

DARSTELLUNG UND EINIGE UMSETZUNGEN DES DIMETHYL-PHENACYL-SELENONIUMYLIDS

W. W. LOTZ* und J. GOSSELCK

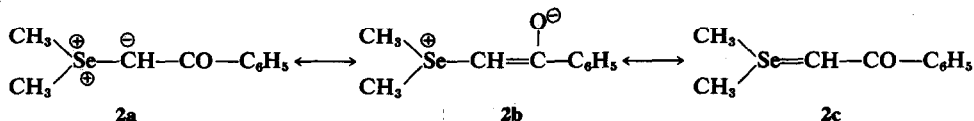
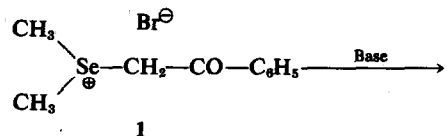
Institut für Organische Chemie der Justus Liebig-Universität Giessen

(Received in Germany 20 October 1972; Received in the UK for publication 31 October 1972)

Zusammenfassung—Es wird die Darstellung der Titelverbindung, ihre Umsetzung mit Benzalacetophenon sowie ihre photolytische und thermische Zersetzung beschrieben.

Abstract—The preparation of the title compound, its reaction with chalcone together with its photolytic and thermal decomposition are described.

Das durch Umsetzung von Dimethylselenid mit Phenacylbromid gewonnene Selenoniumsalz **1** lässt sich mit wässriger Natronlauge in Chloroform unter Schutzgas bei 0° in das noch nicht beschriebene Dimethyl-phenacyl-selenoniumylid (Dimethyl-selenanyliden-acetophenon) **2a-c** überführen.



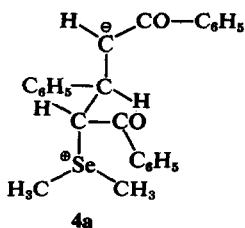
Die Struktur von **2a-c** wird durch das NMR- und das IR-Spektrum bestätigt; beide Spektren sind den von Trost¹ und Johnson und Amel² beschriebenen Spektren des isologen Schwefelylids sehr ähnlich.

Wird das bei der Behandlung des Salzes **1** mit weniger als der stöchiometrischen Menge Natronlauge in Äthanol intermediär vorliegende Ylid **2**

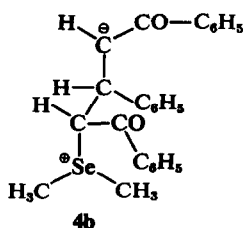
mit Benzalacetophenon umgesetzt, so entsteht Phenyl-*cis*-dibenzoyl-cyclopropan **3a**. Der Mechanismus dieser Reaktion entspricht einer Michael-Addition des Ylids an die Doppelbindung unter Bildung eines 1,4-Selenoniumbetains **4a-d**. Durch S_Ni-Reaktion wird dann das Cyclopropan gebildet. Wie aus der Abbildung hervorgeht, ist die Konfi-

guration des 1,4-Betains, aus der das *cis*-Isomere entsteht, die günstigste für die S_Ni-Reaktion.

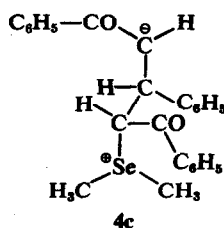
Bei der Reaktion des isolierten Ylids **2** mit Benzalacetophenon in Äthanol entsteht dagegen nur das *trans*-Isomere **3b**. Bei der Umsetzung des Salzes mit einem geringen Überschuss an Natronlauge und Benzalacetophenon entstehen *cis-trans*-Gemische.



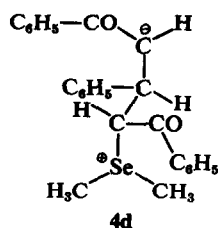
↓
3a



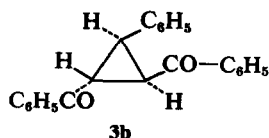
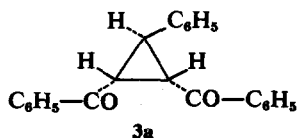
↓
all-*cis*-
Cyclopropan



↓
3b

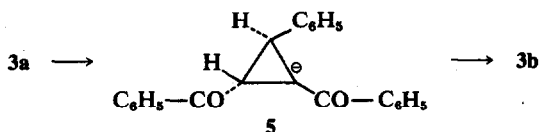


↓
3b

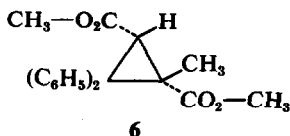


Die zum *trans*-Isomeren führenden Reaktionen verlaufen vermutlich unter Isomerisierung des primär entstehenden *cis*-Cyclopropan.

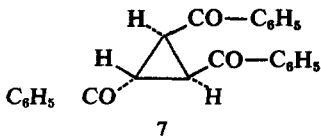
Diese Isomerisierung wurde NMR-spektrometrisch untersucht. Dabei zeigte sich, dass das Ausgangsprodukt 3a in Gegenwart von Natronlauge vollständig isomerisiert. Als Zwischenstufe wird dabei das entsprechende Cyclopropyl-anion 5 durchlaufen, dessen Existenz durch H/D-Austausch NMR-spektrometrisch gesichert wurde.



Bei der Behandlung von 3a mit Natriumhydrid und anschließender Alkylierung wurde nur eine Isomerisierung zu 3b beobachtet, nicht—wie Huisgen und Eberhard³ bei dem substituierten Cyclopropan 6 fanden—eine Ringöffnung unter Bildung eines Allylanions, das alkyliert wurde.



Bei der photolytischen Zersetzung von 2 entsteht *trans*-Tribenzoyl-cyclopropan 7.



Dessen Bildung kann nicht über einen ausschliesslich carbenoiden Mechanismus verlaufen sein, denn das bei der Zersetzung von Benzoyldia-

zomethan 8 gleichfalls auftretende Carben 9 dimerisiert nur zum Dibenzoyläthylen 10.⁴ Setzt man bei der Zersetzung von 8 aber Dimethylselenid zu, so entsteht auch hier nur 7. Das Dimethylselenid wirkt als Carbenfänger und bildet 2,⁵ das sich in bekannter (polarer) Weise an die aktivierte Doppelbindung von 10 addiert.

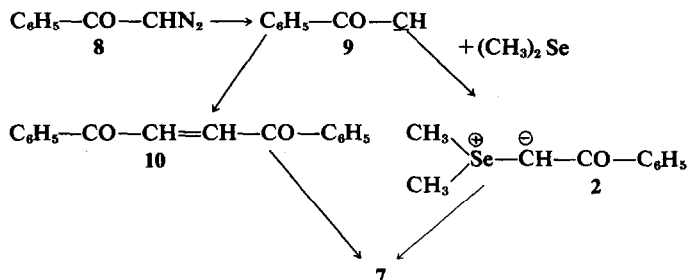
Die *thermische* Zersetzung von 2 in Chloroform führt gleichfalls zu 7.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Dimethyl-phenacyl-selenoniumylid 2. 6.16 g (20 mMol) Dimethyl-phenacyl-selenoniumbromid werden unter Argon in 100 ml Chloroform suspendiert. Unter Kühlung wird die Lösung von 0.8 g (20 mMol) Natriumhydroxid in 10 ml Wasser zugegeben. Unter Rühren löst sich das Salz auf und die Lösung färbt sich gelblich. Nach einiger Zeit fallen gelbliche Kristalle aus, die nach 10 h abgesaugt werden. Die ausgefallenen Kristalle werden bei 30° in Benzol digeriert und die Lösung abfiltriert. Aus der Lösung fallen bei -78° farblose Kristalle vom Smp. 67°; 3.0 g (66% d. Th.). (Ber: C, 52.83; H, 5.33; Gef: C, 53.21; H, 5.20%.) NMR (CDCl₃): 6 H δ 2.64, 1 H δ 4.74, 5 H (m) δ 7.26-7.89. Die Signale der zum Selen α-ständigen Protonen weisen durch Kopplung mit ⁷⁷Se Satelliten auf (J = 10.2 Hz bzw. Halbwertsbreite 5 Hz); IR: ν_{CO} bei 1515 cm⁻¹.

Umsetzung des Selenoniumsalzes mit weniger als stöchiometrischen Mengen Natriumhydroxid. 3.08 g (10 mMol) Selenoniumsalz 1 werden unter Kühlung in 100 ml Äthanol suspendiert und unter Argon mit 2.08 g (10 mMol) Benzalacetophenon versetzt. Unter Rühren werden 0.38 g (9.5 mMol) festes Natriumhydroxid zugegeben. Die Suspension löst sich langsam, und aus der gelblichen Lösung fallen gelbliche Kristalle. Das Lösungsmittel wird abgedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, abfiltriert und mit Petroläther ausgefällt. Die farblosen Kristalle haben nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan einen Smp. 151-152°; 2.5 g (81% d. Th.); NMR (CDCl₃): 3 H (m) δ 3.25-3.60, 15 H (m) δ 7.1-7.96.

Umsetzung des Selenoniumsalzes mit mehr als stöchiometrischen Mengen Natriumhydroxid. Die obige Umsetzung wird mit 0.41 g (10.25 mMol) Natriumhydroxid durchgeführt. Je nach Reaktionsdauer entstehen



verschieden zusammengesetzte Gemische der *cis-trans*-isomeren Cyclopropane (3a/3b).

Umsetzung des Ylids 2 mit Benzalacetophenon. 0.5 g (2.2 mMol) 2 werden mit 0.5 g (2.4 mMol) Benzalacetophenon unter Schutzgas und Kühlung in Äthanol umgesetzt. Es fallen farblose Kristalle (3b), die aus Cyclohexan umkristallisiert werden (Smp. 113°); 0.65 g (91% d. Th.); NMR (CDCl₃): Je 1 H (q) δ 3.53 und 3.80 mit $J = 5.5$ und 10.1 Hz, 1 H (t) δ 4.26 mit $J = 5.5$ Hz, 15 H (m) δ 7.19–8.30.

Photolyse von 2. 1.15 g (5 mMol) 2 werden in Chloroform gelöst und mit einer UV-Lampe (238 nm) bestrahlt. Die Reaktionslösung wird von aussen gekühlt, um thermische Effekte auszuschließen. Nach drei Stunden wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert (Smp. 217°). Die Verbindung erweist sich als *trans*-Tribenzoyl-cyclopropan (7).

Zersetzung von Diazomethan 8 in Gegenwart von Dimethylselenid. 1.46 g (10 mMol) 8 werden in Petroläther gelöst, mit 0.5 ml Dimethylselenid und einer Spatelspitze CuCN versetzt und unter Rückfluss auf 60° erhitzt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird eine Stunde weiter erhitzt, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert (Smp. 217°). Die Verbindung erweist sich als *trans*-Tribenzoyl-cyclopropan (7).

Thermische Zersetzung von 2. 2.27 g (10 mMol) 2 werden 1 h in Chloroform zum Sieden erhitzt. Daraufhin wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand

aus Äthanol umkristallisiert (Smp. 216°). Das Produkt erweist sich als *trans*-Tribenzoyl-cyclopropan.

Behandlung des Cyclopropan 3a mit Natriumhydrid und anschließende Alkylierung. 0.33 g (1 mMol) 3a werden unter Argon in THF gelöst und mit einer äquimolaren Menge Natriumhydrid in Petroläther versetzt. Unter Gasentwicklung färbt sich die Lösung grünlich. 0.5 ml Methyljodid werden zugetropft und die Lösung unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach zwei Stunden wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand in siedendem Cyclohexan digeriert. Es wird abfiltriert, das Cyclohexan wird abgedampft und der Rückstand erneut umkristallisiert. Er erweist sich als 3b (Smp. 112°).

Danksagung – Herrn Prof. Trost danken wir für wertvolle Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Cassella-Farbwerken danken wir für die Unterstützung.

LITERATURVERZEICHNIS

¹B. M. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 138 (1967).

²A. W. Johnson und R. T. Amel, *J. Org. Chem.* **33**, 1240 (1968).

³R. Huisgen und P. Eberhard, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1346 (1972).

⁴F. Serratosa und J. Quintana, *Tetrahedron Letters* 5091 (1967).

⁵vgl. z.B. W. Ando, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2786 (1969).