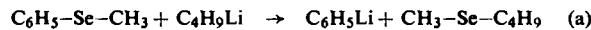


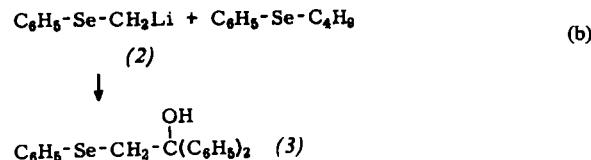
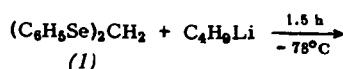
Mono-, Bis- und Tris(phenylseleno)methylolithium (selenstabilisierte Carbanionen)

Von D. Seebach und N. Peleties^[*]

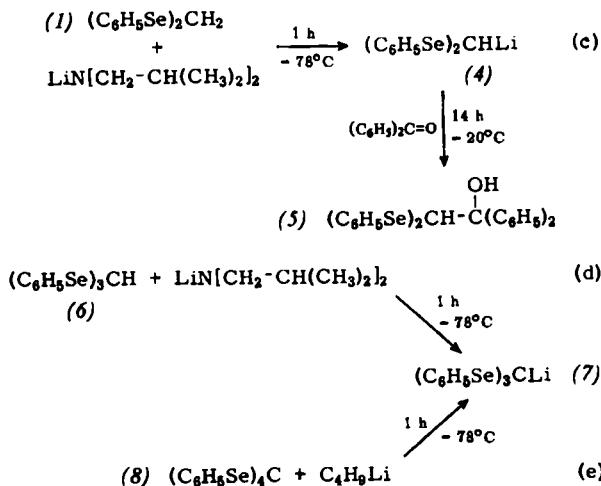
Thioanisol wird im Gegensatz zu Anisol^[1] von Butyllithium in der Seitenkette metalliert^[2], während Selenoanisol von diesem Reagens in Äther zu Phenyllithium und Methylbutylselenid gespalten wird [Gl. (a)]^[2a]. Die Reaktion läßt keine Schlüsse auf die Stabilität der bisher unbekannten α -Seleno-carbanionen^[3] zu.



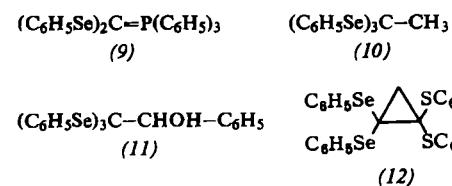
Wir fanden, daß man die Labilität der Se-C-Bindung zur Erzeugung von Li-Derivaten solcher Anionen ausnutzen kann. Nach Gl. (b) entsteht in THF aus Bis(phenylseleno)methan (1) (analog der S-Verbindung^[2b] synthetisiert) und n-Butyllithium Phenylselenomethylolithium (2) [5]. Dies wurde durch Reaktion mit D_2O (laut NMR-Analyse >95% $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeCH}_2\text{D}$), Isolierung des Butylphenylselenids^[6] und Herstellung des Benzophenonadduktes (3) bewiesen.



Aus Tris(phenylseleno)methan (6) (analog der S-Verbindung synthetisiert^[4a]) 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^[5] 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 D_2O (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 ₂ : 5.98 [b]
(3)	85	88.9–89.1	CH ₂ : 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 ₃ : 8.22 [b]
(11) [f]	86	150–151	CH: 4.96 [c]
(12) [g]	65	102.6–103.4 [h]	CH ₂ : 8.17 [c]

[a] Gegen TMS als inneren Standard; alle Signale sind Singulets; α -Selen-Protonensignale zeigen in 5–6 Hz Abstand Satelliten von der $^{77}\text{Se}-^1\text{H}$ -Kopplung; [b] in CCl_4 ; [c] in 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 CH_3J ; [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 CHCl_3 auf. Trocknen über K_2CO_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 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 α -Chlor- α -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 Tetrathioorthoalkoholsäureestern [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- α -hydroxyalkyl-diazene aus tert.-Butyldiazien

Von S. Hüning und G. Büttner^[*]

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