

Allgemeine Arbeitsvorschrift

In eine Lösung von 0.07 mol (1), 0.10 mol $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und 0.10 mol Pyridin in 150 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 wird unter kräftigem Rühren solange H_2S eingeleitet, bis nichts mehr absorbiert wird; die Temperatur der Lösung muß unter 15°C liegen. Die Lösung wird noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt und nach Zusatz von 150 mL wasserfreiem Pentan auf -78°C abgekühlt. Das Pyridiniumchlorid wird abfiltriert und das Thiol (2) durch Destillation unter verminderter Druck gewonnen.

Eingegangen am 18. November 1980 [Z 803]

- [1] *T. Aida, D. N. Harpp, T.-H. Chan*, Tetrahedron Lett. 1980, 3247; *T.-H. Chan, B. S. Ong*, ibid. 1976, 319.

[2] 0.5 mol (2), 1.0 mol Olefin und 2.0 mL CH₂Cl₂ werden unter trockenem Stickstoff in einem Pyrex-Röhrchen eingeschmolzen. Nach 12 h Bestrahlung bei 5 °C mit einer 275 W-General-Electric Lampe Modell SHK-2 kann (4) durch Säulenchromatographie (Silicagel, Hexan) oder präparative Gaschromatographie isoliert werden. Die Ausbeute wurde gaschromatographisch mit internem Standard bestimmt. ¹H-NMR (CDCl₃): (4a): $\delta = 4.90$ (t, $J = 6$ Hz, 1 H), 3.50 (q mit Feinstruktur, $J = 6$ Hz, 4 H), 2.75 (t, $J = 6$ Hz, 2 H), 2.0–0.8 (m, 7 H), 1.22 (t, $J = 1$ Hz, 3 H), 0.18 (s, 9 H); (4b): $\delta = 4.70$ (d, $J = 6$ Hz, 1 H), 3.45–2.9 (m, 1 H), 2.3–1.0 (m, 9 H), 1.00 (d, $J = 7$ Hz, 6 H), 0.17 (s, 9 H).

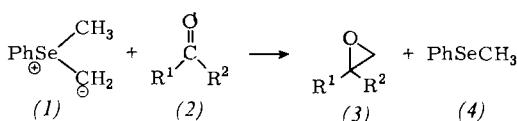
[3] Andere Wege zu α -Trimethylsilosylsulfiden: *D. J. Ager, R. C. Cookson*, Tetrahedron Lett. 1980, 1677; *P. J. Kocienski*, ibid. 1980, 1559.

Bildung von Oxiranen aus Methyl(phenyl)selenoniomethanid und Aldehyden oder Ketonen

Von Ken Takaki, Masateru Yasumura und
Kenji Negoro^[*]

Organoselenenverbindungen haben in den letzten zehn Jahren zunehmendes Interesse gefunden^[1]. Selen-Ylide, in denen das carbanionische Zentrum durch eine Carbonylgruppe stabilisiert ist, reagieren mit α,β -ungesättigten Ketonen zu Cyclopropanen^[2]. Über die Reaktivität der Selen-Ylide, speziell der nicht stabilisierten, ist jedoch im Gegensatz zur Reaktivität der Schwefel- und Phosphor-Ylide erst wenig bekannt.

Wir berichten über Umsetzungen von Methyl(phenyl)selenoniomethanid (1) mit Carbonylverbindungen (2), bei denen in guten Ausbeuten Oxirane (3) entstehen (Tabelle 1).



Das Ylid (1) wurde *in situ* aus Dimethyl(phenyl)selenonium-methylsulfat und Natriumhydrid in Gegenwart der Carbonylverbindungen (2) erzeugt, da Selen-Ylide relativ

Tabelle 1. Einige Daten der aus Methyl(phenyl)selenoniomethanid (1) und Carbonylverbindungen (2) erhaltenen Oxirane (3). (3a), (3b), (3d), (3e) und (3f) zeigten im Massenspektrum das Molekülion.

Verb. [a]	R ¹	R ²	Ausb. [%] [b]	Kp [°C/Torr]
(3a)	Ph	H	94	83-85/15
(3b)	p-NO ₂ C ₆ H ₄	H	82	[c]
(3c)	n-C ₆ H ₁₃	H	—	
(3d)	n-C ₄ H ₉	CH ₃	76	55-57/75
(3e)	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	88	62-65/25
(3f)	—(CH ₂) ₅ —	—	83	46-48/23
Verb.	¹ H-NMR (δ , TMS int., in CDCl ₃)			
(3a)	2.70 (dd, $J=5.5$ und 2.7 Hz, 1H), 3.05 (dd, $J=5.5$ und 4.0 Hz, 1H), 3.73 (dd, $J=4.0$ und 2.7 Hz, 1H), 7.03-7.40 (m, 5H)			
(3b)	2.73 (dd, $J=5.8$ und 2.8 Hz, 1H), 3.20 (dd, $J=5.8$ und 4.0 Hz, 1H), 3.93 (dd, $J=4.0$ und 2.8 Hz, 1H), 7.40 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 8.15 (d, $J=8.4$ Hz, 2H)			
(3d)	0.73-1.63 (t und m, $J=7.0$ Hz, 12H), 2.30-2.60 (m, 2H)			
(3e)	0.77-1.87 (t und m, $J=7.0$ Hz, 14H), 2.20-2.67 (m, 2H)			
(3f)	0.83-2.06 (m, 10H), 2.33-2.60 (m, 2H)			

[a] Die Produkte (3) wurden durch Vergleich mit authentischen Verbindungen (aus Dimethylsulfoniomethanid und (2) synthetisiert) identifiziert [3].

[b] NMR-spektroskopisch bestimmt. [c] Fp = 83–85 °C.

leicht unter Spaltung der Ylidbindung zerfallen^[4]. Die Reaktionen verlaufen generell unter milden Bedingungen und ergeben mit Ketonen und aromatischen Aldehyden gute Ausbeuten. Bei der Umsetzung mit Heptanal (2c) war im Gaschromatogramm zwar ein kleiner Peak neben den Peaks der Edukte zu sehen, der dem erwarteten Oxiran (3c) zugeschrieben werden könnte, doch ließ sich dieses nicht isolieren. Unseres Wissens sind diese Oxiransynthesen die ersten Beispiele für Reaktionen nicht stabilisierter Selen-Ylide mit „enolisierbaren“ Carbonylverbindungen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Suspension von 12 mmol NaH in 30 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran wird unter Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 12 mmol Dimethyl(phenyl)selenonium-methylsulfat⁽⁵⁾ und 10 mmol (2) in 30 mL wasserfreiem Dimethylformamid getropft; man arbeitet unter Stickstoff und kühlt mit einem Eisbad. Anschließend wird die Mischung unter Rühren 4 h auf Raumtemperatur und 30 min auf 50 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen setzt man 20 mL 10proz. wäßrige NH₄Cl-Lösung zu, extrahiert die organische Schicht mit Ether, wäscht sie mit NaCl-Lösung und trocknet sie über Na₂SO₄. Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum hinterläßt ein Gemisch aus dem Oxiran (3), Methyl(phenyl)selenid (4) und wenig nicht umgesetztem (2). Destillation des Rückstandes ergibt analytisch reines (3).

Eingegangen am 8. September 1980 [Z 804]

- [1] *H. J. Reich*, *Acc. Chem. Res.* **12**, 22 (1979).
 - [2] *N. N. Maydesieva, L. N. Ngu, N. M. Koloskova*, *J. Org. Chem. USSR* **13**, 928 (1977).
 - [3] *B. M. Trost, L. S. Melvin, Jr.*: *Sulfur Ylide*, Academic Press, New York 1975.
 - [4] *D. L. Klayman, W. H. H. Günther*: *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology*, Wiley-Interscience, New York 1973.
 - [5] *H. M. Gilow, G. J. Walker*, *J. Org. Chem.* **32**, 2580 (1967).