

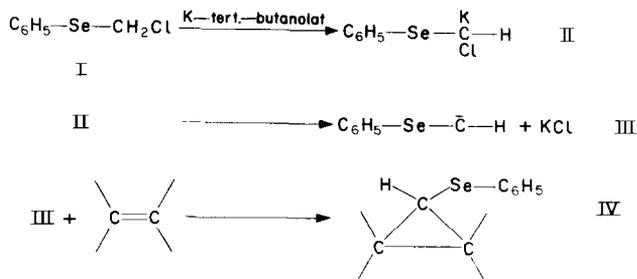
PHENYLSELEN-CYCLOPROPANE AUS PHENYLSELEN-CARBEN UND OLEFINEN

Ulrich Schöllkopf und H. Küppers

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received 9 October 1962)

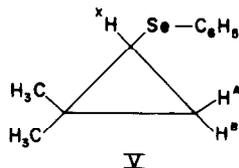
IN Fortführung unserer Untersuchungen über die präparative Bedeutung und das reaktive Verhalten von sauerstoff-, schwefel- und selenhaltigen Carbenen<sup>1</sup> studierten wir die Umsetzung von Kalium-tert.-butanolat mit Chlormethyl-phenyl-selenid (I)<sup>2</sup>. Offenbar bildet sich aus I unter der Einwirkung der Base primär Kaliumchlormethyl-phenyl-selenid (II), das dann zu Phenyl-selen-carben (III) und Kaliumchlorid zerfällt. Führt man die Umsetzung in Gegenwart von Olefinen aus, so lassen sich die entsprechenden Phenylselen-cyclopropane (IV) in guten Ausbeuten isolieren.



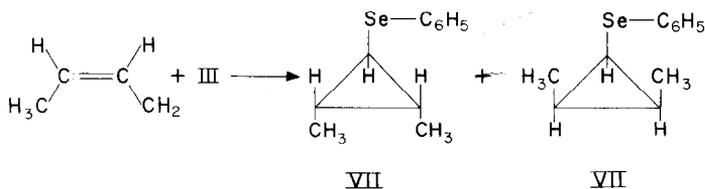
<sup>1</sup> Vgl. U. Schöllkopf u. A. Lerch, Angew.Chem. **73**, 27 (1961);  
 U. Schöllkopf u. G.J. Lehmann, Tetrahedron Letters **1962**, 165;  
 U. Schöllkopf, A. Lerch u. W. Pitteroff, Tetrahedron Letters No. 6, 241,  
 1962.

<sup>2</sup> I erhält man aus Selenophenol, konz. Salzsäure und Formaldehyd bei -5 bis -10°C; Sdp.<sub>0.1</sub> 63-65°C.

Rührt man beispielsweise eine Suspension von Kalium-tert.-butanolat und I mehrere Tage in Isobuten bei Rückflusstemperatur, so bildet sich zu rd. 70% d.Th. Phenylselen-2,2-dimethyl-cyclopropan (V), ein Öl mit dem Sdp.<sub>0,01</sub> 80°C. Dessen Struktur geht eindeutig aus seinem kernmagnetischem Resonanzspektrum hervor; und zwar bilden die drei ringständigen Protonen erwartungsgemäß ein ABX-System mit  $H_X$  7,8  $\tau$ ,  $H_A$  9,48  $\tau$ ,  $H_B$  9,05  $\tau$ ,  $J_{AB}$  5 Hz,  $J_{BX}$   $\sim$  8 Hz,  $J_{AX}$   $\sim$  5 Hz<sup>3</sup>.



Mit cis- und trans-Buten-(2) erhält man in stereospezifischer cis-Addition die Addukte VI, VII und VIII.

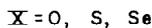


<sup>3</sup> Das Spektrum entspricht praktisch dem des Phenylmercapto-2,2-dimethylcyclopropan (vgl. U. Schöllkopf u. G.J. Lehmann, Tetrahedron Letters No. 4, 165, 1962); das Signal des X-Protons von V erscheint aber auffallenderweise bei niedrigerer Feldstärke als das Signal des X-Protons der Schwefelverbindung (8,02 $\tau$ ).

Die drei Isomeren unterscheiden sich deutlich in ihren gaschromatographischen Retentionszeiten und in ihren proton-magnetischen Resonanzspektren. VI zeigt bei  $7,92\tau$  das zum Quartett aufgespaltene Signal des dem Selenatom benachbarten Protons, wie das bei seiner Konfiguration (Spektrum vom ABX-Grundtyp) zu erwarten ist.

P.S. Skell und Mitarb.<sup>4</sup> sehen im stereochemischen Ablauf der Addition eines Carbens an die Doppelbindung ein Kriterium für die Elektronenkonfiguration, die das Teilchen im Augenblick der Reaktion hat. Akzeptiert man diese Vorstellung, so hat man auf Grund der beobachteten Stereospezifität das Phenylselen-carben als elektrophiles Reagens mit  $sp^2$ -Hybridisierung des Carbenkohlenstoffs anzusprechen.

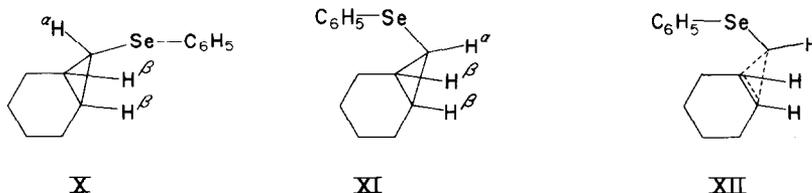
Übrigens lagern sich sämtliche, in unserem Laboratorium bisher untersuchten Aroxy-, Alkoxy-, Arylmercapto- und Alkyl-mercapto-carbene stereospezifisch an die olefinische Doppelbindung an. Da es sich hier durchweg um Teilchen handelt, die neben dem zweibindigen Kohlenstoffatom ein freies Elektronenpaar in einem p-Orbital besitzen, ist der Gedanke naheliegend zur Stabilisierung der  $sp^2$ -Konfiguration eine  $P_\pi - p_\pi$ -Bindung (IX) anzunehmen, die durch Überlappung eines leeren  $p_z$ -Orbitals des Zentralatoms und eines gefüllten p-Orbitals des Liganden zustandekommt.



<sup>4</sup> P.S. Skell und R.C. woodworth, J.Amer.Chem.Soc. 78, 4496, (1956);  
R.C. Woodworth u. P.S. Skell, J.Amer.Chem.Soc. 81, 3383 (1959).

Auf die gleiche Weise läßt sich nach P.S. Skell<sup>5</sup> die Singulett-Konfiguration des Dibrom-carbens erklären.

Mit Cyclohexen als Abfangreagens liefert III in einer Gesamtausbeute von rd. 70% d.Th. ein 2:1-Gemisch von exound endo-Phenylselen-norcaran X und XI.



Die beiden Isomeren lassen sich an Aluminiumoxyd trennen und geben bei der Entselenierung mit Raney-Nickel Norcaran. Vorläufig schreiben wir dem in grösserer Ausbeute entstehenden Isomeren die exo-Konfiguration X zu; denn wir nehmen an, daß das Produktverhältnis kinetisch kontrolliert ist und daß der zum cis-Derivat führende Übergangszustand XII wegen der grösseren Abstoßung nichtgebundener Atome energiereicher ist als der zum trans-Addukt führende. Diese Konfigurationszuordnung ist aber unsicher; eine Betrachtung der Kernresonanzspektren spricht eher für das Gegenteil. Bei beiden Isomeren ist das Signal des  $\alpha$ -Protons zu einem Triplett aufgespalten. Die Kopplungskonstante  $J_{\alpha\beta}$  beträgt bei dem überwiegend gebildeten Isomeren 8,5 Hz, bei dem anderen aber nur 4,5 Hz. Da in Cyclopropanring im allgemeinen offenbar cis-Kopplung wirksamer ist als trans-Kopplung<sup>6</sup> - was sich auch theoretisch ableiten läßt<sup>7</sup> - , so hat man den

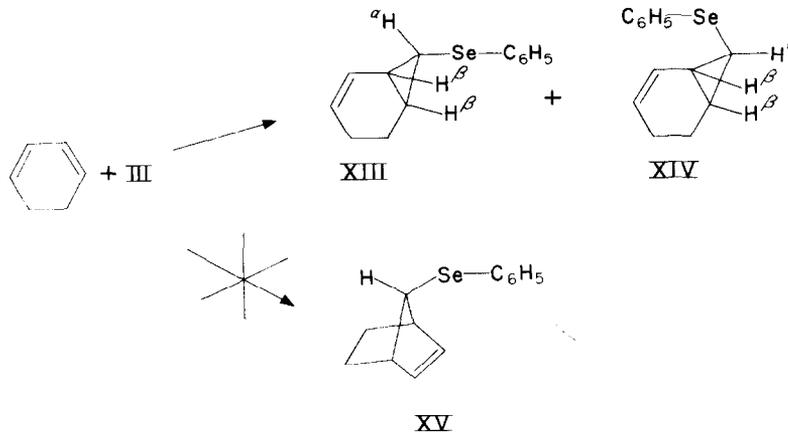
<sup>5</sup> P.S. Skell u. R.C. Woodworth, J.Amer.Chem.Soc. **78**, 4496, (1956).

<sup>6</sup> K.B. Wiberg, Privatmitteilung; J.D. Roberts, Privatmitteilung; J.D. Graham u. M.T. Rogers, J.Amer.Chem.Soc. **84**, 2249, (1962).

<sup>7</sup> M. Karplus, J.Chem.Phys. **30**, 11 (1959); H.M. Hutton u. T. Schaefer, Canad.J.Chem. **40**, 875 (1962); J.D. Graham u. M.T. Rogers, J.Amer.Chem.Soc. **84**, 2249 (1962).

Kernresonanzspektrum nach anzunehmen, daß das in größerer Ausbeute gebildete Addukt die endo-Konfiguration aufweist.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den beiden konfigurationsisomeren Phenylselen-norcarenen XIII und XIV, die man aus Cyclohexadien-(1,3) und dem Phenylselen-carben erhält (Gesamtausbeute rd. 60% d.Th.). Das Isomerenverhältnis beträgt auch hier etwa 2:1. Im Kernresonanzspektrum ist wiederum die Kopplungskonstante  $J_{\alpha\beta}$  bei dem überwiegend entstehenden Isomeren mit 8,5 Hz größer als die bei dem in geringerer Ausbeute entstandenen Addukt (4,0 Hz). Die Signale der  $\alpha$ -Protonen erscheinen als Triplette bei 7,33 $\tau$  bzw. 7,6 $\tau$ .



Bemerkenswert ist das Fehlen des 7-Phenylselen-norborens (XV) unter den Reaktionsprodukten. Offenbar addiert sich III an das Dien ausschließlich in der 1,2-Stellung.

Die bei der Addition des Carbens an Cyclohexadien-(1,3) einerseits und Cyclohexen andererseits in größerer (bzw. kleinerer) Ausbeute entstehenden Isomere besitzen analoge Konfiguration; unterwirft man nämlich nach der Isomerentrennung an Aluminiumoxyd das bevorzugt gebildete Phenylselen-norcaren der Diimid-Reduktion<sup>8</sup>, so wird es zu jenem Produkt

<sup>8</sup> E.J. Corey, W.L. Mook u. D.J. Rasto, Tetrahedron Letters No. 11 347, (1961); S. Hunig, H.R. Ruller u. W. Thier, Tetrahedron Letters No. 11 353, H. Fischer u. H. Gibian, An.Chem. 548, 183 (1941).

hydriert, das bei der Anlagerung von III an Cyclohexen in größerer Ausbeute auftritt.