

ORGANISCHE SELENVERBINDUNGEN—I¹

ELEKTRONENSTOSSINDUZIERTER SAUERSTOFF—bzw. HYDROXYLGRUPPEN-ÜBERTRAGUNGEN AUF SELENFUNKTIONEN

J. MARTENS, K. PRAEFCKE,*¹ U. SCHULZE, H. SCHWARZ² und H. SIMON

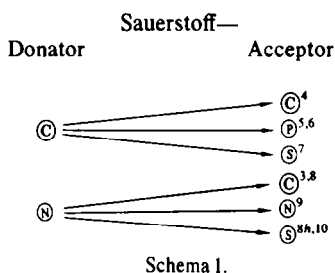
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D 1000 Berlin 12, Deutschland

(Received in Germany 12 January 1976; Received in the UK for publication 10 March 1976)

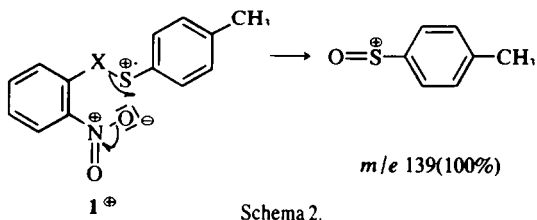
Abstract—The mass spectrometric investigation of some new sulfur and selen compounds containing *ortho*-nitrophenyl groups yields examples of novel unknown O- and OH-migrations to various acceptors. The transfer reactions to selen acceptors are the first described in literature. The electron-impact fragmentations of isosteric sulfur and selen compounds lead only to analogous ions in few cases.

Zusammenfassung—Die massenspektrometrische Untersuchung von mehreren, bisher unbekanntem Schwefel- und Selen-Verbindungen mit *ortho*-Nitrophenylgruppierungen liefert weitere Beispiele neuartiger Sauerstoff- und Hydroxyl-Wanderungen auf verschiedene Acceptoren, wobei besonders auf die hier erstmals beobachteten Transferreaktionen zu Selen-Funktionen hingewiesen wird. Darüber hinaus kann klar gezeigt werden, dass eine Generalisierung bezüglich der Verwandtschaft elektronenstossinduzierter Zerfallsreaktionen von Schwefel- und Selen-Verbindungen nur bedingt möglich ist und Analogien eher die Ausnahme als die Regel sind.

Elektronenstossinduzierte Sauerstoffübertragungen, die erstmals von Seibl und Völlmin³ beim massenspektrometrischen Zerfall von *ortho*-Nitrophenylhydrazonen beobachtet wurden, sind in jüngster Zeit von mehreren Arbeitsgruppen intensiv studiert worden. Im Vordergrund dieser, nicht nur für analytische Zwecke brauchbaren Untersuchungen stehen folgende Fragen: (1) Sind die Mechanismen photochemischer oder durch Elektronenstoss induzierter Sauerstoffwanderungen miteinander vergleichbar? (2) Welche chemische Natur müssen die Sauerstoff-Donatoren und -Acceptoren besitzen, damit die entsprechenden Reaktionen innerhalb der Zeitskala massenspektrometrischer Abbauprozesse beobachtet werden können? Wie aus der zu Schema 1 gehörenden Literatur hervorgeht, können Kohlenstoff- und Stickstoff-Funktionen geeigneter Oxidationsstufen Sauerstoff auf verschiedene Acceptoren übertragen. Als wirkungsvollster Donator geringster Selektivität fungiert die Nitro-Funktion. Die bisher bekannten Acceptoren sind beschränkt auf Molekülgruppen, die als eigentliche Acceptoren Elemente der zweiten und dritten Periode aus der vierten bis sechsten Hauptgruppe enthalten. Die Ringgröße des Übergangszustandes wird stark durch die Art der miteinander in Wechselwirkung tretenden Gruppen beeinflusst. Sie beginnt beim Dreiring und endet beim achtgliedrigen Übergangszustand. Verwendet man NO₂-Funktionen als Donatoren, dann verlaufen elektronenstossinduzierte Sauerstoffwanderungen bevorzugt über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, während bei photochemischen Reaktionen der Fünfring favorisiert wird.



Von uns durchgeführte systematische Untersuchungen über das photochemische¹¹ und massenspektrometrische^{8a,9b,10a} Verhalten *ortho*-nitrosubstituierter Aromaten haben ergeben, dass der Sauerstoff-Transfer von einer Nitrogruppe zum Acceptor sowohl durch die Natur desselben (Schwefel, Stickstoff) als auch durch die Oxidationsstufe des Strukturelementes X bestimmt wird. Die Reaktion verläuft besonders glatt, wenn es sich um Thioester des Typs 1 handelt (Schema 2, X = C=O).^{10a}



Handelt es sich um Benzylthioäther (X = CH₂), dann konkurriert mit dem Sauerstoff-Transfer eine H-Übertragung aus der Benzylgruppe auf den ionisierten S-Tolyl-Rest, während bei Abwesenheit des Strukturelementes X eine doppelte Sauerstoffwanderung unter SO₂-Eliminierung als Hauptreaktion erfolgt.^{8a}

Zur Klärung der Fragen, ob die Sauerstoffübertragung auch bei Dithioacetalen möglich ist und ob Selenderivate (wie Selenoäther, Selenolester, Selenoxide) ebenfalls zu solchen Reaktionen befähigt sind, haben wir eine Reihe neuer Verbindungen synthetisiert und massenspektrometrisch untersucht.†

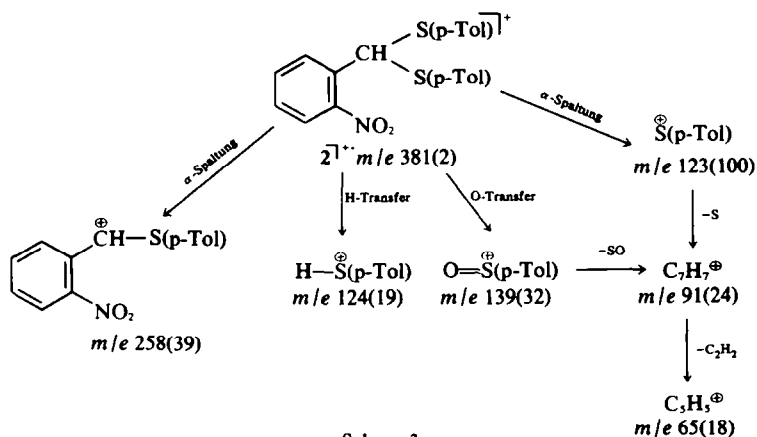
Wie aus Schema 3 hervorgeht,‡ liefert das Dithioacetal

¹Die Massenspektren aller in dieser und in früheren Arbeiten diskutierten *para*-substituierten Verbindungen liefern keine Hinweise auf intramolekulare Wechselwirkungen der funktionellen Gruppen. Aus diesem Grunde verzichten wir auf eine Diskussion des massenspektrometrischen Verhaltens dieser z.T. noch unbekanntem Verbindungen.

²Die in den Schemata formulierten Strukturen sind unbewiesen, da z.B. Isomerisierungen nicht ausgeschlossen werden können. Belegt sind aber alle Zerfallswege durch Übergangssignale in den Normalspektren oder durch Defokussierungsaufnahmen nach Jennings.¹² Elementarzusammensetzungen wurden, wenn erforderlich, durch Massenfnebestimmungen ermittelt.

2 neben den durch α -Spaltungen erzeugten Ionen intensive Fragmente, die auf eine intramolekulare Wechselwirkung der NO_2 -Gruppe mit der Schwefel-Funktion hinweisen. Hierzu gehören die Bildung von m/e 139 (Sauerstoff-Transfer: $\text{O}=\text{S}-p\text{-Tol}$) und m/e 124 (Wasserstoff-Transfer: $\text{H}-\text{S}-\text{ToI}$), wobei die Entstehung des letztgenannten Fragmentes formal ein weiteres Beispiel der in jüngster Zeit von mehreren Autoren diskutierten 1,1-Eliminierung¹³ darstellt, die erstmals von Bursley¹⁴ beobachtet wurde und die auch bei der Bildung von m/e 124 aus 1 ($\text{X} = \text{CH}_2$) stattfindet.

bisher erfolglos. Dass aber Selenverbindungen und somit sogar ein Element der vierten Periode als hervorragender Acceptor für Sauerstoffübertragungen fungieren kann, belegt die massenspektrometrische Untersuchung des Selenolesters 3. Bei ihm stellt das durch O-Transfer erzeugte Fragment m/e 187 das zweitstärkste Signal im Spektrum dar. Erwähnenswert ist ferner, dass dieses Bruchstück auch als Radikal existieren kann, was daran zu erkennen ist, dass das Signal m/e 134 direkt aus dem Molekül-Ion entsteht (Schema 4), § eine Beobachtung, die auch beim Thiolester: *o*-Nitrothiobenzoessäure - S - *p* -



Dass die Genese von m/e 124 nicht nur durch elektronische Effekte der NO_2 -Gruppe, sondern vor allem aus einer sterischen Wechselwirkung^{8a,19} resultiert, belegt klar das Massenspektrum des von uns zur Kontrolle vermessenen *para*-Nitrobenzaldehyddithioacetals, in dem weder m/e 124 noch m/e 139 nachweisbar sind.

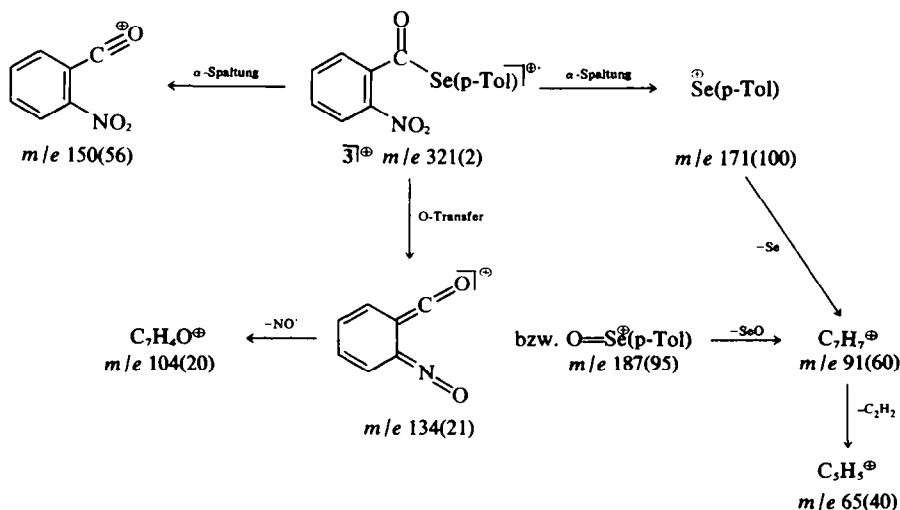
Alle präparativen Versuche, das zu 2 analoge Selenoacetal herzustellen—um an ihm die entsprechenden Umlagerungen studieren zu können—, blieben

§Bei allen Selenverbindungen beziehen sich die m/e -Werte auf das Isotop ⁷⁸Se, während die in Klammern angegebenen Intensitäten auch die Beiträge der übrigen Se-Isotope berücksichtigen.

toylester gemacht worden ist.^{10a} Die Intensität des Signals m/e 134 betrug dort 12%.

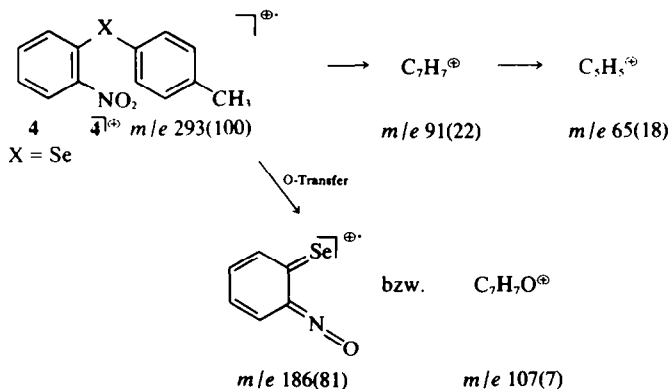
Um zu prüfen, wie weit elektronenstossinduzierte Abbaureaktionen von Schwefel- und Selenverbindungen tatsächlich analog verlaufen und eine Generalisierung der Reaktionsmechanismen möglich ist—was in der Literatur besonders betont wird¹⁵ und worauf die Massenspektren von 1 und 3 hindeuten—, haben wir ferner die Selenverbindungen 4, 5 und 7 synthetisiert und die Massenspektren analysiert.

Während für die zu 4 analoge Schwefelverbindung ($\text{X} = \text{S}$)^{8a} die ungewöhnliche SO_2 -Eliminierung typisch ist und ein einfacher Sauerstoff-Transfer nicht nachweisbar ist,^{8a} wird bei dem Selenderivat ($\text{X} = \text{Se}$) nur der letzte



Prozess beobachtet (Bildung von m/e 186 und m/e 107, Schema 5). Dass keine SeO_2 -Eliminierung auftritt hängt sicher damit zusammen, dass das Oxidationspotential dieses Dioxids sehr hoch und somit die Sauerstoffaffinität zu gering ist.

Trotz dieser noch nicht entschiedenen mechanistischen Aspekte ergibt das Massenspektrum von **4** eindeutig, dass Selen enthaltende Strukturelemente wohl neuartige Sauerstoff-Übertragungen auf Kohlenstoff katalysieren können, dass aber das Reaktionsverhalten generell nicht



Schema 5.

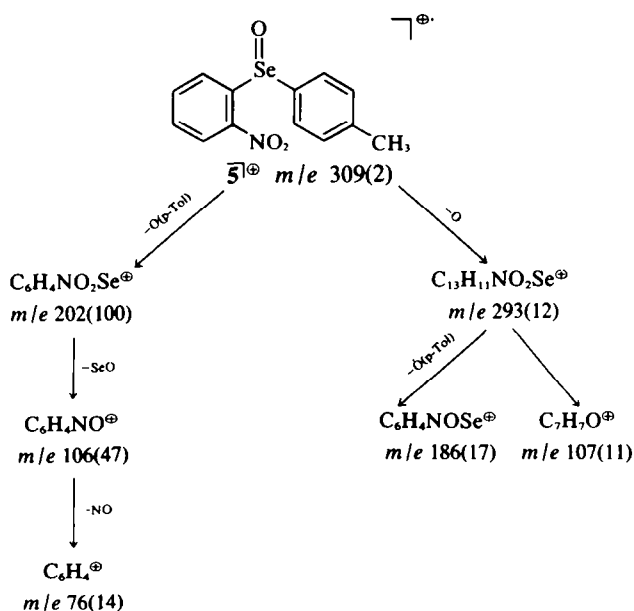
Ob die Sauerstoff-Übertragung aus der Nitro-Gruppe bei **4** und **5** direkt auf den Kohlenstoff des Tolytringes erfolgt oder aber ob primär ein Selenoxid auftritt, aus dem dann unter 1,2-Wanderung der Arylgruppe m/e 107 und m/e 186 (bzw. bei **5** m/e 202) entstehen können, kann streng betrachtet nicht entschieden werden. Für die erste aber weniger plausible Annahme spricht, dass bei $\text{X} = \text{S}$,¹⁶ CH_2 (in **4** statt Methyl Wasserstoff) und O^{17} die entsprechende Reaktion überhaupt nicht nachweisbar ist. Hierfür können entweder sterische Effekte (zu geringer Radius des Strukturelementes X erlaubt keine spannungsfreie Annäherung der Nitro-Gruppe an den Tolytring) als auch schnellere Konkurrenzreaktionen verantwortlich gemacht werden.

Die zweite Hypothese, dass auf der Stufe des Molekülions eine partielle Isomerisierung zum Diarylselenoxid stattfindet, wird gestützt durch die Beobachtung, dass die O-Aryl⁻- bzw. O-Aryl⁺-Spezies aus Diarylselenoxiden¹⁵ bzw. Diarylsulfoxiden¹⁸ auch bei Abwesenheit von *ortho*-Nitro-Gruppen erzeugt werden können.

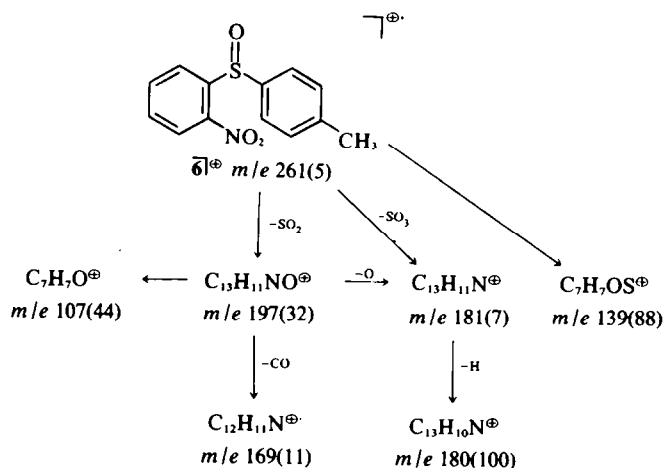
mit der analogen Schwefelverbindung ($\text{4 X} = \text{S}$)¹⁸ vergleichbar ist.

Von welcher Bedeutung die chemische Funktionalität der Gruppierung X (s. Schema 5) sowohl bei Sauerstoff-Übertragungen als auch beim Fragmentierungsverhalten im allgemeinen ist, zeigt ein Vergleich der Massenspektren der entsprechenden Oxide **5** und **6** (**5**: 4-Methyl-2'-nitrodiphenylselenoxid, **6**: 4-Methyl-2'-nitrodiphenylsulfoxid).

Während die Abbauprozesse des Selenoxids **5** (Schema 6) leicht überschaubar sind, sind die Zerfallsreaktionen der Schwefelverbindung **6** extrem komplex. In Schema 7 sind die unter Sauerstoffbeteiligung verlaufenden Zerfallsreaktionen des Sulfoxids **6** zusammengestellt. Auffallend ist, dass auf der Stufe der Molekülionen von **6** im Gegensatz zu **5** keine Eliminierung von $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$ stattfindet. Das Ion $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$ (m/e 107) entsteht erst aus dem Fragment $(\text{M}-\text{SO}_2)^+$, welches seinerseits durch einen einfachen Sauerstoff-Transfer vom Stickstoff zum Schwefel gebildet wird. Das Ion $(\text{M}-\text{SO}_2)^+$ spielt offen-



Schema 6.



sichtlich eine zentrale Rolle beim Zerfall von 6, da eine Vielzahl weiterer Reaktionen von ihm ausgehen, die—aufgrund der Massenfeinbestimmungen und Defokussierungsaufnahmen—zum grossen Teil mit erheblichen Skelettlagerungen verbunden sein müssen und hier nicht weiter diskutiert werden sollen.†

Erwähnenswert ist ausserdem, dass die SO-Gruppe beide Sauerstoffatome der Nitro-Gruppe aufnehmen kann (Eliminierung von SO₃!), was erneut auf die aussergewöhnlich gute Sauerstoffaffinität von Schwefelfunktionen bei elektronenstossinduzierten Reaktionen hinweist.^{8a}

Wie wir kürzlich zeigen konnten,^{10b} ist eine durch Elektronenstoss induzierte Sauerstoff-Übertragung aus Nitro-Gruppen nicht gebunden an eine präformierte, stabile *cis*-Anordnung von Donator- und Acceptorfunktion, wie z.B. in 1. Bei Verwendung von Thioestern ist die Reaktion auch in konformativ flexiblen Systemen, wie beispielsweise ω -Nitro-thiocarbonsäure-S-p-tolyestern möglich. Es zeigt sich aber, dass hierbei eine eindeutige Präferenz für einen sechsgliedrigen Über-

gangszustand existiert.^{10b} In Anbetracht dieser Resultate und der an Selenverbindungen hier erstmals beobachteten massenspektrometischen Reaktivität haben wir ferner den Selenolester 7 synthetisiert und das Massenspektrum eingehend analysiert.

Aus den in Schema 8 zusammengestellten Zerfallsreaktionen geht hervor, dass auch hier intramolekulare Wechselwirkungen der nichtgebundenen Zentren auftreten. Neben der auch bei den entsprechenden Thioestern[‡] beobachteten H-Übertragung (Bildung des ionisierten Tolylselenols *m/e* 172) wird hier die Übertragung eines Hydroxylrestes auf den Selentolyl-Teil beobachtet (Schema 8, *m/e* 188). Der Transfer von Sauerstoff allein findet nicht statt. Während OH-Wanderungen aus Hydroxylfunktionen von anderen Arbeitskreisen an cyclischen Di- und Polyolen beschrieben wurden,¹⁹ handelt es sich in dem hier untersuchten Fall um einen grundsätzlich neuen Reaktionstyp einer Hydroxylwanderung.

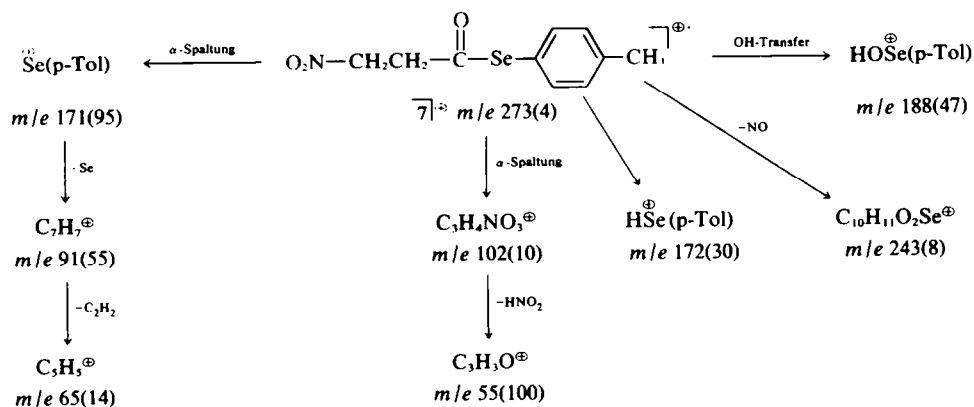
Als Mechanismen bieten sich für die Genese des Fragments *m/e* 188 an: (1) Elektronenstossinduzierte Hydroxylierung der NO₂-Gruppe mit anschliessender OH-Übertragung in Form einer konzertierten Reaktion.§ (2) Übertragung eines Wasserstoffs von der β -Methylengruppe auf die Ester-Funktion, Rücktransfer dieses Wasserstoffs zur Nitrogruppe und daran anschliessender Bildung von *m/e* 188 (Schema 9).²⁰ Zwischen beiden Mechanismen kann aufgrund der vorliegenden Resultate nicht entschieden werden.

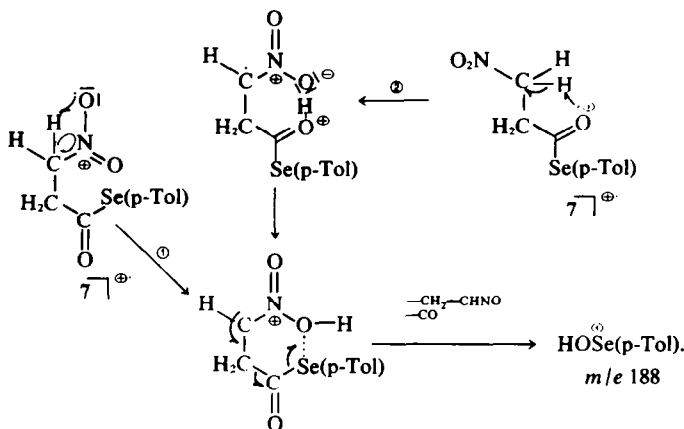
In jedem Fall zeigen die vorliegenden Resultate, dass die in der Literatur benutzte Verallgemeinerung bezüglich des analogen Verhaltens von Schwefel- und Selenverbin-

†Vollständige Zerfallsschemata von 6 und Elementarzusammensetzungen werden von den Autoren auf Wunsch zur Verfügung gestellt.

‡Der Mechanismus dieser interessanten Reaktion ist leider nach wie vor ungeklärt, da alle Versuche, spezifisch ³H-markierte β -Nitropropionsäurederivate herzustellen, bisher erfolglos geblieben sind.

§Dass bei der Bildung von *m/e* 188 auch ein mehrstufiger Zerfallsprozess beteiligt sein kann, zeigt indirekt die Eliminierung von NO[•] an.





Schema 9.20

dungen unter Elektronenstoss¹⁵ von uns nicht bestätigt werden kann. Die grossen Reaktivitätsunterschiede zwischen analogen Schwefel- und Selenverbindungen gelten auch für deren photochemisches Verhalten.[†]

Abschliessend soll noch bemerkt werden, dass im Massenspektrum des 3 - Nitro - propionsäurepiperidids²¹ Sauerstoff- oder Hydroxylübertragungen nicht nachweisbar sind. Stattdessen finden hier ebenfalls extrem komplexe Umlagerungen statt, die sich zur Zeit einer mechanistischen Deutung entziehen und deshalb nicht weiter diskutiert werden sollen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit A 60, DP 60, EM 360 oder HA 100 Geräten von VARIAN aufgenommen (Lösungsmittel CDCl₃, δ -Skala, TMS als interner Standard). Die IR-Spektren wurden mit dem BECKMAN IR 9 gemessen. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem CH 7 der Firma VARIAN MAT, Bremen, bei folgenden Bedingungen: Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 300 μ A, Temperatur der Ionenquelle 200°C, direkte Probenzufuhr (Verdampfungstemperatur 50 bis 110°C). Die Defokussierungsaufnahmen wurden mit einem MAT 711 bei vergleichbaren Bedingungen durchgeführt (ausgenommen Emissionsstrom 800 μ A). Die Masseneinbestimmungen wurden ebenfalls am MAT 711 bei einem Auflösungsvermögen von 10⁴ (bei 10% Tal-Def.) durchgeführt, die Massenabweichungen waren stets kleiner als ± 1 mamu.

Synthese der Modellverbindungen

2 - Nitro - benzaldehyde - di(p - tolyl)thioacetal (2). 1.51 g (0.01 mol) 2 - Nitro - benzaldehyd und 2.7 g (0.022 mol) 4 - Methyl - thiophenol werden in 50 ml Eisessig gelöst und auf 60°C erwärmt. Man gibt 1 ml BF₃-Ätherat hinzu und lässt das Gemisch 2 h rühren. Danach giesst man die Lösung in 1 l 10%-ige wässrige Kaliumacetat-Lösung, äthert aus, trocknet, filtriert, destilliert den Äther ab und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um. Ausbeute: 0.23 g (9% d.Th.) leicht gelbliche Kristalle vom Schmp. 65–66°C. ¹H-NMR: ArCH₃, s 2.33 (6 H), Ar-CH(SR)₂ s 6.34 (1 H), ArH m 7.00–8.10 ppm (12 H). C₂₁H₁₉NO₂S₂ (381.5) Ber. C, 66.11; H, 5.02; N, 3.67; Gef. C, 65.99; H, 5.13; N, 3.72%.

2 - Nitro - selenobenzoessäure - Se - p - tolylester (3). 41.75 g (0.25 mol) 2 - Nitro - benzoessäure werden mit 100 ml frisch über Leinöl dest. Thionylchlorid versetzt, das überschüssige SOCl₂

nach beendeter HCl- und SO₂-Entwicklung im Wasserstrahlvacuum abgesaugt und das so erhaltene rohe 2 - Nitro - benzoessäurechlorid in 150 ml abs. Äther suspendiert. Dazu tropft man 250 ml einer ätherischen Lösung von ca. 0.25 mol 4 - Methyl - selenophenol. Man gibt 20 g Pyridin hinzu, wobei eine heftige Reaktion unter Bildung von Pyridiniumhydrochlorid eintritt. Nach beendetem Zutropfen der Selenokresol-Lösung (alles unter Argon) rührt man 3 h bei Raumtemperatur nach, verdünnt mit 200 ml Äther und schüttelt mit 250 ml 2%-iger Salzsäure aus. Der zurückbleibende weisse Feststoff wird in Methylchlorid gelöst und mit der Ätherphase vereinigt. Der Äther wird am Rotavapor abgezogen, die Methylchloridlösung mehrfach mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet, filtriert und das Methylchlorid abgezogen. Der Rückstand wird aus Äther umkristallisiert. Ausbeute: 24.7 g (31% d.Th.). Schmp. 28–59°C (Zersetzung), gelbe Kristalle. IR(CHCl₃): ν (C=O) 1695 cm⁻¹; ¹H-NMR: ArCH₃, s 2.35 (3 H), ArH m 7.05–8.08 ppm (8 H). C₁₄H₁₁NO₂Se (320.2) Ber. C, 52.50; H, 3.47; Gef. C, 52.14; H, 3.35%.

4 - Methyl - 2' - nitro - diphenylselenid (4). Zu einer alkoholischen Lösung von 25.25 g (0.125 mol) 2 - Brom - nitrobenzol und 14 g (0.25 mol) Kaliumhydroxid tropft man eine ätherische Lösung von ca. 0.125 mol 4 - Methyl - selenophenol. Man kocht 1 h am Rückfluss und schüttelt mit 500 ml wässriger 5%-iger Kalilauge aus. Nach weiterem Extrahieren mit Kalilauge und dem Neutralwaschen mit Wasser trocknet man die Ätherphase über Magnesiumsulfat, filtriert, destilliert den Äther ab und kristallisiert aus Alkohol um. Ausbeute: 19.2 g (53% d.Th.). Schmp. 88–89°C. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol beträgt der Schmp. 92–93°C, gelbe Kristalle. IR(CHCl₃): ν (NO₂) 1330 und 1515 cm⁻¹; ¹H-NMR: ArCH₃, s 2.38 (3 H), ArH m 6.83–8.30 ppm (8 H). C₁₅H₁₁NO₂Se (292.2) Ber. C, 53.43; H, 3.80; N, 4.79; Gef. C, 53.14; H, 3.93; N, 4.62%.

4 - Methyl - 2' - nitro - diphenylselenoxid (5). Die Synthese von 5 erfolgt in 94%-iger Ausbeute (0.02 molarer Ansatz) durch Persäureoxidation des Selenids 4. Schwach gelbliche Kristalle aus Chloroform/Benzin 30–70, Schmp. 158–159°C. IR(CHCl₃): ν (NO₂) 1332 und 1522 cm⁻¹; ¹H-NMR: Ar-CH₃, s 2.30 (3 H), ArH m 7.12–8.63 ppm (8 H). C₁₅H₁₁NO₂Se (308.2) Ber. C, 50.66; H, 3.60; N, 4.54; Gef. C, 50.23; H, 3.26; N, 4.55%.

4 - Methyl - 2' - nitro - diphenylsulfoxid (6). Zu 4.9 g (0.02 mol) 4 - Methyl - 2' - nitro - diphenylsulfid (synthetisiert nach Lit. 8h) in 50 ml Chloroform gelöst, tropft man bei 0°C unter Rühren in 10 Min. eine Lösung von 4.07 g (0.02 mol) 85%-iger *m*-Chloroperbenzoessäure in 100 ml CHCl₃. Man rührt 30 min. bei 20°C nach und schüttelt dann nacheinander mit 2 \times 100 ml ges. Natriumcarbonat-Lösung und 100 ml Wasser aus. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und dem Filtrieren wird das Chloroform abgesaugt und der so erhaltene Feststoff einmal aus Chloroform/Benzin 30–70 umkristallisiert, Schmp. 98°C, Menge: 4.6 g (88% d.Th.). Man kristallisiert noch zweimal aus Aceton/Benzin 30–70 um und erhält so gelbe Nadeln, Schmp. 101–102°C (Lit. 22: Schmp. 139.5°C). IR(CHCl₃): ν (NO₂) 1335 und 1520 cm⁻¹; ¹H-NMR: Ar-CH₃, s 2.30 (3 H), ArH m 7.11–8.63 ppm

[†]J. Martens, K. Praefcke und H. Simon, unveröffentlichte Resultate bezüglich einiger Selenolester und einer 100-stünd. Bestrahlung von 4 - Methyl - 2' - nitro - diphenylselenoxid (5) in Benzol durch Quarz-Glas mit einem Hg-Hochdruckbrenner, die nur das Desoxygenierungsprodukt 4 - Methyl - 2' - nitro - diphenylselenid (4) liefert.—Im Unterschied dazu wurde bei der Bestrahlung des entsprechenden Sulfoxides 6 4 - Methyl - 2' - nitrosodiphenylsulfon erhalten.²²

(8 H). $C_{13}H_{11}NO_3S$ (261.3) Ber. C, 59.75; H, 4.25; N, 5.36; S, 12.27; Gef. C, 59.80; H, 4.25; N, 5.42; S, 12.07. Bei der Oxidation von 5×10^{-3} mol 6 mit H_2O_2 in Eisessig erhält man quantitativ 4 - Methyl - 2' - nitro - diphenylsulfon, Schmp. 155–156°C (Lit. 23; Schmp. 156°C).

3 - Nitro - selenopropionsäure - Se - p - tolylester (7). 5.95 g (0.05 mol) 3 - Nitropropionsäure werden mit einem Überschuss an Oxalylchlorid 24 h bei Raumtemp. gerührt, das nicht verbrauchte Oxalylchlorid im Wasserstrahlvacuum unter Erwärmen auf max. 40°C abgezogen und das so erhaltene Rohchlorid in 50 ml abs. Äther gelöst. Man spült mit Argon und tropft diese Lösung zu einer ätherischen Suspension von ca. 0.05 mol BrMgSe-p-Tolyl. Es entsteht sofort ein weißer Niederschlag. Man rührt 30 Min. bei Raumtemp. nach, extrahiert dreimal mit 200 ml 5%-iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung sowie einmal mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und saugt den Äther am Rotavapor ab. Rohausbeute: 7.2 g orangefarbenes Öl. 7 ist relativ leicht zersetzlich. Zur weiteren Reinigung werden 200 mg Rohprodukt auf einer präparativen DC-Platte gereinigt (Laufmittel: Äther/Benzin 30–70 1:1), und zwar im Tiefkühlschrank unter einer Argon-Atmosphäre. So gewinnt man 40 mg reines 7. IR (CCl_4): $\nu(C=O)$ 1715, $\nu(NO_2)$ 1380 und 1560 cm^{-1} ; 1H -NMR: $ArCH_3$ s 2.39 (3 H), $\alpha-CH_2$ t 3.33 (2 H, J = 6.5 cps), $\beta-CH_2$ t 4.63 (2 H, J = 6.5 cps), ArH m 7.00–7.50 ppm (4 H). $C_{10}H_{11}NO_3Se$ (M^+) Ber. 272.9904; Gef. 272.9906 amu.

3 - Nitro - propionsäure - piperidid. 0.05 mol 3 - Nitro - propionsäurechlorid löst man in 50 ml abs. Äther. Dazu tropft man eine Mischung aus 3.95 g (0.05 mol) Pyridin und 4.25 g (0.05 mol) Piperidin in abs. Äther; sofort fallen weiße Kristalle aus. Man rührt 2 h bei Raumtemp. nach, dekantiert, wäscht mit Äther und schüttelt die Ätherphase zweimal mit je 100 ml Wasser, dreimal mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit Wasser aus. Man trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und chromatographiert an ca. 200 g Kieselgel (ϕ 0.15–0.3, MERCK), Laufmittel: Äther. Das so erhaltene farblose Öl (4.4 g, 51% d.Th.) wird bei halbständigem Erwärmen auf 100°C braun. 100 mg des rohen Piperidids werden durch präparative DC gereinigt (Laufmittel: Äther, dreimaliges Entwickeln). Man isoliert 40 mg Reinprodukt. IR ($CHCl_3$): $\nu(C=O)$ 1640 cm^{-1} ; 1H -NMR: $\alpha-CH_2$ t 3.03 (2 H), $\beta-CH_2$ 4.75 (2 H), m 1.45–1.88 und 3.33–3.73 ppm (10 H). $C_8H_{14}N_2O_3$ (M^+) Ber. 186.1004; Gef. 186.1010 amu.

Danksagung—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Forschungsvorhaben Pr 116/1 und 2), der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin und dem Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, für finanzielle Unterstützung. Der Technischen Universität Berlin danken wir für die Bereitstellung von Mitteln aus dem Forschungsprojektschwerpunkt "Massenspektrometrie" (FPS 5/1). H. Simon dankt der Hermann-Schlösser-Stiftung, Frankfurt/Main, für ein Stipendium.

LITERATUR

- ¹Gleichzeitig XI. Mitteilung "Spektroskopische Untersuchungen"; X. Mitteilung: K. Praefcke, H. Schwarz und C. Weichsel, *Z. Naturforsch.* **31b**, 257 und 896 (1976).
²XXI. Mitteilung "Massenspektrometrische Untersuchung organischer Stickstoffverbindungen"; XX. Mitteilung: K. Praefcke, H. Schwarz und C. Weichsel, *Z. Naturforsch.* **31b**, 257 und 896 (1976).
³J. Seibl und J. Völlmin, *Org. Mass Spectrom.* **1**, 713 (1968).
⁴V. I. Kadentsev, B. M. Zolotarev, O. S. Chizov, Ch.

- Shachidayatov, L. A. Yanovskaya und V. F. Kucherov, *Ibid.* **1**, 899 (1968).
⁵R. T. Aplin, A. R. Hands und A. J. H. Mercer, *Ibid.* **2**, 1017 (1969).
⁶Über die Übertragung eines Sauerstoffs vom Phosphor zum Kohlenstoff bei Verbindungen des Typs $[RC(Cl)_2PO(Cl)_2]^+ \rightarrow [RCO]^+$ berichtet kürzlich: G. Schmidtberg, G. Hägele und G. Bauer, *Ibid.* **9**, 844 (1974).
⁷J. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz, *Tetrahedron Letters* 3707 (1973).
⁸J. Seibl, *Org. Mass Spectrom.* **3**, 417 (1970); ⁹J. Cable, S. A. Kagal und J. K. MacLeod, *Ibid.* **6**, 301 (1972); ¹⁰R. L. Carney, *Ibid.* **6**, 1239 (1972); ¹¹D. Johnston und D. M. Smith, *Ibid.* **9**, 789 (1974); ¹²D. V. Ramana und M. Vairamani, *Ibid.* **9**, 1158 (1974); ¹³S. Middleton, M. Butcher und R. J. Mathews, *Austral. J. Chem.* **27**, 2583 (1974); ¹⁴D. V. Ramana, M. Vairamani und S. Kela, *Org. Mass Spectrom.* **10**, 26 (1975); ¹⁵J. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz, *Liebigs Ann. Chem.* **62** (1975).
¹⁶H. Benoit und J. L. Holmes, *Can. J. Chem.* **47**, 3611 (1969); ¹⁷H. Schwarz und F. Bohlmann, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 283 (1974); ¹⁸B. S. Larsen, J. Becher, S. Hammerum und G. Schroll, *Acta Chem. Scand.* **29B**, 41 (1975).
¹⁹J. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz, *Org. Mass Spectrom.* **8**, 317 (1974); ²⁰J. Martens, K. Praefcke und H. Schwarz, *Tetrahedron* **31**, 1119 (1975).
²¹K. Praefcke und Mitarbeiter, unveröffentlichte Resultate.
²²K. R. Jennings in R. Bonnett und J. G. Davis (Hrg.) *Some Newer Physical Methods in Structural Chemistry*, S. 105. United Trade Press, London (1967).
²³Für eine Klassifizierung dieser Reaktion und weitere Literaturzitate siehe: H. Schwarz, G. Zon und F.-P. Tsui, *Org. Mass Spectrom.* **10**, 1160 (1975).
²⁴M. M. Bursey, *Tetrahedron Letters* 981 (1968).
²⁵E. Rebane, *Acta Chem. Scand.* **24**, 717 (1970); und dort zitierte Literatur.
²⁶H. Budzikiewicz, J. Rullkötter und H. M. Schiebel, *Org. Mass Spectrom.* **6**, 251 (1972).
²⁷K. Praefcke und H. Schwarz, unveröffentlichte Resultate.
²⁸H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, S. 552. Holden-Day, San Francisco (1967).
²⁹M. M. Green, D. S. Weinberg und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3883 (1966); ³⁰H.-F. Grützmaier, J. Winkler und K. Heyns, *Tetrahedron Letters* 6051 (1966).
³¹Auch bei dieser zweiten Möglichkeit bleibt die Herkunft des Wasserstoffs unbestimmt. Es sei aber darauf hingewiesen, dass bei der Eliminierung von OH^+ aus γ - Nitro - buttersäuremethylester der Primärschritt analog Schema 9, Reaktionsweg \odot , verläuft und der Wasserstoff spezifisch aus der der NO_2 -Funktion benachbarten CH_2 -Gruppe stammt: T. A. Molenaar-Langeveld und N. M. M. Nibbering, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 257 (1974).
³²Untersuchungen am ortho - Nitro - benzoessäurepiperidid haben bereits ergeben, dass auch hier ein Sauerstoff-Transfer zum Stickstoff möglich ist.³³ In den entsprechenden ortho - Nitro - benzylaminen findet ein analoger Prozess nicht statt. Dagegen werden hier neuartige, durch die NO_2 -Gruppe induzierte Wasserstoff-Übertragungen beobachtet: H. Schwarz, *Org. Mass Spectrom.* **9**, 826 (1974).
³⁴R. Tanikaga und A. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Japan* **46**, 3814 (1973).
³⁵J. P. Loudon, *J. Chem. Soc.* 218 (1936).