die Bildung der Derivate (5) bzw. (8)–(12) gelten. Ausbeuten und charakteristische Daten der neuen Selenverbindungen sind in der Tabelle angegeben.



Die farblosen Lösungen von Mono- (2) und Bis(phenylseleno)methylolithium (4) sind mindestens bis 0 °C stabil, während sich die grüngelben Lösungen von Tris(phenylseleno)methylolithium (7) oberhalb -20 °C allmählich verfärben.

Verb.	Ausb. (%)	Fp (°C)	Chem. Verschiebungen der nichtaromatischen Protonen (τ) [a]
(1)	95	(Kp = 138 °C/0.1 Torr)	CH <sub>2</sub> : 5.98 [b]
(3)	85	88.9–89.1	CH <sub>2</sub> : 6.33 [b]
(5)	60	99.0–99.4	CH: 4.95 [b]
(6)	64	90.5–91.5	CH: 4.58 [c]
(8)	89	131–132	— [c]
(9) [d]	65	148–149	— [c]
(10) [e]	93	150–152	CH <sub>3</sub> : 8.22 [b]
(11) [f]	86	150–151	CH: 4.96 [c]
(12) [g]	65	102.6–103.4 [h]	CH <sub>2</sub> : 8.17 [c]

[a] Gegen TMS als inneren Standard; alle Signale sind Singulets;  $\alpha$ -Selen-Protonensignale zeigen in 5–6 Hz Abstand Satelliten von der  $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ -Kopplung; [b] in  $\text{CCl}_4$ ; [c] in  $\text{CDCl}_3$ ; [d] aus (7),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}$  und 1,2-Epoxy-cyclohexan (vgl. [4]); [e] aus (7) und  $\text{CH}_3\text{J}$ ; [f] aus (7) und  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$ ; [g] aus (7),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}_2$  und 1,2-Epoxy-cyclohexan (vgl. [4]); [h] eine zweite Modifikation schmilzt bei 67.4–68.2 °C.

### 1,1-Diphenyl-2-phenylselenoäthan (3) über Phenylselenomethylolithium (2)

Zu einer Lösung von 1.63 g (5.0 mmol) (1) in 30 ml THF gibt man unter Rühren bei -78 °C 5.0 mmol Butyllithium (2.3 M in n-Hexan). Nach 1.5 Std. fügt man 0.90 g (5.0 mmol) Benzophenon in 15 ml n-Hexan auf einmal zu. Das Reaktionsgefäß wird unter Argon verschlossen und 14 Std. bei -35 °C sowie 1 Std. bei +20 °C aufbewahrt. Man gießt in Wasser und nimmt das Produkt in  $\text{CHCl}_3$  auf. Trocknen über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Abziehen des Lösungsmittels liefern ein Öl, das mit Pentan versetzt wird. Durch Abkühlen auf 0 °C erhält man 1.50 g (85%) farblose Kristalle von (3), Fp = 88.9–89.1 °C (Nadeln aus  $\text{CHCl}_3$  mit Pentan gefällt).

Eingegangen am 8. April 1969 [Z 988]

[\*] Dr. D. Seebach und cand. chem. N. Peleties  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] A. A. Morton u. I. Hechenbleikner, J. Amer. chem. Soc. 58, 2599 (1936); H. Gilman u. R. L. Bebb, ibid. 61, 109 (1939).

[2] a) H. Gilman u. F. J. Webb, J. Amer. chem. Soc. 71, 4062 (1949); b) E. J. Corey u. D. Seebach, J. org. Chemistry 31, 4097 (1966).

[3] Bei der Erzeugung von (Phenylseleno)carben wird ein  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -seleno-carbanion als Zwischenstufe angenommen; U. Schöllkopf u. H. Küppers, Tetrahedron Letters 1963, 105.

[4] a) D. Seebach, Angew. Chem. 79, 468 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 442 (1967); b) Angew. Chem. 79, 469 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 443 (1967).

[5] Bei den S-Verbindungen beobachtet man eine entsprechende S-C-Spaltung nur bei den Tetrathioortho-kohlensäureestern [4a]; s. auch G. A. Wildschut, H. J. T. Bos, L. Brandsma u. J. F. Arens, Mh. Chem. 98, 1043 (1967).

[6] L. Chierici u. R. Passerini, Atti Accad. naz. Lincei, Mem., Cl. Sci. fisiche, mat. natur., Sez. Ia 14, 99 (1953); Chem. Abstr. 47, 10348 (1953).

### tert.-Butyl- $\alpha$ -hydroxyalkyl-diazene aus tert.-Butyldiazien

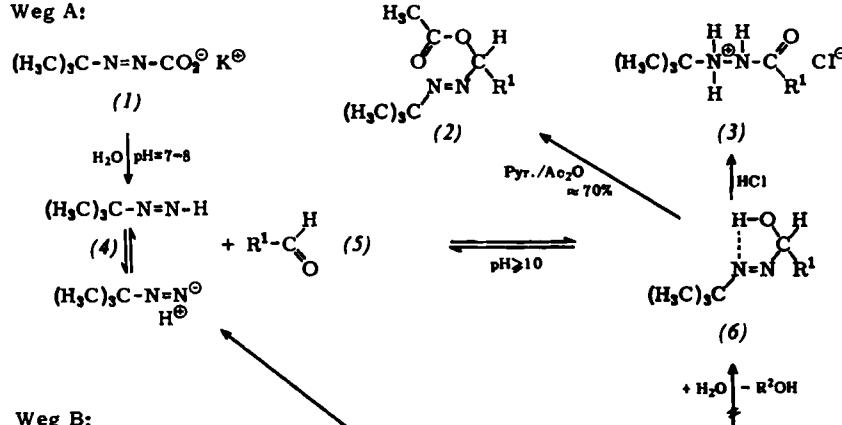
Von S. Hüning und G. Büttner<sup>[\*]</sup>

Obwohl sich das äußerst sauerstoffempfindliche Phenyl-diazien<sup>[1,3]</sup> und das tert.-Butyldiazien (4)<sup>[2]</sup> als kurzlebige Verbindungen in sehr verdünnten Lösungen darstellen lassen, gelang es bisher nicht, sie so abzufangen, daß die Diazienstruktur erhalten bleibt<sup>[1c]</sup>. Wir haben nun gefunden, daß sich tert.-Butyldiazien (4), erzeugt auf den Wegen A oder B,

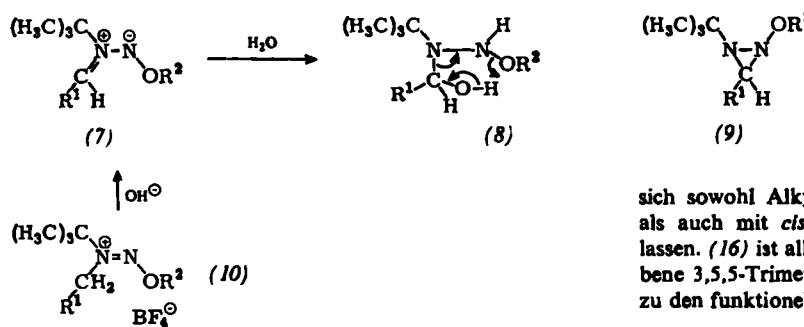
im alkalisch-wässrigen Medium ohne Sauerstoffausschluß durch aliphatische Aldehyde (5) in hohen Ausbeuten abfangen läßt.

Die entstehenden tert.-Butyl- $\alpha$ -hydroxyalkyl-diazene (6) [4-6] sind destillierbare, gelbe, lagerfähige Flüssigkeiten<sup>[7]</sup>, die sich allmählich in die isomeren Säurehydrazide [(3)-HCl] umlagern<sup>[5]</sup> und sich teilweise zu polymeren Produkten zersetzen. Dieser Übergang ist protonenkatalysiert und führt mit HCl-Gas in Äther quantitativ zu den Hydrochloriden (3). Mit Acetanhydrid in Pyridin entstehen die Ester (2) (vgl. [5]). Die *trans*-Konfiguration von (2) und (6) folgt aus

Weg A:



Weg B:



$\text{R}^1$	(6)		(2)	
	$\lambda_{\max}$ (nm) [a]	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$ (nm) [a]	$\epsilon$
(a) H	340	18.8	359	16.3
(b) $\text{CH}_3$	345	18.9	360	16.3
(c) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	343	19.6	363	17.2
(d) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	346	20.8	360	19.3

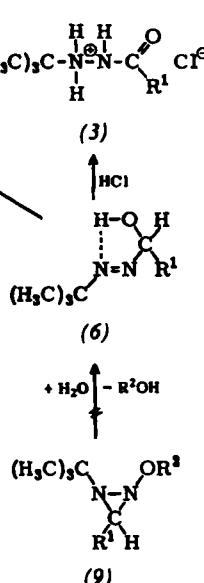
[a] In Cyclohexan.

der geringen Intensität des  $n-\pi^*$ -Übergangs<sup>[8]</sup>. Die beim Verdünnen unveränderte OH-Bande bei  $3390-3370 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CS}_2$ ) bestätigt die innere Wasserstoffbrücke in (6).

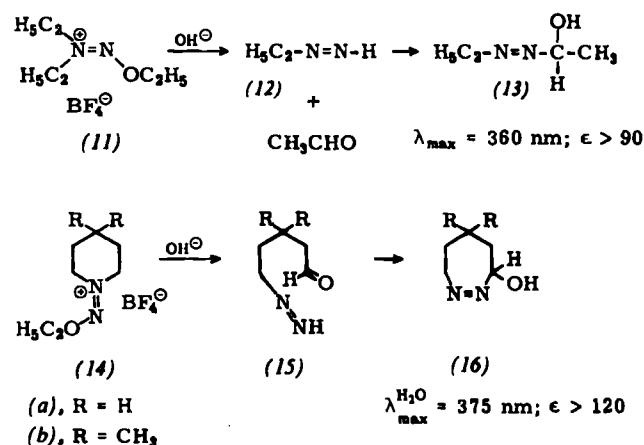
Weg A: Die charakteristische Absorptionsbande von (1) bei 373 nm wird bei pH = 7-8 abgebaut. Nachträglicher Zusatz von Formaldehyd (5a) bewirkt keine Veränderung, da das intermediente tert.-Butyldiazin (4) bereits zerfallen ist. Zersetzt man (1) jedoch in Gegenwart von (5a), so baut sich sofort das Spektrum von (6a) auf. Die Addukte (6a)-(6d) sind präparativ isolierbar.

Weg B: Die aus den Nitrosaminen<sup>[7]</sup> mit Trialkyloxonium-fluoroboraten ( $\text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) dargestellten Alkoxy-diazoniumsalze (10)<sup>[7,9]</sup> werden durch Basen zu den Zwischenionen (7) deprotoniert<sup>[10]</sup>, die unter Aufnahme von Wasser (oder Hydroxidionen) wahrscheinlich über (8) in (4) und (5) (sowie  $\text{HOR}^2$ ) zerfallen, die sich sofort zum Addukt (6) verbinden. Verfolgt man die Reaktion von z.B. (10a) bei pH = 10 UV-spektroskopisch, so zeigt sich, daß (6a) erst aufgebaut wird, nachdem bereits  $\approx 15\%$  (10a) zerstellt sind. Diese sauerstoffunabhängige Induktionsperiode verschwindet vollkommen, wenn die Lösung schon zu Beginn überschüssigen Formaldehyd enthält. Damit ist gezeigt, daß der  $\text{R}^1-\text{CH}$ -Rest

in (7) nicht intramolekular, z.B. über (9), wandert, sondern (6) durch bimolekulare Reaktion von (4) und (5) entsteht. Die Bildung von (6) ist reversibel. Wird (6c) bei pH = 10 1 Std. mit 1.2 Äquivalenten Formaldehyd behandelt, so entstehen 20% (6a) (gaschromatographisch bestimmt). Damit scheint in Analogie zur Cyanhydrin-Reaktion die Bildung von (6) über das Anion von (4) zu verlaufen. Auch bei der Reaktion (10c)  $\rightarrow$  (6c) erzeugt anwesender Formaldehyd (6a). Bei der Reaktion von (11)<sup>[11]</sup>, (14a)<sup>[5]</sup> und (14b)<sup>[7,12]</sup> mit Basen sind in Lösung die Produkte (13) und (16) nachgewiesen worden (UV, NMR). Daraus ist zu schließen, daß



sich sowohl Alkyldiazene mit  $\alpha$ -ständiger Methylengruppe als auch mit *cis*-Konfiguration durch Aldehyde absangen lassen. (16) ist allerdings viel instabiler als das in (6) beschriebene 3,5,5-Trimethyl-1-pyrazolin-3-ol, das in Nachbarschaft zu den funktionellen Gruppen keine H-Atome trägt.



*tert.-Butylazo-2-methyl-1-propanol* (*tert.-Butyl- $\alpha$ -hydroxy-isopropyl-diazene*) (6d)

Weg A: 2.16 g (15 mmol) *tert.-Butyl-diazencarbonsäure-methylester* werden mit 1.23 g (22 mmol) KOH in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur, dann bei 50-60 °C versetzt. Die homogene Lösung wird im Vakuum eingedampft und der voluminöse, gelbe Rückstand (1) anteilweise zu 2.16 g (30 mmol) (5d) in 20 ml Phosphatpuffer (pH = 7) eingetragen. Während der Reaktion ( $\text{CO}_2$ -Entwicklung) wird der pH-Wert mit weiterem Phosphatpuffer bei 7-8 gehalten. Man schüttelt sofort dreimal mit je 25 ml Äther aus. Aus dem Rückstand der getrockneten Ätherlösung gehen bei 20-22 °C/0.05 Torr 0.900 g (38%) (6d) als hellgelbe Flüssigkeit über.

Weg B: 5.2 g (20 mmol) (10d) ( $R^2 = \text{CH}_3$ ) in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  werden unter Rühren zu 2.07 g (15 mmol)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  bei 40–45 °C getropft. Nach 1 Std. wird die filtrierte Lösung viermal mit je 40 ml Äther extrahiert. Man arbeitet wie unter A auf und erhält 1.722 g (55%) gelbe Flüssigkeit, identisch mit nach A dargestelltem (6d).

Eingegangen am 22. April 1969 [Z 990]

[\*] Prof. Dr. S. Hünig und Dipl.-Chem. G. Büttner  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] a) P. C. Huang u. E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 90, 2354 (1968); b) 90, 2362 (1968); c) 90, 2367 (1968).

[2] P. C. Huang u. E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 89, 3911 (1967).

[3] Zur Diazen-Nomenklatur vgl. [1b].

[4] Addukt aus Diazen + 2 Cyclohexanon: E. Schmitz, R. Ohme u. E. Schramm, Liebigs Ann. Chem. 702, 131 (1967).

[5] S. Hünig u. J. Cramer, Angew. Chem. 80, 1000 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 943 (1968).

[6] J. P. Freeman u. C. P. Rathjen, Chem. Commun., im Druck.

[7] G. Büttner, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1968. Analysen, Molekulargewichte und NMR-Spektren entsprechen den geforderten Werten.

[8] Vgl. Tabelle in [1a].

[9] S. Hünig, L. Geldern u. E. Lücke, Angew. Chem. 75, 476 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 327 (1963); Chem. Ber., im Druck.

[10] a) Th. Eicher, S. Hünig u. H. Hansen, Angew. Chem. 79, 681 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 699 (1967); Chem. Ber., im Druck; b) Th. Eicher, S. Hünig u. P. Nikolaus, Angew. Chem. 79, 682 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 700 (1967); Chem. Ber., im Druck.

[11] J. Cramer, Dissertation, Universität Würzburg 1968.

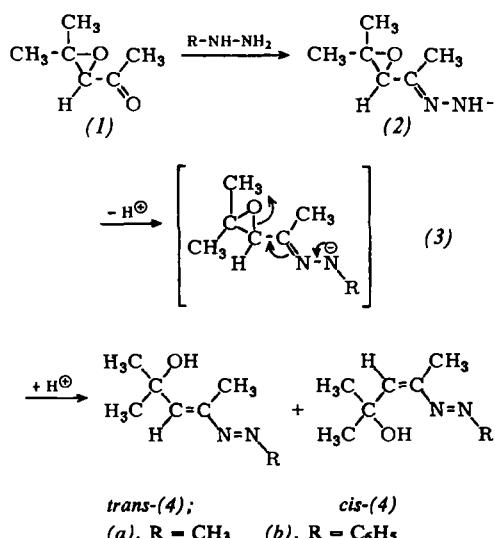
[12] S. Hünig, G. Büttner u. J. Cramer, unveröffentlichte Versuche (1968).

## Ein neuer Weg zur Darstellung $\alpha,\beta$ -ungesättigter Azoverbindungen

Von E. Gründemann [\*]

Beim Versuch, durch Umsetzung molarer Mengen 4-Methyl-3,4-epoxy-2-pentanon (1) [1] mit Methyl- bzw. Phenylhydrazin die Hydrazone (2a) bzw. (2b) herzustellen, werden  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Azoverbindungen als tiefgelbe bzw. rote Verbindungen erhalten, deren Analysen und Spektren sich mit den Strukturen (4a) bzw. (4b) vereinbaren ließen.

Die durch Deprotonierung der Hydrazon-Zwischenstufe (2) durch noch nicht umgesetztes Hydrazin [2] eingeleitete Elektronenverschiebung zu (3) führt zur Ringöffnung des Ep-



oxids; die Wiederanlagerung eines Protons liefert  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Azoverbindungen (4). Dieser Verbindungstyp ist auch durch Umsetzung von  $\alpha$ -Halogenketonen mit Methylhydrazin<sup>[3]</sup> oder durch Oxidation  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Monoalkylhydrazone mit Blei(IV)-acetat<sup>[4]</sup> zugänglich.

Die Reaktion von (1) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin bleibt auf der Stufe des Hydratzons (2) stehen. Zwar bildet sich das Hydrazonion durch die Anwesenheit der beiden Nitrogruppen viel leichter, doch ist gleichzeitig die Nucleophilie des Anions verringert. Eine Elektronenverschiebung, die durch Anwendung höherer Temperaturen oder langerer Reaktionszeiten erreicht werden kann, führt zu vollständigem Zerfall. Für die Fragmentierung des Tosylhydrazons eines Epoxyketons schlügen Eschenmoser et al.<sup>[5]</sup> u.a.  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Azoverbindungen als Zwischenstufe vor.

Nach NMR- und IR-Spektren liegen die Azoverbindungen (4) als *cis/trans*-Gemisch vor. Die Untersuchung der undestillierten Reaktionsprodukte ergibt einen *trans*-Anteil von ca. 90%, während nach der Destillation der *cis*-Anteil überwiegen kann. Da sich nur bei der *cis*-Form eine intramolekulare Wasserstoffbrücke bilden kann, gestatten νOH-Schwingungen und Hydroxyresonanzen eine Zuordnung. *cis*- und *trans*-(4a) können sogar destillativ getrennt werden. *cis*-(4a) hat erwartungsgemäß einen tieferen Siedepunkt und Hydroxyresonanzen bei tieferem Feld als *trans*-(4a). Im IR-Spektrum ( $5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$  in  $\text{CCl}_4$ ) von *trans*-(4a) ist im Bereich der OH-Valenzschwingungen nur eine scharfe Bande bei  $3600 \text{ cm}^{-1}$  und bei höheren Konzentrationen außerdem eine breite Bande bei  $3400 \text{ cm}^{-1}$  sichtbar, während im Spektrum von *cis*-(4a) auch in verdünnter Lösung nur eine breite Bande bei  $3400 \text{ cm}^{-1}$  auftritt, die einer assoziierten OH-Valenzschwingung zugeordnet wird.

### 2-Methyl-4-methylazo-3-penten-2-ol (4a) und 2-Methyl-4-phenylazo-3-penten-2-ol (4b)

Zu 11.4 g (0.1 mol) (1) werden 4.6 bzw. 10.8 g (je 0.1 mol) Methyl- bzw. Phenylhydrazin gegeben. Die auftretende Reaktionswärme wird durch Wasserkühlung abgefangen. Nach 20 Std. Stehen bei Zimmertemperatur wird mit 25 ml Äther versetzt, vom ausgeschiedenen Wasser abgetrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum destilliert. Mit Methylhydrazin erhält man 12.7 g (89%) einer gelben Flüssigkeit, die zu 75% als *trans*-(4a) und zu 25% als *cis*-(4a) vorliegt,  $K_p = 78\text{--}93 \text{ }^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$ . Durch nochmalige fraktionierende Destillation über eine Widmer-Spirale können *cis*- und *trans*-(4a) leicht getrennt werden.

*trans*-(4a),  $K_p = 92\text{--}93 \text{ }^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$ ; UV:  $\lambda_{\max} = 394.6 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 1.907$ ); NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS als interner Standard):  $\tau = 8.65$  (6H, s); 7.91 (3H, d,  $J = 1.1 \text{ Hz}$ ); 7.50 (1H, s, —OH); 6.28 (3H, d,  $J = 0.5 \text{ Hz}$ ); 3.28 (1H, m). *cis*-(4a),  $K_p = 77$  bis  $78 \text{ }^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$ ; UV:  $\lambda_{\max} = 389.1 \text{ nm}$  ( $\log \epsilon = 2.072$ ); NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 8.53 (6H, s); 8.30 (3H, d,  $J = 1.1 \text{ Hz}$ ); 6.49 (3H, d,  $J = 0.7 \text{ Hz}$ ); 4.13 (1H, s, —OH); 4.05 (1H, m).

Mit Phenylhydrazin erhält man 16.2 g (80%) einer roten Flüssigkeit, die zu 40% als *trans*-(4b) und zu 60% als *cis*-(4b) vorliegt,  $K_p = 102\text{--}108 \text{ }^\circ\text{C} / 0.1 \text{ Torr}$ .

Eingegangen am 18. April 1969 [Z 989]

[\*] Dr. E. Gründemann  
Institut für Organische Chemie  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften  
DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee

- [1] G. B. Payne, J. org. Chemistry 23, 310 (1958).
- [2] Es sind Wolff-Kishner-Reduktionen mit überschüssigem Hydrazin als Katalysator bekannt. Siehe auch H. H. Szmant, Angew. Chem. 80, 141 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 120 (1968).
- [3] B. T. Gillis u. J. D. Hagarty, J. Amer. chem. Soc. 87, 4576 (1965).
- [4] B. T. Gillis u. M. P. LaMontagne, J. org. Chemistry 33, 762 (1968).
- [5] A. Eschenmoser, D. Felix u. G. Ohloff, Helv. chim. Acta 50, 708 (1967); D. Felix, J. Schreiber, K. Piers, U. Horn u. A. Eschenmoser, Helv. chim. Acta 51, 1461 (1968).