

1-Alkenyl- und 1-Cycloalkenylphosphonium-Salze durch Selenylierung von Phosphor-Yliden und anschließende Seleninsäure-Eliminierung

Ghassan Saleh¹⁾, Toru Minami*, Yoshiki Ohshiro und Toshio Agawa

Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering,
Osaka University, Yamadakami, Suita, 565 Osaka, Japan

Eingegangen am 23. März 1978

Alkylidenphosphorane (Phosphor-Ylide) können ein- bzw. zweifach, je nach der Zahl der α -H-Atome des Ausgangs-Phosphoniumsalzes, mit Phenylselenenylbromid selenyliert werden. Dabei entstehen [1-(Phenylseleno)alkyl]- bzw. [1,1-Bis(phenylseleno)alkyl]triphenylphosphonium-Salze **2a–e** bzw. **1**. Oxidative Eliminierung der Phenylseleno-Gruppe von **2** als Phenylseleninsäure liefert in hohen Ausbeuten 1-Alkenyltriphenylphosphonium-Salze **3a–e**. Hydrolyse der Cycloalkenylphosphonium-Salze **3c–e** ergibt (1-Cycloalken-1-yl)phosphanoxide **4c–e**. Diese können wiederum aus Cycloalkylphosphanoxiden durch Selenylierung und nachfolgende PhSeO₂H-Eliminierung hergestellt werden. Einige Eigenschaften und Reaktionen der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

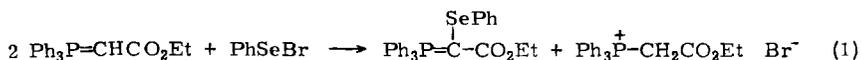
Synthesis of 1-Alkenyl- and 1-Cycloalkenylphosphonium Salts by Selenenylation of Phosphorus Ylides and Subsequent Seleninic Acid Elimination

Alkylidenphosphoranes (phosphorus ylides) can be mono- or diselenenylated with phenylselenenyl bromide, dependent on the number of α -H-atoms in the starting phosphonium salt. Accordingly [1-(phenylseleno)alkyl]- and [1,1-bis(phenylseleno)alkyl]phosphonium salts **2a–e** and **1**, resp., are obtained. Oxidative elimination of the phenylseleno residue in **2a–e** as phenylseleninic acid leads to 1-alkenylphosphonium salts **3a–e** in high yields. Hydrolysis of cycloalkenylphosphonium salts **3c–e** gives cycloalkenylphosphane oxides **4c–e**. These can also be prepared by selenenylation of the corresponding cycloalkylphosphane oxides and subsequent PhSeO₂H elimination. Some reactions and properties of the new compounds are examined.

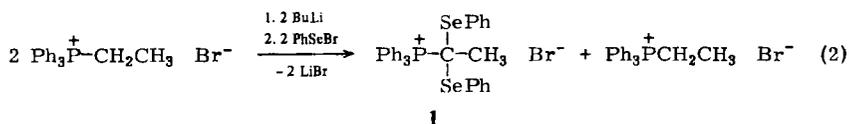
Vinyl- oder 1-Alkenylphosphonium-Salze haben in letzter Zeit mehrfach für die Synthese von Carbocyclen²⁾, Heterocyclen³⁾ und Alkylidenen⁴⁾ gedient. Eine breite Anwendung dieser Verbindungen scheidet jedoch daran, daß die Synthese von nach Wunsch substituierten Alkenyl-Gruppen meist langwierig^{5,6)} oder gar unbekannt ist. Für unsere laufenden Arbeiten zur Synthese von Heterocyclen und Naturstoffen⁷⁾ unter Verwendung von verschiedenen 1-Alkenylphosphonium-Salzen benötigten wir ein leistungsfähiges Verfahren zu ihrer Darstellung. Dies haben wir in der Selenylierung von Alkylidenphosphoranen (Yliden) mit Phenylselenenylbromid unter anschließender PhSeO₂H-Eliminierung gefunden.

Selenenylierung von Phosphor-Yliden

*Petraqnani und Campos*⁸⁾ berichteten 1964 über die Umsetzung von (Ethoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran mit Phenylselenenylbromid. Dabei isolierten sie gemäß (1) ein durch Umylidierung entstehendes, in α -Stellung selenyliertes neues Ylid.

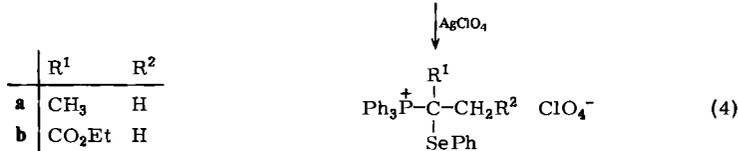
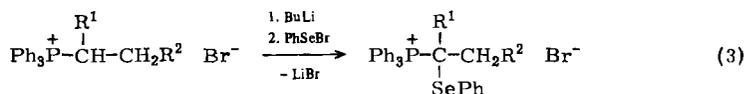


Eine weitere Selenenylierung des neuen Ylids wurde nicht diskutiert. Diese Reaktion haben wir erneut untersucht und fanden, daß allgemein Alkylidenphosphorane, hergestellt aus den entsprechenden Alkylphosphonium-Salzen und einer Base, leicht in THF oder Ether bei -76°C Phenylselenenylbromid anlagern. Sind zwei α -H-Atome im Alkylrest des Ausgangsphosphonium-Salzes vorhanden, so entsteht ein durch Umylidierung und weitere Selenenylierung doppelt selenyliertes Phosphonium-Salz. So isolierten wir bei der Umsetzung von Ethylidientriphenylphosphoran mit Phenylselenenylbromid das Salz [1,1-Bis(phenylseleno)ethyl]triphenylphosphoniumbromid (1) in 46.5proz. Ausbeute (bezogen auf das Ausgangsprodukt) bzw. 93proz. Ausbeute (bezogen auf Gl. 2).



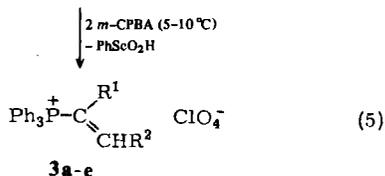
Ein monoselenyliertes Phosphonium-Salz wurde bei dieser Reaktion nicht gefaßt.

Enthält das Ausgangsphosphonium-Salz aber nur ein α -H-Atom, so entsteht in hoher Ausbeute monoselenyliertes Phosphonium-Salz gemäß (3). Die Überführung der zunächst nach Gl. (3) entstehenden Phosphoniumbromide in die Perchlorate hat ihren Grund erstens in der leichteren Reinigung der Salze, und zweitens ist der Anionenaustausch eine Voraussetzung für die oxidative Eliminierung der Phenylseleno-Gruppe.



	R ¹	R ²
a	CH ₃	H
b	CO ₂ Et	H
c	-[CH ₂] ₃ -	
d	-[CH ₂] ₄ -	
e	-[CH ₂] ₅ -	

2 a-e

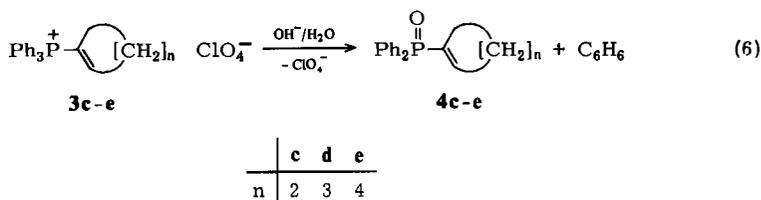


Darstellung von 1-Alkenylphosphonium-Salzen

Wie oben erwähnt, können die nach Gl. (3) erhaltenen Bromide nicht direkt oxidiert werden, da die Br-Ionen gleichzeitig zu freiem Brom oxidiert würden. Man überführt sie deswegen durch Umsetzung mit Silberperchlorat in die Perchlorate. Als Oxidationsmittel dient *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*-CPBA), die in doppelt-molarer Menge eingesetzt werden muß⁹⁾. *m*-CPBA wird in CHCl₃/Ether-Lösung bei 5–10°C zu dem in Chloroform gelösten **2** getropft. Unter diesen Bedingungen laufen die Oxidation des Selen und die Eliminierung der Phenylseleno-Gruppe als PhSeO₂H unter Bildung der 1-Alkenylphosphonium-Salze nahezu gleichzeitig ab.

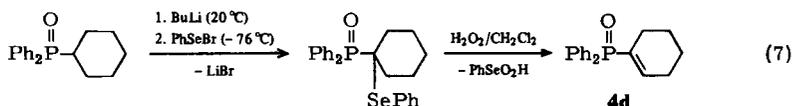
Reaktionen der Cycloalkenylphosphonium-Salze

Hydrolyse: Die Cycloalkenylphosphonium-Salze **3c–e** sind stabil gegenüber Wasser und verdünnten Alkalilösungen. In 30proz. alkoholischer Natronlauge aber hydrolysieren sie zu den 1-Alkenyldiphenylphosphanoxiden **4c–e**, die quantitativ isoliert werden können. Es wurde keine Entstehung von Ph₃P=O beobachtet, denn das Massenspektrum einer Probe, entnommen aus dem Rohprodukt, enthielt kein Signal bei *m/e* = 278.

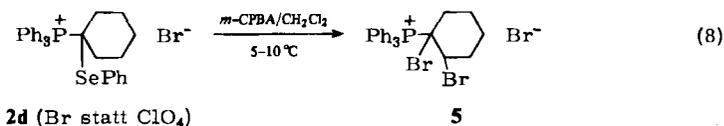


Daß bei dieser Hydrolyse kein Ph₃P=O entsteht, war auch zu erwarten, denn das Phenyl-Carbanion ist viel leichter absaltbar als das Cycloalkenyl-Carbanion¹⁰⁾.

Die 1-Cycloalkenylphosphanoxide können andererseits aus den gesättigten Alkylphosphanoxiden durch Selenenylierung in α -Stellung und nachfolgende PhSeO₂H-Eliminierung, analog Lit.¹¹⁾, in guter Ausbeute hergestellt werden. Diese Methode haben wir am Beispiel der Cyclohexenyl-Verbindung überprüft. Dabei erhielten wir (1-Cyclohexen-1-yl)diphenylphosphanoxid (**4d**) mit 85proz. Gesamtausbeute.



Bromierung: Eine Bromierung der Doppelbindung im 1-Cyclohexenylphosphonium-Salz **3d** mit Brom in Dichlormethan trat nicht ein. (1,2-Dibromcyclohexyl)triphenylphosphonium-bromid (**5**) wurde aber bei Umsetzung von (1-Phenylselenocyclohexyl)phosphonium-bromid (**2d**, Br statt ClO₄) mit *m*-CPBA in 28proz. Ausbeute (bezogen auf Gl. 8) erhalten. Die Entstehung von **5** ist dadurch zu erklären, daß unter diesen Bedingungen Bromid-Ionen zu freiem Brom oxidiert werden. Das so entstehende Brom addiert sich dann leicht an das gleichzeitig durch PhSeO₂H-Eliminierung gebildete Cyclohexenylphosphonium-bromid (**3d**, Br statt ClO₄).



(1-Cyclohexen-1-yl)diphenylphosphonoxid (**4d**) aber addiert in schwach exothermer Reaktion Brom. Dabei entsteht (1,2-Dibromcyclohexyl)diphenylphosphonoxid.

Diese Resultate stehen offensichtlich in Einklang mit der Erwartung, daß die Doppelbindung in den Phosphonium-Salzen gegenüber einem elektrophilen Angriff viel stärker desaktiviert als in den Phosphonoxiden.

Reaktionen mit Nucleophilen: Nucleophile Reagenzien wie Alkoholate, Mercaptide und Selenide setzen sich mit leichter Temperaturerhöhung mit den Cycloalkenylphosphonium-Salzen um. Dabei entstehen die bekannten dunkelroten Lösungen der Ylide, die durch β -Addition des Nucleophils an die Doppelbindung in **3** entstanden sein sollten. Diese Ylide konnten allerdings nicht mit Carbonyl-Komponenten zur Reaktion gebracht werden. Der Grund ist wohl in der starken sterischen Hinderung des Ylids zu suchen.

Andere Reaktionstypen, wie Diels-Alder-⁴⁾ und Phosphonioalkylierungs-¹²⁾ Reaktionen unter Verwendung von Cycloalkenylphosphonium-Salzen werden zur Zeit untersucht.

Wir danken der *Japan Society for Promotion of Science* für die teilweise finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und ein Forschungsstipendium an G. S.

Experimenteller Teil

Analytisches und Spektren: Elementaranalysen führte das „Microanalytical Laboratory“ der Universität durch. – IR-Spektren (KBr-Preßlinge): JASCO IR-1 Spektrometer. – ¹H-NMR (TMS interner Standard): JEOL JNM-PMX 60. – ³¹P-NMR (H₃PO₄ externer Standard): JEOL JNM-PS-100. – Massenspektren: Hitachi RMU-6E. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Yamato MP-21.

Materialien: Diphenyldiselenid bzw. Phenylselenenylbromid ¹³⁾, Ethyl-¹³⁾, Isopropyl-¹⁴⁾, Ethoxy-carbonylethyl-¹⁵⁾, Cyclopentyl-¹⁶⁾ und Cyclohexyl-¹⁷⁾triphenylphosphonium-bromid wurden nach Lit.-Vorschriften dargestellt. Cycloheptyltriphenylphosphonium-bromid erhielten wir nach Lit. ¹⁷⁾ in 65proz. Ausb., Schmp. 202–204°C. Butyllithium (1.56 M, Hexan-Lösung) und *m*-Chlorperbenzoesäure (80proz.) waren käuflich.

Alle Ylid-Versuche wurden mit feingepulverten, sorgfältig getrockneten Phosphonium-bromiden in trockenen Apparaturen und unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet.

Selenenylierung von Alkylidenphosphoranen

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 0.1 mol Alkyltriphenylphosphonium-bromid in 250 ml THF werden bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb von 20 min 70.4 ml (7.04 g, 0.11 mol) Butyllithium getropft. Danach rührt man 1 h bei dieser Temp. und kühlt dann auf –76°C ab. Dazu werden innerhalb von 1 h 0.11 mol Phenylselenenylbromid, hergestellt aus 17.2 g Diphenyldiselenid und 8.8 g Brom in 150 ml THF, getropft. Man nimmt die Kühlung weg und rührt 3 h bei Raumtemp. weiter. Es wird abfiltriert, nachgewaschen und der Rückstand getrocknet. Dieser kann durch Umkristallisieren gereinigt oder auch gleich in das Perchlorat übergeführt werden.

Überführung in das ClO₄-Salz: Man löst das Selenid in CHCl₃, filtriert von einer schwachen Trübung ab, gibt eine, auf das Monoselenid bezogen, äquimolare Menge festes Silberperchlorat zu, rührt 4 h, filtriert von AgBr ab und isoliert das Perchlorat durch Zugabe von Ether oder Abziehen des Lösungsmittels.

[1,1-Bis(phenylseleno)ethyl]triphenylphosphonium-perchlorat (**1**, ClO₄ statt Br): Gesamtausb. 93% (bezogen auf Gl. 2) bzw. 46.5% (bezogen auf das eingesetzte Ethylphosphonium-Salz). Schmp. 134–135°C (Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.9 (d, J = 17 Hz, 3H, CH₃), 7.3 (s, 10H, PhSe), 7.6–8.3 (m, 15H, PhP).

C₃₂H₂₈ClO₄PSe₂ (700.9) Ber. C 54.83 H 4.03 Gef. C 54.55 H 4.07

[1-Methyl-1-(phenylseleno)ethyl]triphenylphosphonium-perchlorat (**2a**): Gesamtausb. 88%, Schmp. 153–154°C (Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.1 [d, J = 18 Hz, 6H, C(CH₃)₂], 7.4 (s, 5H, PhSe), 7.7–8.2 (m, 15H, PhP).

C₂₇H₂₆ClO₄PSe (495.9) Ber. C 58.02 H 4.68 Gef. C 57.67 H 4.92

[1-Ethoxycarbonyl-1-(phenylseleno)ethyl]triphenylphosphonium-perchlorat (**2b**): In diesem Fall wurde [1-(Ethoxycarbonyl)ethyliden]triphenylphosphoran¹⁵⁾ als Ether-Suspension mit Phenylselenenylbromid (in THF) umgesetzt. Gesamtausb. 85%, Schmp. 101–102°C (Ethanol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9 (t, J = 7 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.5 (d, J = 18 Hz, 3H, CCH₃), 4.17 (q, J = 7 Hz, OCH₂), 7.4 (s, 5H, PhSe), 7.7–8.2 (m, 15H, PhP).

C₂₉H₂₈ClO₆PSe (617.9) Ber. C 56.37 H 4.56 Gef. C 56.11 H 4.53

Triphenyl[1-(phenylseleno)cyclopentyl]phosphonium-perchlorat (**2c**): Das Bromid wurde analysiert: Schmp. 191–192°C (CHCl₃/Ether). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.2–3.1 (m, 8H, Cyclopentyl-H), 7.0–7.5 (m, 5H, PhSe), 7.5–8.3 (m, 15H, PhP).

C₂₉H₂₈BrPSe (566.4) Ber. C 61.50 H 4.98 Gef. C 60.96 H 4.94

Perchlorat: Schmp. 207–208°C (CHCl₃/Ether).
Gesamtausb. 90% (94% Bromid, 96% Perchlorat).

Triphenyl[1-(phenylseleno)cyclohexyl]phosphonium-perchlorat (**2d**): Das Bromid wurde analysiert: Schmp. 170–172°C (CHCl₃/Ether). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.6–2.9 (m, 10H, Cyclohexyl-H), 6.87–7.47 (m, 5H, PhSe), 7.6–8.3 (m, 15H, PhP).

C₂₉H₂₈BrPSe (566.4) Ber. C 61.68 H 5.35 Gef. C 62.08 H 5.21

Perchlorat: Schmp. 180°C (CHCl₃/Ether).
Gesamtausb. 89% (94% Bromid, 95% Perchlorat).

Triphenyl[1-(phenylseleno)cycloheptyl]phosphonium-perchlorat (**2e**): Gesamtausb. 91%, Schmp. 149–150°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.3–3.1 (m, 12H, Cycloheptyl-H), 6.9–7.6 (m, 5H, PhSe), 7.7–8.2 (m, 15H, PhP).

C₃₁H₃₂ClO₄PSe (613.9) Ber. C 60.64 H 5.48 Gef. C 61.74 H 5.48

Dieses Produkt blieb nach mehreren Umkristallisationen mit Ausgangsprodukt verunreinigt. Da das daraus erhaltene Alkenyl-Produkt rein anfiel, haben wir uns mit den angegebenen Analysenwerten begnügt.

Darstellung von 1-Alkenylphosphonium-Salzen

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 0.1 mol [(Phenylseleno)alkyl]phosphonium-perchlorat in 200 ml trockenem Chloroform oder Dichlormethan wird bei Eiskühlung eine Lösung von 43 g (0.2 mol) *m*-Chlorperbenzoesäure (80proz.) in 200 ml Ether/Chloroform oder Dichlormethan (1:1) so getropft, daß die Innentemp. zwischen 5 und 10°C bleibt. Danach rührt

man 1 h bei Raumtemp. und 30 min bei 40°C. Die Salze können dann durch Zusatz einer ausreichenden Menge Ether ausgefällt werden.

(1-Methylethenyl)triphenylphosphonium-perchlorat (3a): Quantitative Ausb., Schmp. 158 bis 160°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.3 (d, J = 14 Hz, CH₃), 6.1 (d, J = 22 Hz, PC=CH-cis), 6.9 (d, J = 48 Hz, PC=CH-trans), 7.6–8.1 (m, 15 H, PhP). — ³¹P-NMR ([D₆]DMSO): δ = –26.8. — IR (KBr): 1600 (C=C), 1580, 1480, 1410, 1100 (ClO₄) und 990 cm⁻¹. — Diese spektroskopischen Daten stehen in völliger Übereinstimmung mit den Lit.-Daten⁵⁾.

[1-(Ethoxycarbonyl)ethenyl]triphenylphosphonium-perchlorat (3b): Ausb. 82%, Schmp. 110 bis 111°C. — IR (KBr): 1760 und 1730 (C=O-Vinyl und Ausgangs-Phosphonium-Salz), 1610 (C=C), 1580, 1480, 1460, 1440, 1370, 1310, 1240, 1100 (ClO₄) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0 (t, J = 7 Hz, CH₃), 4.2 (q, J = 7 Hz, CH₂), 7.3–8.0 (m, PhP + Olefin-H).

Von dieser Verbindung konnte keine passende Analyse erhalten werden, da sie mit Ausgangsprodukt verunreinigt blieb.

(1-Cyclopenten-1-yl)triphenylphosphonium-perchlorat (3c): Ausb. 96%, Schmp. 278–280°C. — IR (KBr): 1590 (C=C) cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.25 (q, J = 7 Hz, 2H, 4-H), 2.4–3.1 (m, 4H, 3-H, 5-H), 7.1 (d, J = 11 Hz, C=CH), 7.6–8.3 (m, 15 H, PhP). — ³¹P-NMR ([D₆]DMSO): δ = –24.

C₂₃H₂₂ClO₄P (428.8) Ber. C 64.42 H 5.17 Cl 8.26 Gef. C 64.26 H 5.22 Cl 8.37

(1-Cyclohexen-1-yl)triphenylphosphonium-perchlorat (3d): Ausb. 93%, Schmp. 289–290°C. — IR (KBr): 1610 (C=C) cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.7–2.8 (m, 8H, Cyclohexyl-H), 6.83 (d, J = 24 Hz, C=CH)¹⁸⁾, 7.5–8.0 (m, 15 H, PhP). — ³¹P-NMR ([D₆]DMSO): δ = –22.7.

C₂₄H₂₄ClO₄P (442.9) Ber. C 65.08 H 6.07 Cl 8.02 Gef. C 64.78 H 5.58 Cl 8.04

(1-Cyclohepten-1-yl)triphenylphosphonium-perchlorat (3e): Ausb. 91%, Schmp. 216–218°C. — IR (KBr): 1620 (C=C) cm⁻¹. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.3–2.9 (m, 10H, Cycloheptyl-H), 6.9 (dt, J_{PH} = 25, J_{HH} = 6 Hz, C=CH), 7.4–8.2 (m, 15 H, PhP). — ³¹P-NMR ([D₆]DMSO): δ = –34.3.

C₂₅H₂₆ClO₄P (456.9) Ber. C 65.71 H 5.73 Cl 7.76 Gef. C 65.41 H 5.74 Cl 8.07

Hydrolyse von 1-Cycloalkenylphosphonium-Salzen

Allgemeine Vorschrift: 5.0 g 1-Cycloalkenylphosphonium-perchlorat 3c–e in 20 ml Ethanol wurden mit einer Lösung von 20 g NaOH in 40 ml Wasser versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wurde mehrfach mit Benzol extrahiert, und die vereinigten organischen Extrakte wurden mit 1 N H₂SO₄, verd. wäbr. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Danach wurde das Lösungsmittel abgezogen, dabei wurden die (1-Cycloalken-1-yl)diphenylphosphanoxide 4c–e als farblose Kristalle isoliert. Ausb. quantitativ.

(1-Cyclopenten-1-yl)diphenylphosphanoxid (4c): Schmp. 93–94°C. — IR (KBr): 1600 (C=C), 1590, 1480, 1420, 1180 (P=O) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.05 (q, J = 7 Hz, 2H, 4-H), 2.3–2.9 (m, 4H, 3-H, 5-H), 6.49 (d, J = 11 Hz, C=CH), 7.4–8.0 (m, 10H, PhP). — MS (70 eV): m/e = 268 (100, M⁺), 267 (76), 240 (28), 201 (52), 183 (28).

C₁₇H₁₇OP (268.3) Ber. C 76.10 H 6.38 Gef. C 76.01 H 6.34

(1-Cyclohexen-1-yl)diphenylphosphanoxid (4d): Schmp. 118–120°C. — IR (KBr): 1620 (C=C), 1580, 1480, 1430, 1180 (P=O) cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.2–2.5 (m, 8H, Cyclohexyl-H), 6.45 (d, J = 20 Hz, C=CH), 7.4–8.07 (m, 10H, PhP). — MS (70 eV): m/e = 282 (100, M⁺), 281 (100), 202 (43), 201 (39).

C₁₈H₁₉OP (282.3) Ber. C 76.58 H 6.78 Gef. C 76.46 H 6.78

(1-Cyclohepten-1-yl)diphenylphosphanoxid (**4e**): Öl, das durch Kurzweg-Destillation gereinigt wird; es kristallisiert sehr langsam. — IR (Film): 1625 (C=C), 1585, 1480, 1435, 1200, 1190 (P=O) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.1-2.7$ (m, 10H, Cycloheptenyl-H), 6.6 (dt, $J_{\text{PH}} = 22$, $J_{\text{HH}} = 6$ Hz, C=CH), 7.3–8.3 (m, 10H, PhP). — MS (70 eV): $m/e = 296$ (100, M^+), 295 (72), 281 (32), 267 (15), 202 (32), 201 (36), 183 (16).

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{OP}$ (296.3) Ber. C 77.00 H 7.14 Gef. C 76.68 H 7.17

Darstellung von 4d aus Cyclohexyldiphenylphosphanoxid: Zu 14.2 g (50 mmol) Cyclohexyldiphenylphosphanoxid in 150 ml THF wurden bei Raumtemp. unter Rühren und unter Stickstoff innerhalb von 15 min 33 ml (50 mmol) Butyllithium in Hexan getropft. Nach Abkühlen auf -76°C wurden innerhalb 1 h 13.0 g (55 mmol) Phenylselenenylbromid in 30 ml THF zugegeben, weiter wurde 1 h bei dieser Temp. und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung in ein stark gerührtes Gemisch von 200 ml Ether/Hexan (1:1), 200 ml gesätt. NaHCO_3 -Lösung und 100 g Eis eingegossen. Es wurde mit Ether/Hexan extrahiert, die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Solvens sodann i. Vak. verdampft. Das erhaltene Rohselenid wurde in 150 ml Dichlormethan gelöst und unter Eiskühlung ($5-10^\circ\text{C}$) tropfenweise mit 14 g (125 mmol) H_2O_2 (30proz.) in 25 ml Ether versetzt. Nach 2 h weiterem Rühren bei Raumtemp. wurde in ein Gemisch von 200 ml Dichlormethan, 200 ml gesätt. NaHCO_3 -Lösung und 200 g Eis eingegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Aufarbeiten der organischen Phase ergab 12.0 g (85%) **4d**, das nach IR- und NMR-Spektrum mit dem oben beschriebenen identisch war.

(1,2-Dibromcyclohexyl)triphenylphosphonium-bromid (**5**): Eine Lösung von 5.8 g (10 mmol) Triphenyl[1-(phenylseleno)cyclohexyl]phosphonium-bromid (**2d**) (Br statt ClO_4) in 20 ml Dichlormethan versetzte man bei $5-10^\circ\text{C}$ mit einer Lösung von 4.3 g (20 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure in 20 ml Dichlormethan/Ether (1:1). Es wurde 30 min bei $5-10^\circ\text{C}$, 1 h bei Raumtemp. und anschließend 30 min bei 40°C gerührt. Danach setzte man 500 ml Ether zu, filtrierte das Salz ab und kristallisierte es aus Dichlormethan/Ether. 0.55 g (28%) gelbe Kristalle, Schmp. 230 bis 231°C . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 0.7-2.3$ (m, 8H, Cyclohexyl-H), 3.85–4.5 (m, 1H, CHBr), 7.65–8.1 (m, 15H, PhP).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Br}_3\text{P}$ (583.2) Ber. C 49.43 H 4.15 Br 40.76 Gef. C 49.19 H 4.49 Br 40.82

Außer zu **5** führte die Reaktion nicht zu einem reinen isolierbaren Produkt.

Bromierung von 4d: Zu einer gerührten Lösung von **4d** (1.41 g, 5 mmol) in 30 ml Dichlormethan (oder Eisessig) fügte man bei 10°C tropfenweise eine Lösung von 0.80 g (5 mmol) Brom in 10 ml Dichlormethan (oder Eisessig). Anschließend wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert: Ausb. 1.15 g (52%), Schmp. $162-163^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.2-3.4$ (m, 8H, Cyclohexyl-H), 4.35–4.7 (br., 1H, CHBr), 7.3–8.65 (m, 10H, PhP).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{OP}$ (442.1) Ber. C 48.89 H 4.33 Br 36.14 Gef. C 48.83 H 4.40 Br 36.39

Literatur

- 1) G. Saleh, Tishreen University, Lattakia, Syria.
- 2) E. E. Schweizer und G. J. O'Neill, J. Org. Chem. **30**, 2082 (1965).
- 3) E. E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2744 (1964), und nachfolgende Mitteilungen; als zusammenfassende Diskussion s. E. Zibiral, Synthesis **1974**, 775.
- 4) R. Bonjouklian und R. A. Ruden, J. Org. Chem. **42**, 4095 (1977).
- 5) D. Seyferth und J. Fogel, J. Organomet. Chem. **6**, 205 (1966).
- 6) E. E. Schweizer, A. T. Wehman und D. M. Nycz, J. Org. Chem. **38**, 1583 (1973).
- 7) T. Minami, M. Ishida und T. Agawa, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 12.

- ⁸⁾ N. Petragani und M. de Moura Campos, Chem. and Ind. (London) **1964**, 1461.
- ⁹⁾ Verwendung von nur 1 mol *m*-CPBA liefert **3** nur in 40–50proz. Ausbeuten, daneben entsteht $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$.
- ¹⁰⁾ J. Emsley und D. Hall, The Chemistry of Phosphorus, S. 261, Harper & Row-Publishers, London 1976.
- ¹¹⁾ H. J. Reich, J. M. Renga und I. L. Reich, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5434 (1975).
- ¹²⁾ P. T. Keough und M. Grayson, J. Org. Chem. **29**, 631 (1964).
- ¹³⁾ H. O. House und G. H. Rasmusson, J. Org. Chem. **26**, 4278 (1961).
- ¹⁴⁾ U. H. M. Fragerlund und D. R. Idler, J. Am. Chem. Soc. **79**, 6473 (1957).
- ¹⁵⁾ O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser und P. Zeller, Helv. Chim. Acta **40**, 1242 (1957).
- ¹⁶⁾ F. Ramirez und S. Levy, J. Am. Chem. Soc. **79**, 67 (1957).
- ¹⁷⁾ H. J. Bestmann und O. Krazer, Chem. Ber. **96**, 1899 (1963).
- ¹⁸⁾ S. Tripett und B. J. Walker, J. Chem. Soc. C **1966**, 887, isolierten eine Verbindung, deren ¹H-NMR-Absorption mit der unserigen übereinstimmt. Sie haben diese Verbindung aber nicht charakterisiert.

[131/78]