

Dieter Seebach und Neoklis Peleties

α -Phenylseleno-methylithiumverbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe (T.H.)

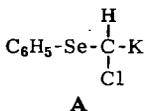
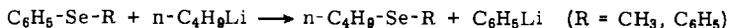
(Eingegangen am 6. September 1971)

Als erste einfache Derivate von α -selen-substituierten Lithiomethanen werden Mono-, Bis- und Tris-phenylseleno-methylithium (**1**, **5** und **6**) beschrieben. Die Lösungen in Tetrahydrofuran erhält man aus $(C_6H_5Se)_xCH_{4-x}$ entweder durch H/Li-Austausch mit Lithiumdiisobutylamid oder durch C_6H_5Se/Li -Austausch mit n-Butyllithium. Derivatisierung mit Deuteriumoxid, Methyljodid, Benzaldehyd oder Benzophenon führt zu den erwarteten Produkten. **6** liefert als carbenoide Folgeprodukte mit Triphenylphosphin Triphenylphosphoranyliden-bis-phenylseleno-methan (**13**) und mit 1.1-Bis-phenylmercapto-äthylen ein Bis-phenylseleno-cyclopropan, **15**. Ein Vergleich mit den entsprechenden Schwefelverbindungen zeigt, daß C_6H_5Se -Gruppen auf ein carbanionoides Zentrum offensichtlich nicht viel weniger stabilisierend wirken als C_6H_5S -Gruppen.

α -(Phenylseleno)methylithium Compounds

Mono- (**1**), bis- (**5**), and tris(phenylseleno)methylithium (**6**) are described as the first representatives of α -selenium-substituted lithiomethanes. Their solutions in THF are obtained from $(C_6H_5Se)_xCH_{4-x}$ either by H/Li- or by C_6H_5Se/Li -exchange using lithium diisobutylamide and butyllithium, respectively; derivatives are prepared with deuterium oxide, iodomethane, benzaldehyde and benzophenone. **6** yields „carbenoid products“, (triphenylphosphoranylidene)-bis(phenylseleno)methane (**13**) with triphenylphosphine and a cyclopropane **15** with 1.1-bis(phenylthio)ethylene. Comparison with the analogous sulfur compounds shows that C_6H_5Se -groups obviously stabilize adjacent carbanionic centers nearly as well as do C_6H_5S -groups.

Zu Beginn unserer Untersuchungen¹⁾ waren noch keine α -selen-substituierten²⁾ alkali-metallorganischen Verbindungen bekannt. Bei Metallierungsversuchen an Selenoanisol und Diphenylselenid mit n-Butyllithium in Äther hatten Gilman und Mitarbb.³⁾ nur Spaltung der Se–C-Bindung beobachtet.



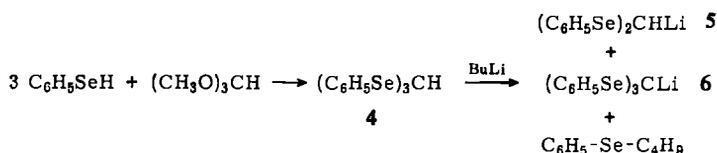
¹⁾ Die vorliegende Arbeit ist ein Auszug aus der Diplomarbeit (1968) von N. Peleties und aus der Habilitationsschrift (1969) von D. Seebach, Univ. Karlsruhe. Vorläufige Mitteil.: Angew. Chem. **81**, 465 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 450 (1969).

²⁾ Neuere Übersichten über Se-Verbindungen: J. Gosselck, Angew. Chem. **75**, 831 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 660 (1963); W. H. H. Günther, Mechanisms of Reactions of Sulfur Compounds **2**, 237 (1968); K. A. Jensen, Quarterly Reports on Sulfur Chemistry **5**, 45 (1970).

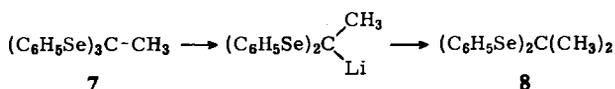
³⁾ H. Gilman und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **61**, 109 (1939); **71**, 4062 (1949).

2) Bis-phenylseleno-methylithium (5)

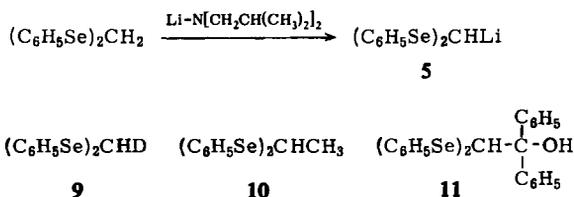
Die Übertragung der Spaltungsreaktion, die zu Lösungen von Phenylseleno-methylithium (1) geführt hatte, auf die Herstellung von Bis-phenylseleno-methylithium gelang nicht: Butyllithium greift das aus Selenophenol und Orthoameisensäure-trimethylester leicht zugängliche Tris-phenylseleno-methan (4) sowohl unter



H/Li-Austausch (\rightarrow 6) als auch unter Se-C-Spaltung (\rightarrow 5) an. Gab man nach Butyllithium Wasser, D_2O oder Methyljodid zu, so isolierte man Gemische der entsprechenden Derivate und Butylphenylselenid. Sämtliche Komponenten der Gemische konnten zweifelsfrei durch DC- und NMR-Vergleich mit den aus den reinen Li-Verbindungen 5 und 6 erhaltenen (s. u.) Folgeprodukten identifiziert werden. Weder durch Zugabe von tert. Aminen noch durch Veränderung der Reaktionstemperatur bis -130° wurde die Reaktion von 4 mit Butyllithium eine spezifische Erzeugungsmethode für 5 oder 6 allein. Ersetzt man das einzelne Wasserstoffatom von 4 durch eine Methylgruppe, so kann nur noch die Spaltung eintreten; das Essigsäurederivat 7 (Herstellung s. u.) ging bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Butyllithium und Methyljodid mit 72proz. Ausbeute in Aceton-bis-phenylseleno-acetal (8) über:



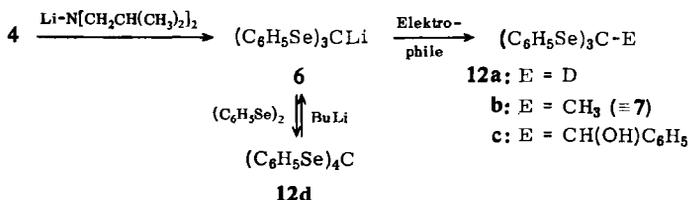
Lösungen von Bis-phenylseleno-methylithium (5) erhielten wir aus Bis-phenylseleno-methan durch Metallierung mit Lithium-diisobutylamid, einem Metallierungsmittel, das nicht „selenophil“ wirkte.



Als Tests für die Bildung von 5 führten wir Reaktionen mit Deuteriumoxid, Methyljodid und Benzophenon durch, die die Derivate 9–11 lieferten. 5, das in der THF-Lösung zusammen mit einem Äquivalent Diisobutylamin vorliegt, ist deutlich instabiler als 1: die bei -78° farblose Lösung wird ab -20° gelb, bei 0° gelbbraun, nach einiger Zeit bei 25° rotbraun, dünnschichtchromatographisch lassen sich mehrere Produkte nachweisen, die nicht näher untersucht wurden.

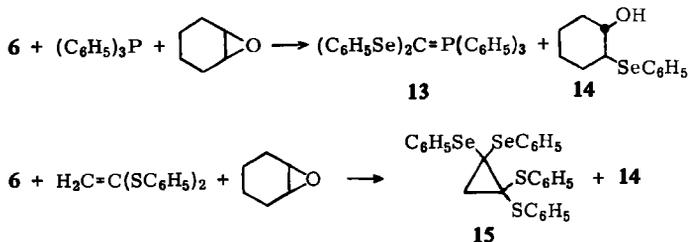
3) Tris-phenylseleno-methylithium (6)

Als geeignetes Metallierungsmittel zur Überführung von Tris-phenylseleno-methan (4) in sein Lithiumderivat 6 erwies sich wieder Lithium-diisobutylamid. 6 konnte mit Elektrophilen in hohen Ausbeuten in die Produkte 12 übergeführt werden. Einen zweiten Weg zu – aminfreien – Lösungen von 6 stellt die Spaltung des aus 6 und Diphenyldiselenid hergestellten Tetrakis-phenylseleno-methans (12d) mit Butyllithium dar.



Die Lösungen von 6 sind grüngelb; an aminfreien Lösungen führten wir Stabilitätsuntersuchungen durch. Beim Aufwärmen von -78° enthalten Proben nach der Aufarbeitung bis -30° nur 4 und Butylphenylselenid, darüber verfärbt sich die Lösung nach gelb, gelbbraun, rotbraun, um schließlich bei Raumtemperatur schwarzbraun zu werden. Nach 24 Stdn. konnte neben dem Selenid kein 4 mehr nachgewiesen werden, es war Tetrakis-phenylseleno-methan (12d) entstanden, das isoliert und durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt sowie das IR-Spektrum identifiziert wurde. Auch auf dem Dünnschichtchromatogramm waren nur die Flecken von 12d und vom Selenid zu sehen.

Ließ man die Lösung von 6 in Gegenwart von Triphenylphosphin auf 25° kommen, war nach 15 Stdn. nur eine Verfärbung nach gelb eingetreten, man isolierte 20% des Ylids 13; setzte man gleichzeitig Cyclohexenoxid zu, so entstanden unter sonst gleichen



Bedingungen 65% Ylid und das Addukt 14 von Selenophenol an das Epoxid. Mit 63% Ausbeute konnten wir das Cyclopropan 15 isolieren, als wir mit 1.1-Bis-phenylmercapto-äthylen umsetzten.

4) Diskussion der Ergebnisse, Vergleich von 1, 5 und 6 mit den Schwefelisologen

Den Effekt des Ersatzes von Schwefel durch Selen in Verbindungen vom Typ $(\text{C}_6\text{H}_5\text{X})_n\text{CH}_{3-n}\text{Li}$, X = S, Se, kann man aus dem Vergleich von drei Eigenschaften ablesen: a) Acidität der zugrundeliegenden CH-Verbindungen, b) thermische Stabilität der Li-Verbindungen und c) ihre Reaktivität. Wenn die Stabilisierung der carbanioniden Zentren dieser Lithiumverbindungen durch Wechselwirkung mit d-Orbitalen der

Heteroatome zustandekommt, sollte die Acidität der Se-Verbindungen wesentlich geringer sein als die der S-Analogen, denn die 4d-Orbitale des zweibindigen Selen liegen energetisch höher und sind diffuser als beim Schwefel, die Überlappung mit 2p- oder sp-Hybrid-Orbitalen des Kohlenstoffs ist schlechter¹²⁾. Bei einem Vergleich muß man natürlich auch berücksichtigen, daß die Bindungsenergie der Se—C-Bindung¹⁰⁾ um 7 kcal niedriger ist als die der S—C-Bindung.

Phenylselenomethylithium (**1**) erweist sich — zumindest bis +25° — als ebenso stabil wie das Schwefelderivat⁷⁾.

Bis-phenylseleno-methylithium (**5**) zerfällt ab 0° merklich, während sich die Schwefelverbindung⁷⁾ bei dieser Temperatur noch nicht zersetzt. Da man **5** mit Lithium-diisobutylamid (pK_s des Amins ~ 37) erzeugen kann, aus Triphenylmethan ($pK_s = 33$) und **5** aber Trityllithium entsteht (s. exp. Teil), dürfte der pK_s -Wert von Bis-phenylseleno-methan bei 35 liegen; Bis-phenylmercapto-methylalkali-Derivate lassen sich mit Alkaliamid erzeugen⁸⁾, weshalb der pK_s -Wert des Schwefelisologen bei 32—33 liegen muß. **5** ist somit etwas instabiler als die Schwefelverbindung.

Tris-phenylseleno-methylithium (**6**) beginnt sich schon bei um 50° tieferer Temperatur zu zersetzen als die Schwefelverbindung⁹⁾, es entsteht nicht wie aus jener ein Äthylen der Form $(C_6H_5X)_2C=C(XC_6H_5)_2$, sondern das Methan **12d**. Wir nehmen an, daß sich ein solches phenylseleno-substituiertes Äthylen intermediär bildet, aber von überschüssigem **6** sofort angegriffen wird, wobei neben **12d** eine Lithiumverbindung $(C_6H_5Se)_2C=CLi(SeC_6H_5)$ entsteht, die zu $C_6H_5Se-C\equiv C-SeC_6H_5$ und C_6H_5SeLi zerfällt, das Acetylen wird wieder angegriffen¹³⁾. Zusatz von Cyclohexenoxid, das den Zerfall des Tris-phenylmercapto-methylithiums beschleunigt⁹⁾, ändert die Art des Zerfalls der Se-Verbindung nicht: neben **12d** isolieren wir durch Destillation 95% des Adduktes **14** von Selenophenol an das Epoxid. Mit Triphenylphosphin und 1.1-Bisphenylmercapto-äthylen lassen sich „carbenoide Folgeprodukte“, das Ylid **13** und das Cyclopropan **15** isolieren, die Reaktionen werden wie die entsprechenden Umsetzungen der Schwefelverbindung⁹⁾ durch Zugabe von Cyclohexenoxid beschleunigt. Die Acidität von Tris-phenylseleno-methan ist mit der von Tris-phenylmercapto-methan⁹⁾ vergleichbar: beide sind um mindestens 2 Zehnerpotenzen saurer als Triphenylmethan (s. exp. Teil).

Die hier beschriebenen Versuche mit Lithiumderivaten „selen-stabilisierter“ Carbanionen zeigen, daß die Unterschiede zwischen diesen Verbindungen und den Schwefelisologen überraschend gering sind und mehr durch die schwächere Se—C-Bindung verursacht werden als durch eine wesentlich geringere Stabilisierung des anionischen Zentrums durch die Phenylselenogruppen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

¹²⁾ Siehe Lit.-Zitate in *D. Seebach*, *Angew. Chem.* **81**, 690 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 639 (1969).

¹³⁾ Vgl. dazu *L. Brandsma*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **83**, 307 (1964).

Beschreibung der Versuche

a) *Vorsichtsmaßnahmen*: Für alle Arbeiten mit den Selenverbindungen wurde ein wirksamer Abzug reserviert. Die Manipulationen wurden prinzipiell mit billigen Einweghandschuhen aus Polyäthylen ausgeführt. Die benutzten Geräte wurden im Abzug mit konz. Salpetersäure gereinigt.

b) *Apparaturen und Reagenzien*¹⁴⁾: Alle Reaktionen wurden unter nachgetrocknetem Reinst-Argon durchgeführt. Für Versuche mit den Lithiumverbindungen benützten wir 100-ccm-Zweihalskolben, deren einer Hals mit einer Serumkappe¹⁵⁾ verschlossen war, die zur Einführung von Lösungsmitteln und Reagenzien und zur Probenentnahme mit Injektionsspritzen häufig mit Nadeln durchstoßen werden konnte; auf den zweiten Hals wurde ein Dreiweghahn zum Evakuieren und Begasen mit Argon gesetzt. Während der Durchführung wurden die Gefäße mit Hilfe eines Quecksilberblubberers auf 100 mm Argon-Überdruck gehalten.

Das *Lösungsmittel* für die Metallierungen, THF, wurde erst über Kaliumhydroxid unter Rückfluß gekocht und destilliert, dann über Lithiumalanat unter Argon über eine Kolonne mit Dephlegmator destilliert und mit Spritzen aus der Vorlage entnommen. Das kommerzielle *n-Butyllithium* in *n*-Hexan wurde vor Gebrauch acidimetrisch titriert. *Lithium-diisobutylamid* erzeugten wir in THF (20 ccm/10 mMol) bei -30 bis $+20^\circ$ aus dem Amin und Butyllithium.

Zur Bestimmung der *Schmelzpunkte* und zur Aufnahme der *IR*-, *UV*- und *NMR-Spektren* benutzten wir die bereits angegebenen⁹⁾ Geräte. Chemische Verschiebungen sind auf TMS als inneren Standard bezogen. Die α -Selen-Protonensignale zeigen in 5–6 Hz Abstand Satelliten von der ⁷⁷Se-¹H-Kopplung¹⁶⁾ (Häufigkeit von ⁷⁷Se: 7%).

c) *Allgemeine Aufarbeitung der Ansätze*: Die Reaktionsmischung wurde ins dreifache Volumen Wasser gegeben. Nach Umschütteln wurde zwei- bis dreimal mit je 80–120 ccm Chloroform extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit 7proz. Kaliumhydroxid und einmal mit Wasser gewaschen. Bis zu diesem Punkt bläst man vor jedem Schütteln Argon in den Scheidetrichter, um die Oxydation von eventuellem Selenophenol zu Diselenid zu vermeiden. Bei Ansätzen, die Diisobutylamin enthielten, wurde vor der KOH-Wäsche zweimal kurz mit verd. Salzsäure geschüttelt. Man trocknete über Kaliumcarbonat und zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab. Die Selenverbindungen müssen bei längerem Aufbewahren vor Licht geschützt werden¹⁷⁾.

d) *Dünnschichtchromatographie*: Objektträger mit Kieselgel (Merck GF₂₅₄ nach Stahl), Laufmittel 17% Benzol/83% Cyclohexan; man ließ das Lösungsmittelgemisch meist zweimal über die Platte laufen und machte im UV-Licht oder mit Jod sichtbar. Die wichtigsten Verbindungen wanderten vom Startfleck zunehmend weit in der Reihenfolge: **14** (bleibt fast sitzen), **15**, **12d**, **4**, Bis-phenylseleno-methan, Selenoanisol, Butylphenylselenid.

¹⁴⁾ Siehe dazu auch: *U. Schöllkopf* in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. XIII/1, S. 3–26 und 87–254, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

¹⁵⁾ Bezogen von Scientific Glass Apparatus Co., Bloomfield, New Jersey.

¹⁶⁾ Nach *M. Lardon*, J. Amer. chem. Soc. **92**, 5063 (1970), liegt die Se-C-H-Kopplung zwischen 10 und 12 Hz; s. a. *K. Olsson* und *S. O. Almqvist*, Acta chem. scand. **23**, 3271 (1969).

¹⁷⁾ Siehe Lit.-Zitate in Selen-Kapitel, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. 9, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

¹⁸⁾ *D. G. Foster*, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 771.

¹⁹⁾ *L. Chierici* und *R. Passerini*, Atti Accad. naz. Lincei, Mem. **14**, 99 (1953), C. A. **47**, 10348 (1953).

e) Ausgangs- und Vergleichssubstanzen

Selenophenol, *Diphenyldiselenid* und *Selenaanisol* (NMR-Spektrum in CCl_4 : CH_3 s τ 7.8, arom. H als ein Multipllett um τ 2.8; IR-Spektrum ohne Lösungsmittel 3060, 3000, 2920, 1580, 1480, 1430, 1270, 1070, 1020, 1000, 900, 730, 690, 670/cm; UV-Spektrum s. unter i) 5) wurden nach den Angaben der Literatur¹⁷⁻¹⁹⁾ erhalten.

Butylphenylselenid und **14**: Zu 3.12 g (10.0 mMol) *Diphenyldiselenid* in 50 ccm THF gab man bei -78° 10.5 mMol *Butyllithium* und brachte die Badtemp. in 1 Stde. auf 0° . Nach Zugabe von 1 ccm *Cyclohexenoxid* (10 mMol) beließ man 15 Stdn. bei 20° und arbeitete auf. Fraktionierte Destillation lieferte 1.8 g (85%) *Butylphenylselenid*, Sdp._{0.85} 72° . — NMR (CCl_4): arom. H 2 m um τ 2.6 und 2.9 (5 H), SeCH_2 t 7.2 ($J = 7.0$ Hz), CH_3 t 9.13 (6.0 Hz), CH_2 m um 1.5 (4 H). — IR (ohne Lösungsmittel): 3060, 3040, 2950, 2920, 2860, 1570, 1470, 1460, 1430, 1370, 1270, 1190, 1070, 1020, 730, 680, 660/cm. *trans-1-Hydroxy-2-phenylselenocyclohexan* (**14**): Ausb. 1.6 g (63%); Sdp._{0.25} 104° . — NMR (CCl_4): arom. H 2 m um τ 2.6 und 2.9 (5 H), OH s 6.65, Cyclohexyl-H 2 m um 7.9 und 8.7. — IR (ohne Lösungsmittel): 3420, 3060, 3040, 2920, 2860, 1570, 1470, 1440, 1430, 1380, 1350, 1300, 1270, 1250, 1220, 1180, 1110, 1060, 1030, 1020, 1000, 950, 860, 830, 730, 690, 670/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OSe}$ (255.2) Ber. C 56.47 H 6.32 Gef. C 56.85 H 6.78

*Bis-phenylseleno-methan*²⁰⁾: In einem 500-ccm-Dreihalskolben wurde eine Lösung von 31.4 g (0.20 Mol) *Selenophenol* in 200 ccm absol. Methanol mit 4.6 g (0.20 g-Atom) *Natrium* versetzt. Bei der Zugabe von 26.8 g (0.10 Mol) *Dijodmethan* trat eine leicht exotherme Reaktion ein. Man erhitzte unter Rühren 2 Stdn. unter Rückfluß und arbeitete auf. Ausb. 31.2 g (95%), Sdp._{0.1} 138° , leicht gelbes Öl. — NMR (CCl_4): CH_2 s τ 5.95, arom. H 2 m 2.6 und 2.9 (10 H). — IR (ohne Lösungsmittel): 3070, 3050, 3000, 1575, 1475, 1435, 1380, 1330, 1300, 1130, 1070, 1020, 1000, 730, 690, 670/cm. — UV-Spektrum s. unter i) 5).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Se}_2$ (326.2) Ber. C 47.87 H 3.71 Gef. C 47.77 H 3.67

1.1-Bis-phenylseleno-äthan (**10**) aus *Acetaldehyd*: In einem Reagenzglas wurde durch eine Mischung aus 0.44 g (10 mMol) *Acetaldehyd* und 3.14 g *Selenophenol* (20 mMol) für 2 Stdn. ein mäßiger *HCl*-Gasstrom geleitet. Aufarbeitung lieferte 3.2 g eines leicht gelben Öls, das laut NMR-Spektrum (CCl_4) aus reinem **10** bestand: außer arom. H CH_3 d τ 8.27 und CH-Quartett τ 5.54 ($J = 7$ Hz), Verhältnis 10 : 3 : 1.

2.2-Bis-phenylseleno-propan (**8**) aus *Aceton*: Nachdem man in eine Mischung aus 0.55 g *Aceton* (10 mMol) und 3.14 g *Selenophenol* (20 mMol) bis zur Sättigung *HCl* eingeleitet hatte, ließ man 1 Stde. stehen und arbeitete auf. 3.05 g gelbes Öl wurden isoliert. — NMR (CCl_4): arom. H 2 m bei τ 2.2 und 2.8 (10 H), CH_3 s 8.32. — IR (ohne Lösungsmittel): 3060, 2940, 2920, 2840, 1570, 1470, 1430, 1380, 1360, 1300, 1140, 1100, 1070, 1060, 1020, 1000, 780, 740, 690/cm.

Tris-phenylseleno-methan (**4**): 60.0 g *Selenophenol* (0.382 Mol), 14 ccm *Orthoameisensäure-trimethylester* (0.127 Mol) und 5 ccm *BF₃-Ätherat* wurden gemischt und unter Argon 10 Tage gut verschlossen stehengelassen. Nach 10 Stdn. bildeten sich zwei Schichten, nach 48 Stdn. begannen sich Kristalle abzuschneiden. Aufarbeitung mit Chloroform gab 40.5 g (64%) **4**; Schmp. $90.5-91.5^\circ$ (mit Pentan aus Benzol gefällt). — NMR (CDCl_3): CH s τ 4.58. — IR (CHCl_3): 3060, 2980, 1570, 1430, 1330, 1300, 1100, 1060, 1020, 1000, 910/cm. — UV (Dioxan): λ_{max} 288 nm ($\epsilon = 6030$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Se}_3$ (481.2) Ber. C 47.42 H 3.35 Gef. C 47.70 H 3.56

²⁰⁾ Aus *Diphenyldiselenid* und *Diazomethan* entsteht diese Substanz ebenfalls: N. Petragiani und G. Schill, Chem. Ber. **103**, 2271 (1970).

f) *Phenylselenomethylithium* (1)

1) *Erzeugung aus Selenoanisol und Umsetzung mit Benzophenon zu 3*: Bei -78° wurden zu 25 ccm n-Hexan unter Rühren nacheinander 6.15 mMol *Butyllithium* (2.5 ccm einer Hexanlösung), 0.72 g (6.15 mMol) *Tetramethyl-äthylendiamin* und 1.05 g (6.15 mMol) *Selenoanisol* gegeben. Als man nach 30 Min. bei -78 bis -50° 5 ccm aus der klaren, farblosen Lösung entnahm, in 1 ccm D_2O spritzte und aufarbeitete, war im NMR-Spektrum noch keine Veränderung des Verhältnisses von arom. zu CH_3 -Protonen zu bemerken. Man ließ in 2 Stdn. auf $+10^{\circ}$ kommen und wiederholte die Probenentnahme und Aufarbeitung. Jetzt war eine Verbreiterung des CH_3 -Signals und ein von 5 : 3 abweichendes Verhältnis festzustellen. Es wurde für 1 Stde. bei $+25^{\circ}$ belassen, auf -20° gekühlt (Trübung), mit 0.80 g (4.4 mMol) *Benzophenon* in 15 ccm Hexan versetzt und die grün gewordene Mischung über Nacht auf Raumtemperatur kommen gelassen. Die Aufarbeitung lieferte ein Öl, das mit Pentan überschichtet und mit Kristallen von **3** angeimpft wurde. Ausb. 0.55 g **3** (38%, berechnet auf 4.1 mMol Rest nach 2 Probenentnahmen) vom Schmp. $87.5-88.8^{\circ}$, identisch mit dem unter f) 3) beschriebenen Produkt.

2) 1, ω -*Deuterio-selenoanisol* (2) und *Butylphenylselenid* aus *Bis-phenylseleno-methan* und *Butyllithium*: Zu 1.63 g *Bis-phenylseleno-methan* (5.0 mMol) in 25 ccm THF wurden bei -78° 5.0 mMol *Butyllithium* (1.98 ccm einer Hexanlösung) gegeben. Nach 75 Min. entnahm man 5 ccm und hydrolysierte wie oben mit D_2O . — NMR (CCl_4): arom. H (10H) als Multipletts, $SeCH_2D$ (2H) $t \tau$ 7.78 ($J = 1.7$ Hz), $SeCH_2C$ (2H) t 7.2 ($J = 7.0$ Hz), C_3H_7 m (7H) (vgl. oben). Es ist zu $>95\%$ C_6H_5Se/Li -Austausch eingetreten.

3) *1-Hydroxy-2-phenylseleno-1.1-diphenyl-äthan* (3): Zu einer aus 1.63 g *Bis-phenylseleno-methan* wie oben hergestellten Lösung von **1** gab man bei -35° 0.91 g (5.0 mMol) *Benzo-phenon*. Nach 15stdg. Reaktionszeit bei -20° wurde aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde mit Pentan versetzt und auf 0° gekühlt: 1.51 g (85%) **3**, Schmp. $88.6-89.4^{\circ}$ (schön ausgebildete, lange, farblose Nadeln durch langsame Zugabe von Pentan zu einer gesätt. Chloroformlösung). — NMR (CCl_4): CH_2 s τ 6.33, OH s 6.6, Aryl-H m 2.9. — IR (CCl_4): 3510, 3060, 3030, 2950, 1590, 1570, 1490, 1470, 1440, 1430, 1410, 1330, 1230, 1200, 1160, 1060, 1030, 1020, 980, 910, 890, 690, 670, 610/cm.

$C_{20}H_{18}OSe$ (353.3) Ber. C 67.98 H 5.13 Gef. C 68.11 H 5.31

g) *2.2-Bis-phenylseleno-propan* (8) aus *1.1.1-Tris-phenylseleno-äthan* (7): Nachdem man zu einer gerührten Lösung von 1.23 g **7** (=12b) (3.63 mMol) in 35 ccm THF bei -78° ein Äquivalent *Butyllithium* gegeben hatte, ließ man die gelbe Lösung für 4 Stdn. in einem Eisbad, fügte 0.225 ccm (0.515 g, 3.63 mMol) *Methyljodid* zu und arbeitete nach weiteren 30 Min. auf. Das farblose Rohprodukt wurde i. Vak. mikrodestilliert. Fraktion I: 0.52 g, Sdp.₇ $100-130^{\circ}$ (Badtemp.); Fraktion II: 0.61 g, Sdp._{0.2} 160° (Badtemp.). Die NMR-Spektren zeigten, daß I praktisch reines *Butylphenylselenid*, II das Propan **8** (Ausb. 72%) war, die Spektren stimmten mit denen der Vergleichssubstanzen (s.o.) überein.

h) *Bis-phenylseleno-methylithium* (5)

1) *Erzeugung, Deuteriolyse zu 9 und Umsetzung mit Triphenylmethan*: Zu 1.63 g *Bis-phenylseleno-methan* (5.0 mMol) in 25 ccm THF gab man bei -78° die äquivalente Menge *Lithium-diisobutylamid* (s.o). Nach 1 Stde. lieferte eine deuteriolysierte Probe der farblosen Lösung nach der Aufarbeitung folgendes NMR-Spektrum: CHD $t \tau$ 5.88 ($J = 1.7$ Hz), arom. H m, Verhältnis 1.1 : 10, daneben zwei Signale sehr schwacher Intensität und unbekannter Herkunft bei τ 4.84 (s) und 6.38 (t, 7 Hz). Gab man zur Lösung von **5** bei -78° die berechnete Menge *Triphenylmethan*, so trat eine Rotfärbung auf, die sich beim Aufwärmen immer mehr vertiefte (dunkelrote Lösung von *Trityllithium*).

2) *1.1-Bis-phenylseleno-äthan (10) aus 5 und Methyljodid*: In eine nach 1) hergestellte Lösung von 5.0 mMol **5** wurden bei -78° 0.31 ccm (5 mMol) *Methyljodid* gespritzt. Man ließ auf Raumtemp. aufwärmen, arbeitete auf und isolierte 1.55 g (91 %) einer farblosen Flüssigkeit, deren NMR-Spektrum mit demjenigen der aus Acetaldehyd hergestellten Probe (s.o.) übereinstimmte.

3) *1-Hydroxy-2.2-bis-phenylseleno-1.1-diphenyl-äthan (11)*: Eine Lösung von 10.0 mMol **5** wurde bei -78° unter Rühren mit 1.82 g *Benzophenon* (10.0 mMol, in 15 ccm THF) vereinigt. Die Reaktionsmischung wurde 72 Stdn. bei -20° aufbewahrt und dann aufgearbeitet. Das Rohprodukt kristallisierte langsam durch; es wurde in wenig Chloroform aufgenommen. Bei -20° wurden mit Pentan farblose, fächerförmige Kristalle ausgefällt. Ausb. 3.0 g (60%); Schmp. $98.6-99.4^\circ$. — NMR (CCl_4): CH s τ 4.95, OH s 6.4, arom. H (20H) 2 m bei 2.7 und 3.0. — IR (CCl_4): 3500, 3060, 3030, 1570, 1490, 1470, 1450, 1440, 1340, 1300, 1160, 1050, 1030, 1020, 1000, 960, 910, 890, 690, 620/cm.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{OSe}_2$ (508.4) Ber. C 61.42 H 4.36 Gef. C 61.83 H 4.70

i) *Tris-phenylseleno-methylithium (6) und Umsetzungen*

1) *Erzeugung von 6 aus Tris-phenylseleno-methan (4), Vergleich der Acidität mit der von Triphenylmethan*: Zu einer bei -78° gerührten Mischung aus 4.81 g (10.0 mMol) **4** und 60 ccm THF wurden 10.5 mMol *Lithium-diisobutylamid* gegeben. Beim Aufwärmen auf -50° entstand eine homogene, grünelbe Lösung von **6**. Zugabe von D_2O lieferte quantitativ **12a** (kein Signal bei τ 4.6 im NMR).

Fügte man zu einer Mischung aus je 10 mMol **4** und *Triphenylmethan* unter obigen Bedingungen 9.5 mMol *Lithium-diisobutylamid*, so trat die charakteristische Farbe von **6** auf, auch nach 15 Stdn. bei -35° war keine Farbveränderung festzustellen.

2) *Erzeugung von 6 aus Tetrakis-phenylseleno-methan (12d)*: Man versetzte eine Mischung aus 3.2 g (5.0 mMol) **12d** (Herstellung s. u.) und 40 ccm THF bei -78° unter Rühren mit 5.0 mMol *Butyllithium* (2.1 ccm einer n-Hexanlösung). **12d** löste sich auf, es entstand eine homogene, gelbgrüne Lösung. Nach 1 Stde. wurde je ein Teil der Lösung mit H_2O und D_2O hydrolysiert. Neben den Signalen der SeC_4H_9 -Gruppe zeigten das Deuteriolyolat nur arom. Protonen, das Hydrolyolat auch das Signal von **4** bei τ 4.6 in den richtigen Verhältnissen.

3) *1.1.1-Tris-phenylseleno-äthan (7 = 12b)*: Eine aus **4** hergestellte Lösung von 5.0 mMol **6** wurde bei -78° mit purem *Methyljodid* aus einer fein graduierten 0.5-ccm-Spritze titriert. Nach Zugabe von 0.32 ccm (5.0 mMol) wurde die Lösung schlagartig farblos, es bildete sich kurz darauf ein Niederschlag, der auch beim Aufwärmen auf Raumtemp. nicht ganz in Lösung ging; er löste sich bei der Aufarbeitung in Chloroform. Das farblose, kristalline Rohprodukt wurde mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen. Ausb. 2.3 g (93%); Schmp. $150-153^\circ$ (Nadeln aus Cyclohexan). — NMR (CDCl_3): arom. H 2 m bei τ 2.15 und 2.75, CH_3 s 8.22. — IR (CHCl_3): 3060, 2980, 1580, 1470, 1430, 1360, 1300, 1050, 1020, 1000/cm.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Se}_3$ (495.2) Ber. C 48.51 H 3.66 Gef. C 48.38 H 3.75

4) *1-Hydroxy-2.2.2-tris-phenylseleno-1-phenyl-äthan (12c)*: Zu 5.0 mMol **6** (aus **4**) ließ man bei -78° 0.58 g *Benzaldehyd* (5.5 mMol) pur tropfen. Nach 20 Min. bei dieser Temp. und 4 Stdn. bei Raumtemp. lieferte die Aufarbeitung ölige Kristalle, die dreimal mit Pentan von 0° gewaschen wurden. Ausb. 2.5 g (85%); Schmp. $148-151^\circ$ (aus Benzol/Pentan). — NMR (CDCl_3): CH s τ 4.96. — IR (CHCl_3): 3480, 3060, 3000, 1950, 1880, 1800, 1570, 1470, 1450, 1430, 1380, 1320, 1300, 1170, 1150, 1080, 1060, 1040, 1020, 1000, 960, 910, 830/cm.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{OSe}_3$ (587.3) Ber. C 53.17 H 3.78 Gef. C 53.21 H 3.89

5) *Tetrakis-phenylseleno-methan* (**12d**): Die Lösungen von je 20 mMol **6** (aus **4**) und *Diphenyldiselenid* (in 20 ccm THF) wurden bei -78° gemischt. Aus der entstehenden bräunlichen Lösung fiel beim Aufwärmen auf -40° das feste Produkt aus. Man rührte noch 2 Stdn. bei -30° und filtrierte, was 9.5 g **12d** vom Schmp. $130-134^\circ$ lieferte. Das Filtrat wurde wie üblich aufgearbeitet, wodurch man weitere 2.3 g pentanunlösliches Rohprodukt isolierte. Umkristallisieren aus Cyclohexan/Pentan lieferte rhombische, farblose Kristalle. Ausb. 11.2 g (89%); Schmp. $132-134^\circ$ (eine geringe, bisher unbekannte Verunreinigung konnte dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden, ließ sich aber selbst durch vielfache Umkristallisation nicht entfernen). Das NMR-Spektrum von **12d** zeigt nur zwei Multipletts arom. Protonen. — IR (CHCl_3): 3060, 3020, 3000, 1570, 1470, 1430, 1330, 1300, 1180, 1060, 1020, 1000, 910/cm. — UV (Dioxan): λ_{max} 237 nm ($\epsilon = 46760$) und 300 (4865) [zum Vergleich: **4** λ_{max} 288 nm ($\epsilon = 6030$), Bis-phenylseleno-methan (in Cyclohexan) λ_{max} 246 nm ($\epsilon = 10230$) und 280 (4830), Selenoanisol (in Cyclohexan) λ_{max} 250.5 nm ($\epsilon = 6490$) und 271 (3673)].

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{Se}_4$ (635.3) Ber. C 47.26 H 3.17 Gef. C 47.29 H 3.27

6) *Triphenylphosphoranyliden-bis-phenylseleno-methan* (**13**): Zu 10 mMol **6** (aus **4**) gab man bei -50° hintereinander 1 ccm *Cyclohexenoxid* (10.0 mMol) ohne Lösungsmittel und 5 g *Triphenylphosphin* (19 mMol) in 15 ccm Äther. Nach Entfernen des Kältebads ließ man 15 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Die gelbe Mischung lieferte bei der Aufarbeitung ein braunes Öl, das mit einer Cyclohexan/Pentanmischung versetzt und auf -20° gekühlt wurde. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden in Benzol in der Wärme gelöst und bei 0° mit Pentan/Cyclohexan wieder abgeschieden. Ausb. an grüngelben Rhomben: 3.7 g (65%); Schmp. 147 bis 148.5° . — NMR (CDCl_3): nur arom. H als 3 m bei τ 2.35, 2.65 und 2.9. — IR (CHCl_3): 3060, 3000, 1570, 1480, 1470, 1430, 1310, 1160, 1100, 1070, 1020, 1000, 960/cm. — UV (Dioxan): Schultern bei 265 nm ($\epsilon = 14820$), 272 (12785) und 290 (8140).

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{PSe}_2$ (586.4) Ber. C 63.49 H 4.29 Gef. C 63.92 H 4.50

Die Mutterlaugen hinterließen beim Einengen ein Öl, das destilliert wurde und sich mit dem unabhängig hergestellten **14** (s. o.) als identisch erwies.

7) *1.1-Bis-phenylmercapto-2.2-bis-phenylseleno-cyclopropan* (**15**): Eine Mischung aus 15 mMol **6** (aus **12d**), 3.0 ccm (30 mMol) *Cyclohexenoxid* und 7.3 g (30 mMol) *1.1-Bis-phenylmercapto-äthyl*⁹⁾ wurde kurz nach dem Zusammengeben der Komponenten bei -78° hell rotbraun; nach 4 Tagen bei 25° vertiefte sich diese Farbe stark. Die Aufarbeitung ergab ein braunes Öl, das mit Äthanol/Pentan versetzt wurde, bei -20° trat Kristallisation ein. Ausb. 5.3 g (63%) **15**; Schmp. $102.6-103.4^\circ$ (Pentan/ CHCl_3 , 0°). Eine zweite Kristallform, die wir einmal zufällig erhielten, und deren Spektren in Lösung übereinstimmten mit denen der höherschmelzenden Form, schmolz bei $67.6-68.2^\circ$; durch Impfen erhält man beide Formen aus Proben derselben Lösung. — NMR (CCl_4): Cyclopropyl- CH_2 s τ 8.27 (in CDCl_3 τ 8.17), arom. H m um 2.7 [zum Vergleich: die CH_2 -Gruppe von 1.1.2.2-Tetrakis-phenylmercapto-cyclopropan erscheint in CCl_4 bei τ 8.12⁹⁾]. — IR (CCl_4): 3060, 3020, 3000, 1580, 1550, 1540, 1470, 1440, 1300, 1180, 1080, 1060, 1020, 1000, 910/cm.

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{Se}_2$ (568.5) Ber. C 57.04 H 3.90 Gef. C 57.11 H 4.04

[351/71]