

Erzeugung und Reaktionen von α -(Trimethylsilyl)-, α -(Phenylthio)- und α -(Phenylseleno)vinylolithium-Verbindungen^{1,2)}

Bengt-Thomas Gröbel und Dieter Seebach*

Institut für Organische Chemie, Fachbereich 14 Chemie, der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 21. Mai 1976

Es werden die Erzeugung von α -(Trimethylsilyl)vinylolithium (11) durch Br/Li-Austausch, von α -(Phenylthio)vinylolithium-Verbindungen 15 durch Sn/Li-Austausch und der α -(Phenylseleno)vinylolithium-Verbindung 20 durch Se/Li-Austausch sowie einige Reaktionen dieser Nucleophile mit Elektrophilen beschrieben.

Generation and Reactions of α -(Trimethylsilyl)-, α -(Phenylthio)-, and α -(Phenylseleno)vinylolithium Derivatives^{1,2)}

α -(Trimethylsilyl)vinylolithium (11), α -(phenylthio)vinylolithium 15, and α -(phenylseleno)vinylolithium derivatives 20 are generated by Br/Li-, Sn/Li-, and Se/Li-exchange, respectively. Some reactions of these nucleophiles with electrophiles are reported.

Die Erzeugung und Reaktivitätsuntersuchung α -heterosubstituierter Vinylolithium-Verbindungen sind von großem präparativem Interesse und Gegenstand intensiver Forschungen der letzten Jahre³⁾.

Die Li-Verbindungen 1⁴⁾, 2⁵⁾, 3⁶⁾ und 4⁷⁾ können als Synthons zum Aufbau von Carbonylverbindungen unter Umpolung der Carbonylfunktionalität (E^1)⁸⁾ verwandt werden, da die heterosubstituierten Produktolefine 6 leicht in die Carbonylverbindungen 7 übergeführt werden können (Hetero: NR₂⁹⁾, OR⁹⁾, SR¹⁰⁾, Si(CH₃)₃^{2, 11)}).

¹⁾ Teil der Dissertation von B.-Th. Gröbel, Univ. Gießen 1974.

²⁾ Teilweise vorläufig mitgeteilt: B.-Th. Gröbel und D. Seebach, *Angew. Chem.* **86**, 102 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 83 (1974).

³⁾ Entsprechende metallierte Allene und Kumulene sind schon länger bekannt:

Allenylether: ^{3a)} S. Hoff, L. Brandsma und J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **87**, 916

(1968). — ^{3b)} (doppelte Metallierung) Y. Leroux und R. Mantione, *Tetrahedron Lett.* **1971**,

591. — ^{3c)} R. Mantione und Y. Leroux, ebenda **1971**, 593. — ^{3d)} Y. Leroux und R. Mantione,

J. Organomet. Chem. **30**, 295 (1971). — ^{3e)} E. J. Corey und S. Terashima, *Tetrahedron Lett.*

1972, 1815. — ^{3f)} Y. Leroux und C. Roman, ebenda **1973**, 2585; Kumulenylether: ^{3g)} R. Mantione,

A. Alves, P. P. Montijn, H. J. T. Bos und L. Brandsma, ebenda **1969**, 2483. — Allenylsulfid:

^{3h)} L. Brandsma, H. E. Wijers und J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **82**, 1040 (1963). —

³ⁱ⁾ L. Brandsma, C. Jonker und M. H. Berg, ebenda **84**, 560 (1965). — ^{3j)} R. M. Carlson und

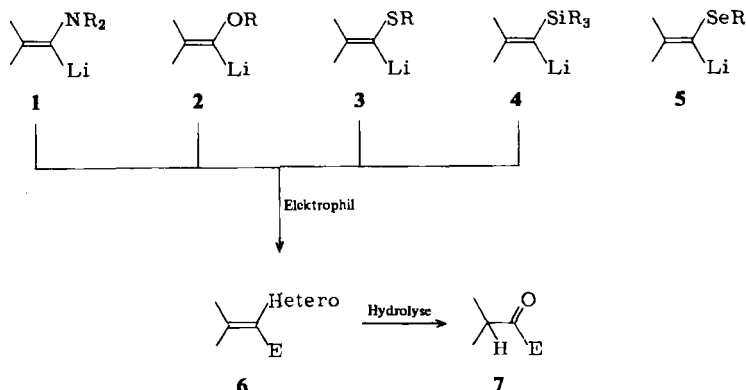
J. L. Isidor, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4819. — Kumulenylsulfid: siehe ^{3k)} u. ^{3l)} J. H. van Boom,

L. Brandsma und J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **85**, 580 (1966). — Allenylsilane: siehe ^{3m)}

und ³ⁿ⁾ Y. Leroux und R. Mantione, *J. Organomet. Chem.* **31**, 5 (1971). — ^{3o)} R. West und

G. A. Gromowicz, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1720 (1971).

⁴⁾ R. B. Bates, W. Beavers und J. R. Blacksberg, *Am. Chem. Soc. Meeting, Philadelphia*, April 1975, Abstract of papers.



In dieser Arbeit werden Erzeugung und Reaktionen von 3, 4 und 5 beschrieben.

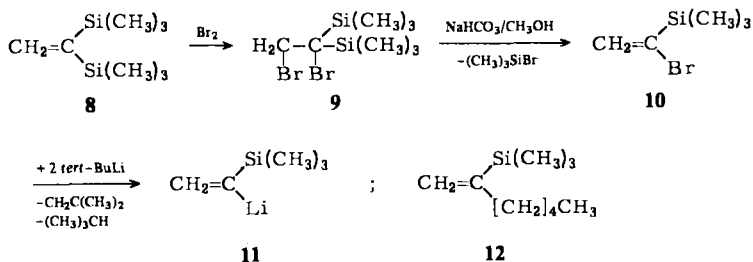
A. α -(Trimethylsilyl)vinyllithium (11)

Die nucleophile Addition von Alkylolithium an Vinylsilane ist schon lange bekannt und ausführlich beschrieben^{7a, 12}. Das Auftreten einer Vinyllithiumverbindung konnte dabei nur bei extremer sterischer Behinderung der Addition beobachtet werden^{7f}. Daher kommt der direkte H/Li-Austausch zur Erzeugung von 11 wohl nicht in Frage. Die nächst einfache Alternative ist der Br/Li-Austausch¹³. Das dazu benötigte α -(Trimethylsilyl)vinyllithium

- 5) ^{5a)} (Na statt Li) R. Paul und S. Tchelitcheff, C. R. Acad. Sci. **255**, 1226 (1952). — ^{5b)} U. Schöllkopf und P. Hänfle, Liebigs Ann. Chem. **763**, 208 (1972). — ^{5c)} J. E. Baldwin, G. A. Höfle und W. O. Lever jr., J. Am. Chem. Soc. **96**, 7125 (1974). — ^{5d)} J. Hartmann, M. Stähle und M. Schlosser, Synthesis **1974**, 888. — ^{5e)} (Cuprat) R. K. Boeckman jr., K. J. Bruza, J. E. Baldwin und O. W. Lever jr., J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 519. — ^{5f)} (Cuprat) C. G. Chavdarian und C. H. Heathcock, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3822 (1975).
- 6) ^{6a)} E. J. Corey und D. Seebach, J. Org. Chem. **31**, 4097 (1966). — ^{6b)} Unveröffentl. Versuche von E. J. Corey und B. W. Erickson, Harvard Univ. 1967. — ^{6c)} K. Oshima, K. Shimoi, H. Takahashi, H. Yamamoto und H. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2694 (1973). — ^{6d)} E. Schaumann und W. Walter, Chem. Ber. **107**, 3562 (1974). — ^{6e)} (Cuprat) H. Westmijze, J. Meijer und P. Vermeer, Tetrahedron Lett. **1975**, 2923.
- 7) ^{7a)} A. G. Brook, D. G. Andersson und J. M. Duff, Can. J. Chem. **48**, 561 (1970). — ^{7b)} A. G. Brook und J. M. Duff, ebenda **51**, 2024 (1973). — ^{7c)} T. H. Chan und W. Mychajlowskij, Tetrahedron Lett. **1974**, 171. — ^{7d)} **1974**, 3479. — ^{7e)} (Cuprat) R. K. Boeckman jr., und K. J. Bruza, ebenda **1974**, 3365. — ^{7f)} R. F. Cunico, J. Organomet. Chem. **60**, 219 (1973).
- 8) D. Seebach und M. Kolb, Chem. Ind. (London) **1974**, 687.
- 9) Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Bd. VII/2a, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973, und dort zit. Lit.
- 10) ^{10a)} A. J. Mura, G. Majetich, P. A. Grieco und T. Cohen, Tetrahedron Lett. **1975**, 4437, und dort zit. Lit. — ^{10b)} B.-Th. Gröbel und D. Seebach, Synthesis, in Vorbereitung, und dort zit. Lit.
- 11) ^{11a)} G. Stork und E. Colvin, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2080 (1971). — ^{11b)} G. Stork und M. E. Jung, ebenda **96**, 3682 (1974).
- 12) ^{12a)} L. F. Cason und H. G. Brooks, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4582 (1952). — ^{12b)} L. F. Cason und H. G. Brooks, J. Org. Chem. **19**, 1278 (1954). — ^{12c)} D. Seyferth, T. Wada und G. Raab, Tetrahedron Lett. **1960**, 20. — ^{12d)} J. E. Mulvaney und Z. G. Gardlund, J. Org. Chem. **30**, 917 (1965). — ^{12e)} M. R. Stober, K. W. Michael und J. L. Speier, ebenda **32**, 2740 (1967). — ^{12f)} B. Stipanovic und H. Pines, Chem. Commun. **1969**, 1361. — ^{12g)} T. H. Chan, E. Chang und E. Vinokur, Tetrahedron Lett. **1970**, 1137.
- 13) D. Seebach und H. Neumann, Chem. Ber. **107**, 847 (1974); D. Seebach und K.-H. Geiß, J. Organomet. Chem., Library 1, **1976**, S. 1–92, Elsevier, Amsterdam; und in diesen Arbeiten zit. Lit.

(10) läßt sich nach Literaturvorschriften über Silylierung von Vinylmagnesiumbromid¹⁴⁾, anschließende Bromaddition und regiospezifische HBr-Eliminierung^{7a, 15)} darstellen.

Eine wesentlich einfachere Methode stellt die Br₂-Addition an 1,1-Bis(trimethylsilyl)ethylen (8)¹⁶⁾ zu 9 und anschließende Eliminierung von (CH₃)₃SiBr¹⁷⁾ dar. Setzt man



10 bei -78°C in Tetrahydrofuran mit 2 mol *tert*-Butyllithium¹³⁾ um, so wird innerhalb kurzer Zeit 11 quantitativ erzeugt. Die so hergestellte Vinylolithium-Verbindung 11 kann bei Temperaturen bis Raumtemperatur mit Elektrophilen umgesetzt werden, da sie nach diesem Verfahren in Abwesenheit von Alkylbromid vorliegt¹³⁾, welches mit ihr reagieren könnte. Die Alkylierung von 11, die bisher noch nicht beschrieben ist und für einen möglichen Einsatz dieser Vinylolithium-Verbindung als Acylanionäquivalent von Bedeutung ist, wurde bei der Umsetzung mit *n*-Pentyljodid untersucht. Das Vinylsilan 12 läßt sich in 83proz. Ausb. isolieren (physikal. Daten s. Tab. 1; spektroskop. Daten und CH-Analyse s. Tab. 4).

Interessanter noch waren für uns die Umsetzungen mit Aldehyden und Ketonen. Unsere Hoffnung, daß dabei Allene in einer *Peterson-Olefinierung*¹⁶⁾ entstehen würden, erfüllte sich trotz intensiver Bemühungen nicht¹⁸⁾. Es werden jeweils die silylsubstituierten Allylalkohole 13 isoliert (Ausb. und physikal. Daten s. Tab. 1; spektroskop. Daten und CH-Analyse s. Tab. 4). Die durch Umsetzung von 11 mit Aldehyden darstellbaren Allylalkohole wie 13a haben eine besondere Bedeutung erlangt: die aus ihnen durch Oxidation darstellbaren α,β -ungesättigten Ketone erweisen sich als hervorragende *Michael*-Rezeptoren, z. B. in der *Robinson*-Anellierung, wo sie den entsprechenden unsilylierten Ketonen überlegen sind (irreversibler *Michael*-Additionsschritt); die Trimethylsilylgruppe wird unter den Reaktionsbedingungen oder bei der Aufarbeitung aus den Produkten abgespalten¹⁹⁾.

¹⁴⁾ S. D. Rosenberg, J. J. Walburn, T. D. Stankovich, A. E. Balint und H. E. Ramsden, J. Org. Chem. **22**, 1200 (1957).

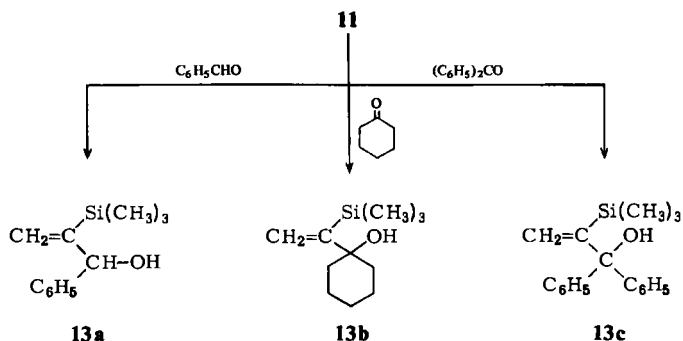
¹⁵⁾ V. F. Mironov und A. D. Petrov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk **1958**, 787 [C. A. **52**, 19909i (1958)].

¹⁶⁾ B.-Th. Gröbel und D. Seebach, Chem. Ber. **110**, 852 (1977), vorstehend.

¹⁷⁾ Die von G. Fritz und J. Grobe, Z. Anorg. Allg. Chem. **309**, 99 (1961), beschriebene direkte Spaltung der Si-C-Bindung in 8 konnte nicht nachvollzogen werden.

¹⁸⁾ T. H. Chan und W. Mychajlowskij konnten die Allenbildung erreichen, indem sie in den Allylalkoholen 13 OH gegen Cl substituierten und anschließend unter F⁻-Katalyse (CH₃)₃SiCl eliminierten: Tetrahedron Lett. **1974**, 171.

¹⁹⁾ G. Stork und B. Ganem, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6152 (1973); R. K. Boeckman jr., ebenda **95**, 6867 (1973); **96**, 6179 (1974); G. Stork und J. Sing, ebenda **96**, 6181 (1974).

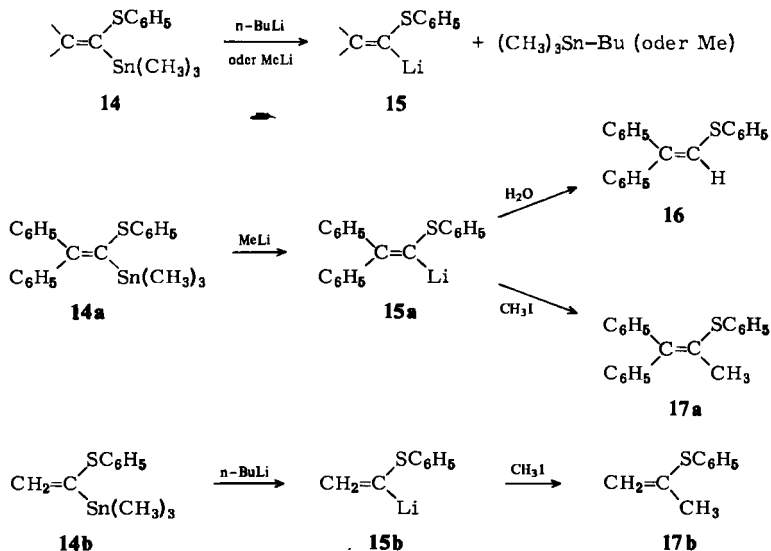
Tab. 1. Ausbeuten und physikalische Daten der Vinylsilane **12** und **13**

Vinylsilan	Ausb. [%]	Sdp. ^{a)} [°C/Torr]	n_D^{20}
12	83	70/13	1.4330
13a	64	120/0.35	1.5178
b	60	115/7	1.4797
c	69	120/0.3	1.5614

^{a)} Badtemp. bei Mikrodestillation.

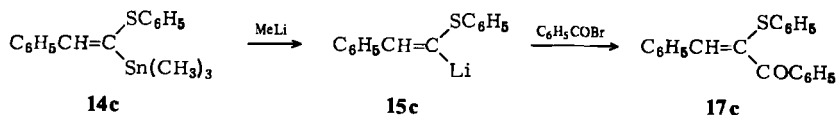
B. α -Lithiierte Phenylvinylsulfide

Frühere Versuche, Vinylsulfide zu metallieren, führten in der Regel zu einem hohen Anteil an Additionsprodukt^{6b, 20}. Erst vor kurzem gelang die Metallierung verschiedener



²⁰⁾ W. E. Parham und R. F. Motter, J. Am. Chem. Soc. **81**, 2146 (1959); W. E. Parham, M. A. Kalnins und D. R. Theissen, J. Org. Chem. **27**, 2698 (1962).

Vinylthioether unter reproduzierbaren Bedingungen^{6c)}. Wir schlagen hier als alternativen Zugang zu diesen Li-Verbindungen die Transmetallierung der entsprechenden α -Sn-substituierten Vinylsulfide¹⁶⁾ vor. Setzt man diese bei -78°C in THF-Lösung mit *n*-Butyllithium oder Methyllithium um, so bilden sich innerhalb weniger Minuten die α -(Phenylthio)vinyllithium-Verbindungen **15** – der Nachweis wurde durch Hydrolyse zum entsprechenden Vinylsulfid **16** erbracht.



Zur Alkylierung wurden **15a** und **15b** als Extreme unterschiedlicher sterischer Behinderung mit Methyljodid zu **17a** bzw. **17b** umgesetzt (s. Tab. 2 und 4). Eine Acylierung wurde durch Umsetzung von **15c** mit Benzoylbromid zum Keton **17c** erreicht (s. Tab. 2 und 4).

Tab. 2. Ausbeuten und physikalische Daten der Vinylsulfide **16** und **17**

Vinylsulfid	Ausb. [%]	Schmp. [$^\circ\text{C}$] bzw. Sdp. [$^\circ\text{C}/\text{Torr}$]	n_D^{20}
16	63	70–70.8 ^{a)}	–
17a	92	160/0.001	–
b	78	47/0.8 ^{b)}	1.5658 ^{b)}
c	52	74.8–75.6	–

^{a)} Lit.²¹⁾ Schmp. 71.5–73 $^\circ\text{C}$.

^{b)} Lit.²²⁾ Sdp. 68–69 $^\circ\text{C}/6$ Torr; n_D^{20} 1.5690.

Wir sind der Überzeugung, daß metallierte Vinylsulfide als Carbonylanionäquivalente ihre besondere Bedeutung nicht in der reversiblen Umpolung der Carbonylfunktion haben⁸⁾, sondern in der in Schema 1 gezeigten Reaktionsfolge: Darstellung durch Carbonylolefinierung aus Aldehyd oder Keton, Erzeugung von **15**, Umsetzung mit Elektrophilen zu **16** und **17** und Hydrolyse zur freien Carbonylverbindung. Wir haben geprüft, ob die einzelnen Schritte successive ohne Reinigung der Zwischenprodukte **14** und **17** durchgeführt werden können.

Tab. 3. Ausbeuten und physikalische Daten der Ketone **18**

Keton	Ausb. [%]	Schmp. [$^\circ\text{C}$] bzw. Sdp. [$^\circ\text{C}/\text{Torr}$]
18a	17a \rightarrow 18a : 75	57 ^{a)}
b	14 \rightarrow 18b : 52 ^{b)}	127/760
c	Hexanal \rightarrow 18c : 59	170/760 ^{c)}

^{a)} Lit.²³⁾ Schmp. 60 $^\circ\text{C}$.

^{b)} Als DNP-Derivat [Schmp. 104.4–105.2 $^\circ\text{C}$ (Lit.²³⁾ 106 $^\circ\text{C}$)] bestimmt.

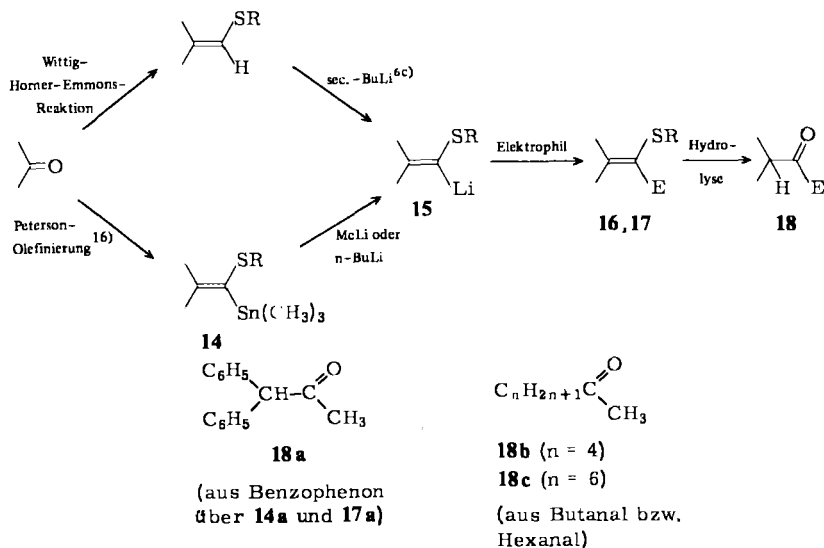
^{c)} Lit.²³⁾ 173 $^\circ\text{C}/760$ Torr; n_D^{20} 1.4140 (Lit.²³⁾ 1.4151).

¹¹⁾ H. Reimlinger, Chem. Ind. (London) 1966, 1682.

²²⁾ N. K. Kul'bovskaya, E. P. Gracheva und M. F. Shostakovskii, Zh. Obshch. Khim. 30, 81 (1960) [C. A. 54, 20949g (1960)].

²³⁾ Handbook of Tables for Organic Compound Identification, 3. Aufl., Chemical Rubber Co., Cleveland 1967.

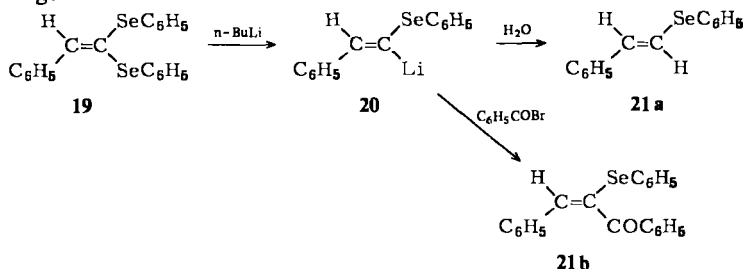
Schema 1. Homologisierung (reduktive nucleophile Acylierung) von Carbonylverbindungen über Vinylthioether



Bei **18a** wurde jedes Zwischenprodukt (**14a** und **17a**) isoliert und gereinigt, bei **18b** wurde nur das entsprechende stannylierte Vinylsulfid **14** gereinigt und bei **18c** wurde die gesamte Reaktionsfolge ohne Reinigung von Zwischenprodukten durchgeführt (s. Tab. 3).

C. α -(Phenylseleno)vinyl lithium 20

Selensubstituierte Vinyl lithium-Verbindungen sind bisher noch nicht beschrieben worden. Mit dem durch Peterson-Olefinierung einfach zugänglichen 2-Phenyl-1,1-bis(phenylseleno)ethylen (**19**)¹⁶⁾ hatten wir ein Se-Olefin zur Verfügung, an dem wir prüfen konnten, ob der an sp^3 -C-Atomen bei Anionstabilisierung in der entstehenden Li-Verbindung einfach durchführbare Se/Li-Austausch²⁴⁾ auch auf selensubstituierte Olefine übertragbar ist.



²⁴⁾ D. Seebach und N. Peleties, *Angew. Chem.* **81**, 465 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 450 (1969); D. Seebach und N. Peleties, *Chem. Ber.* **105**, 54 (1972); D. Seebach und A. K. Beck, *Angew. Chem.* **86**, 859 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 806 (1974); W. Dumont und A. Krief, *Angew. Chem.* **87**, 347 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 350 (1975); A. Anciaux, A. Eman, W. Dumont, D. van Ende und A. Krief, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1613; A. Anciaux, A. Eman, W. Dumont und A. Krief, ebenda **1975**, 1617; J. N. Denis, W. Dumont und A. Krief, ebenda **1976**, 453; D. van Ende und A. Krief, ebenda **1976**, 457; W. Dumont und A. Krief, *Angew. Chem.* **88**, 184 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 161 (1976).

Setzt man **19** bei -78°C in Tetrahydrofuranlösung mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium um und hydrolysiert nach einer Stunde, so erhält man das *trans*-(Phenylseleno)styrol **21a** – d. h. der Se/Li-Austausch erfolgt stereoselektiv. Das Abfangen von **20** gelingt auch mit Benzoylbromid (\rightarrow **21b**). Das so erhaltene α,β -ungesättigte α -(Phenylseleno)keton sollte wie die entsprechenden α -R₃Si-Ketone¹⁹⁾ ein guter Acceptor in *Michael*-Additionen sein.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Se 158/10) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung. Für die Durchführung einiger Versuche danken wir den Herren *A. K. Beck* und *N. Meyer*. Frau *E. Sauerwein*, Frau *B. Reinshagen*, Herrn *W. Kreiling* und Herrn *A. Schönke* danken wir für die Aufnahme von Spektren und Ausführung der Elementaranalysen. Für die Gewährung eines Stipendiums dankt B.-Th. Gröbel der *Studienstiftung des Deutschen Volkes*.

Experimenteller Teil

Über die Techniken zum Arbeiten mit lithiumorganischen Reagenzien und die Geräte s. Lit.²⁵⁾

1. Allgemeine Aufarbeitungsvorschrift (AAV)

Es wurde genau wie in der AAV der vorstehenden Arbeit verfahren¹⁶⁾.

2. Vinylsilane

1-Brom-1-(trimethylsilyl)ethylen (**10**): 3.6 g (21 mmol) **8**¹⁶⁾ werden in 30 ml CCl₄ gelöst und bei -10°C tropfenweise mit einer Lösung von 3.5 g Brom (15% Überschuß) in 5 ml CCl₄ versetzt. Die Zutropfgeschwindigkeit wird so eingestellt, daß die Temp. -5°C nicht übersteigt. Nach beendigter Zugabe wird das CCl₄ im Rotavapor abgezogen. Der zurückbleibende weiße, ölige Feststoff wird mit ca. 5 g NaHCO₃ versetzt und anschließend in 30 ml CH₃OH gelöst. Das Reaktionsgemisch wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. (Aufarbeitung s. AAV). Das Pentan wird abdestilliert und das Rohprodukt fraktioniert. Ausb. an **10**: 2.12 g (57%); Sdp. $50^\circ\text{C}/40$ Torr (Lit.¹⁷⁾ $48^\circ\text{C}/41$ Torr); n_D^{20} 1.4583 (Lit.¹⁷⁾ 1.4580).

¹H-NMR: $\delta = 0.20$ [s, 9H, (CH₃)₃Si], 5.92 (d, 1H, olef. H *cis* zu Silyl, $J \approx 1.5$ Hz), 6.00 ppm (d, 1H, olef. H *trans* zu Silyl, $J \approx 1.5$ Hz).

1-Lithio-1-(trimethylsilyl)ethylen (**11**): 1.78 g (10 mmol) **10** werden in 20 ml THF gelöst, auf -78°C abgekühlt und mit 12.5 ml einer 1.6 *N* *tert*-BuLi-Lösung (20 mmol) versetzt. An der Eintropfstelle färbt sich die Lösung orangegelb. Die Farbe verschwindet jedoch sofort fast vollständig. Nach beendigter Zugabe ist die Lösung gelb. Nach 2 h bei -78°C liegt **11** quantitativ vor.

Darstellungsbeispiele für die Vinylsilane **12** und **13**

2-Trimethylsilyl-1-hepten (**12**): Zu einer Lösung von 9.8 mmol **11** läßt man bei -78°C 2.0 g *n*-Pentyljodid (5% Überschuß) tropfen. Nach ca. $\frac{1}{2}$ der Zugabemenge entfärbt sich die Reaktionslösung, und ein weißer Niederschlag fällt aus. Nach 1 h wird aufgearbeitet (s. AAV). Ausb. an **12**: 1.38 g (83%). (Physikal. Daten s. Tab. 1; spektroskop. Daten s. Tab. 4.)

1-Phenyl-2-trimethylsilyl-2-propen-1-ol (**13a**): Man läßt bei -78°C 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd zu 9.3 mmol **11** tropfen. Die sofort eintretende Reaktion ist exotherm, und die Farbe von **11** verschwindet. Nach 2 h wird aufgearbeitet (s. AAV). Das Pentan wird im Rotavapor abgezogen und das Rohprodukt destilliert. Ausb. 1.22 g (64%). (Physikal. Daten s. Tab. 1; spektroskop. Daten und CH-Analyse s. Tab. 4.)

Die Darstellung von **13b** und **13c** erfolgt entsprechend.

²⁵⁾ D. Seebach und D. Enders, Chem. Ber. **108**, 1293 (1975).

3. Vinylsulfide

Darstellungsbeispiele für die Vinylsulfide 16 und 17, hergestellt aus stannylierten Vinylsulfiden 14

1,1-Diphenyl-2-(phenylthio)ethylen (16): Zu einer Lösung von 0.21 g (0.46 mmol) **14a**¹⁶⁾ in 5 ml THF läßt man bei -78°C 0.5 ml einer 1.58 N MeLi-Lösung tropfen. Bei der Zugabe färbt sich die Lösung intensiv gelb, und ein weißer Niederschlag fällt aus. Nach 10 min spritzt man 1 ml Essigsäure zu; dabei löst sich der Niederschlag auf, und die Farbe verschwindet. Nach 30 min wird aufgearbeitet (s. AAV). Beim Abziehen des Pentans bleibt ein weißer Feststoff zurück, der aus Pentan umkristallisiert wird. Ausb. an **16**: 84 mg (63%). (Physikal. Daten s. Tab. 2; spektroskop. Daten und CH-Analyse s. Tab. 4.)

2-Phenylthio-1-propen (17b): Zu einer Lösung von 1.27 g (4.25 mmol) **14b**¹⁶⁾ läßt man bei -78°C 2.8 ml einer 1.6 N n-BuLi-Lösung tropfen. Die sofort eintretende Reaktion ist stark exotherm. Nach 10 min gibt man 0.85 g (ca. 6 mmol) Methyljodid zu. Kurz nach der Zugabe beginnt LiI auszufallen. Nach 30 min entfernt man das Kühlbad, und nach weiteren 30 min wird aufgearbeitet (s. AAV). Das Pentan wird abdestilliert und das Rohprodukt fraktioniert. Ausb. an **17b**: 0.49 g (78%). (Spektroskop. Daten s. Tab. 4.)

Die Darstellung von **17a** erfolgt entsprechend.

ω -Benzyliden- ω -(phenylthio)acetophenon (17c): Zu einer Lösung von 3.75 g (10 mmol) **14c**¹⁶⁾ in 20 ml THF läßt man bei -78°C 6.3 ml einer 1.6 N MeLi-Lösung tropfen. Nach 15 min gibt man tropfenweise 2.78 g (15 mmol) Benzoylbromid zu der orangebraunen Anionen-Lösung. Nach 1 h entfernt man das Kühlbad und arbeitet nach 12 h auf (s. AAV). Das Rohprodukt ist ein braunes Öl. Es wird säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , Pentan/Ether). Nimmt man das nun gelbe Öl in Ligroin auf und kühlt ab, so erhält man **17c** als blaßgelbe Kristalle. Ausb. 1.63 g (52%). (Physikal. Daten s. Tab. 2; spektroskop. Daten s. Tab. 4.)

Darstellungsbeispiel für die Ketone 18

α,α -Diphenylacetone (18a): 0.88 g (2.9 mmol) **17a** werden tropfenweise zu einer Lösung von 5.0 g frisch dest. Titan-tetrachlorid in 40 ml Essigsäure gegeben²⁶⁾. Bei der Zugabe entsteht eine gelbbraune Färbung. Nach 1.5 h werden 3 ml Wasser zugespritzt. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemp. wird mit ca. 200 ml Wasser hydrolysiert. Die wäßr. Lösung wird 2 mal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten Methylenchloridphasen werden 3 mal mit je ca. 200 ml Wasser und 1 mal mit 200 ml einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über K_2CO_3 wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Zurück bleibt **18a** als gelblicher Feststoff, der aus Pentan umkristallisiert werden kann. Ausb. 0.46 g (75%). (Physikal. Daten s. Tab. 3.)

IR (Film): 3080, 3060, 3030, 3000, 1710, 1600, 1580, 1495, 1450, 1150, 1080, 1030, 750, 730, 700, 575 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.13$ (s, 3 H, CH_3), 4.98 (s, 1 H, CH), 7.18 ppm (s, 10H, arom. H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ (210.3) Ber. C 85.68 H 6.71 Gef. C 85.64 H 6.66

Zur Darstellung von **18b** und **18c** siehe zusätzlich entsprechende Herstellungsvorschriften für **14** und **17**¹⁶⁾.

4. Vinylselenide

trans- β -(Phenylseleno)styrol (21a): Zu einer Lösung von 6.21 g (15 mmol) **19** in 50 ml THF läßt man bei -78°C 10 ml einer 1.63 N n-BuLi-Lösung tropfen, wobei sich die Farbe der Lösung von gelb nach gelbgrün verändert. Nach 1 h wird ein Gemisch aus 3 ml Wasser und 5 ml THF zugespritzt. Man läßt die Reaktionslösung innerhalb von 12 h aufwärmen und arbeitet auf (s. AAV). Das Rohprodukt wird zunächst chromatographisch (SiO_2 , Pentan) und anschließend nochmals

²⁶⁾ T. Mukaijama, S. Kamino, S. Kobayashi und H. Takei, Bull. Soc. Chem. Jpn. 1972, 3723; s. auch Lit.¹³⁾.

Tab. 4. Elementaranalysen und $^1\text{H-NMR}$ - und IR-spektroskopische Daten der Olefine 12, 13, 16, 17 und 21

Verbindung	Summenformel (Mol.-Masse) Elementaranalyse	NMR-Spektrum (in CCl_4); δ -Werte in ppm	IR-Spektrum ^{a)} Hauptbanden in cm^{-1}
12 2-Trimethylsilyl-1-hepten	^{b)}	0.05 [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 0.93 (t, 3H, CH_3 , $J = 7\text{ Hz}$), 1.34 (m, 6H, CH_2), 2.15 (t, 2H, allyl. CH_2 , $J = 7\text{ Hz}$), 5.38 (d, 1H, olef. H <i>cis</i> zu Silyl, $J = 3\text{ Hz}$), 5.60 (m, 1H, olef. H <i>trans</i> zu Silyl)	3040, 2950, 1600, 1460, 1400, 1375, 1250, 920, 835, 755, 685
13a 1-Phenyl-2-trimethylsilyl-2-propen-1-ol	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OSi}$ (206.4) Ber. C 69.85 H 8.79 Gef. C 69.20 H 8.66	0.08 [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 2.18 (br. s, 1H, OH), 5.12 (br. s, 1H, benzyli. H), 5.40 (m, 1H, olef. H <i>cis</i> zu Silyl), 5.68 (m, 1H, olef. H <i>trans</i> zu Silyl), 7.13 (br. s, 5H, arom. H)	3500 – 3300, 3080, 3060, 3020, 2950, 2890, 1490, 1450, 1400, 1245, 1015, 935, 835, 760, 700
13b 1-[1-(Trimethylsilyl)vinyl]-1-cyclohexanol	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{OSi}$ (198.4) Ber. C 66.60 H 11.18 Gef. C 66.52 H 10.97	0.12 [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 1.23 (s, 1H, OH), 1.57 (br. s, 10H, Cyclohexyl), 5.29 (d, 1H, olef. H <i>cis</i> zu Silyl, $J = 2\text{ Hz}$), 5.56 (d, 1H, olef. H <i>trans</i> zu Silyl, $J = 2\text{ Hz}$)	3600 – 3400, 3060, 2940, 2860, 1445, 1245, 1145, 965, 930, 905, 855, 835, 760, 685
13c 1,1-Diphenyl-2-(trimethylsilyl)-2-propen-1-ol	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{OSi}$ (282.5) Ber. C 76.54 H 7.85 Gef. C 77.08 H 7.77	0.00 [s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$], 2.33 (s, 1H, OH), 5.03 (d, 1H, olef. H <i>cis</i> zu Silyl, $J = 2\text{ Hz}$), 5.53 (d, 1H, olef. H <i>trans</i> zu Silyl, $J = 2\text{ Hz}$), 7.09 (br. s, 10H, arom. H)	3620 – 3480, 3080, 3060, 3030, 2960, 2900, 1655, 1600, 1490, 1445, 1320, 1280, 1255, 1245, 1020, 940, 930, 900, 855, 840, 760, 725, 700, 610
16 1,1-Diphenyl-2-(phenylthio)ethylen	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{S}$ (288.4) Ber. C 83.29 H 5.59 Gef. C 83.31 H 5.65	6.75 (s, 1H, olef. H), 7.10 – 7.40 (m, 15H, arom. H)	3070, 3060, 3020, 1595, 1580, 1555, 1490, 1480, 1440, 1335, 1085, 1070, 1020, 1000, 940, 900, 815, 770, 750, 740, 720, 690, 620

Tab. 4 (Fortsetzung)

Verbindung	Summenformel (Mol.-Masse) Elementaranalyse	NMR-Spektrum (in CCl ₄); δ-Werte in ppm	IR-Spektrum ^{a)} Hauptbanden in cm ⁻¹
17a 1,1-Diphenyl-2-phenylthio-1-propen	C ₂₁ H ₁₈ S (302.4) Ber. C 83.40 H 6.00 Gef. C 82.96 H 6.17	1.99 (s, 3H, CH ₃), 7.22 (m, 15H, arom. H)	3070, 3050, 3020, 2950, 2920, 2850, 1595, 1580, 1490, 1470, 1440, 1370, 1115, 1070, 1025, 1005, 785, 740, 695, 660, 610, 505
17b 2-Phenylthio-1-propen	e)	1.97 (d, 3H, CH ₃ , J = 1.5 Hz), 4.83 (s, 1H, olef. H), 5.05 (q, 1H, olef. H, J = 1.5 Hz), 7.30 (m, 5H, arom. H)	3070, 3060, 2960, 2925, 2870, 2860, 1610, 1580, 1475, 1465, 1440, 1375, 1250, 1025, 900, 855, 750, 705, 690
17c ω-Benzyliden-ω-(phenylthio)acetophenon	C ₂₁ H ₁₆ OS (316.4) Ber. C 79.71 H 5.09 Gef. C 79.74 H 4.97	7.0–7.8 (m, arom. H und olef. H)	3080, 3020, 1660, 1595, 1580, 1490, 1480, 1445, 1435, 1350, 1310, 1220, 1170, 1035, 1020, 1000, 930, 750, 720, 690, 530
21a β-(Phenylseleno)styrol	C ₁₄ H ₁₂ Se (259.2) Ber. C 64.87 H 4.67 Gef. C 64.75 H 4.75	6.9 (q, 2H, AB-System, olef. H), 7.0–7.25 (m, 10H, arom. H)	3050, 1600, 1570, 1490, 1470, 1380, 1220, 1060, 1020, 1000, 950, 730, 690
21b ω-Benzyliden-ω-(phenylseleno)acetophenon	C ₂₁ H ₁₆ OSe (363.3) Ber. C 69.42 H 4.43 Gef. C 69.60 H 4.34	6.8–7.8 (m, arom. H)	3080, 3060, 3020, 1650, 1605, 1595, 1580, 1485, 1475, 1445, 1435, 1370, 1315, 1305, 1220, 1175, 1065, 1035, 1020, 1000, 920, 890, 750, 690, 530, 500, 470

a) In Substanz.

b) Physikalische und spektroskopische Daten sind mit denen einer unabhängig dargestellten Probe identisch (CH-Analyse s. dort²⁷⁾).c) Die physikalischen Daten entsprechen Literaturwerten²²⁾ (s. Tab. 2).

destillativ gereinigt. Ausb. an **21a**: 2.52 g (61%); Sdp. 153–155°C/0.6 Torr. (Spektroskop. Daten und CH-Analyse s. Tab. 4.)

ω -Benzyliden- ω -(phenylseleno)acetophenon (21b): Zu einer Lösung von 2.07 g (5 mmol) **19** in 15 ml THF läßt man bei -78°C 3.5 ml einer 1.62 N n-BuLi-Lösung tropfen. Nach 1 h wird die braune Anionen-Lösung tropfenweise zu einer bei -78°C gerührten Lösung von 2.78 g (15 mmol) Benzoylbromid in 10 ml THF gegeben. Nach 1 h wird das Kühlbad entfernt und nach einer weiteren Stunde aufgearbeitet (s. AAV). Nimmt man das nach chromatographischer Reinigung (SiO_2 , Pentan/Ether) erhaltene gelbe Öl in Ligroin auf und kühlt ab, so erhält man **21b** in gelben Nadeln; Ausb. 1.0 g (55%). (Spektroskop. Daten und CH-Analyse s. Tab. 4.)

²⁷⁾ R. Bürstinghaus, B.-Th. Gröbel, M. Kolb und D. Seebach, Liebigs Ann. Chem. 1977, im Druck.

[246/76]