

Chem. Ber. 117, 187–202 (1984)

Gasphasen-Reaktionen, 40<sup>1)</sup>**Selenoformaldehyd: hochkorrelierte Wellenfunktion und photoelektronenspektroskopischer Nachweis***Hans Bock*\*<sup>a</sup>, *Sitki Aygen*<sup>a2)</sup>, *Pavel Rosmus*<sup>a</sup>, *Bahman Solouki*<sup>a</sup> und *Eckhard Weißflog*<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt am Main<sup>a</sup>,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M 50, und  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg<sup>b</sup>,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 18. März 1983

Nach dem unbekanntem Molekül Selenoformaldehyd,  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$ , wird systematisch gesucht, beginnend mit der Vorausberechnung seines Ionisationsmusters aus ab-initio-PNO-CI- und CEPA-Wellenfunktionen. Als Selen-Ausgangsverbindungen werden  $\text{H}_3\text{CSeSeCH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{CSeCN}$ ,  $\text{H}_3\text{CSeCl}$  und  $(\text{H}_2\text{CSe})_3$  im Gasstrom unter PE-spektroskopischer Echtzeit-Analytik pyrolysiert: Aus den Pyrolysegemisch-Spektren läßt sich durch Spektren-Subtraktion mit Hilfe eines Rechners ein Ionisationsmuster herauschälen, das mit der quantenchemischen Voraussage für  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$  zufriedenstellend korreliert. Zur weiteren Stützung der Spektrenzuordnung werden Selenoacetaldehyd,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{Se}$ , und Selenocarbonyldifluorid,  $\text{F}_2\text{C}=\text{Se}$ , durch thermische Monomerisierung von  $((\text{H}_3\text{C})\text{HCSe})_3$  und  $(\text{F}_2\text{CSe})_2$  dargestellt.

**Gas Phase Reactions, 40<sup>1)</sup>****Selenoformaldehyde: Highly Correlated Wave Function and Photoelectron Spectroscopic Evidence**

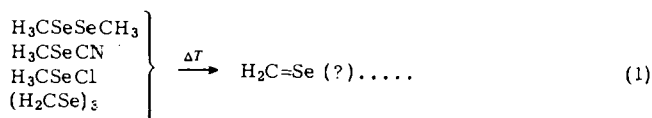
A systematic search for the unknown molecule selenoformaldehyde,  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$ , starts with the precalculation of its ionization pattern from ab-initio-PNO-CI and CEPA wave functions. The selenium precursors  $\text{H}_3\text{CSeSeCH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{CSeCN}$ ,  $\text{H}_3\text{CSeCl}$ , and  $(\text{H}_2\text{CSe})_3$  are pyrolyzed in a flow system under PE spectroscopic real-time analysis: Applying "computerized spectra stripping" to the PE spectra of the pyrolysis mixtures, an ionization pattern can be extracted which correlates satisfactorily with the quantum chemical prediction for  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$ . To further support the assignment, selenoacetaldehyde,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{Se}$ , and selenocarbonyl difluoride,  $\text{F}_2\text{C}=\text{Se}$ , are prepared by thermal monomerization of  $((\text{H}_3\text{C})\text{HCSe})_3$  and  $(\text{F}_2\text{CSe})_2$ , respectively.

Eigenschaften unbekannter Moleküle können heutzutage durch ab-initio-Verfahren, welche die Elektronen-Korrelation<sup>3,4)</sup> weitgehend berücksichtigen, zuverlässig vorausberechnet werden<sup>5)</sup>. Ein solches Vorgehen ist z. B. bei der PE-spektroskopischen Identifizierung kurzlebiger Zwischenprodukte an Hand ihrer Ionisationsmuster<sup>6)</sup> von Vorteil<sup>7)</sup>.

Monomerer Selenoformaldehyd,  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$ , ist unbekannt<sup>8)</sup>. Demgegenüber läßt sich der iso(valenz)elektronische Thioformaldehyd,  $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ , der unterdessen radioastronomisch im Welt-raum nachgewiesen wurde<sup>9)</sup>, auch im Laboratorium in reiner Form<sup>10)</sup> über zahlreiche verschiedenartige Gasreaktionen<sup>11,12)</sup> darstellen und trotz seiner Unbeständigkeit<sup>13)</sup> spektroskopisch ein-

deutig charakterisieren<sup>14)</sup>. Als kurzlebige Selenocarbonyl-Spezies konnten bereits die Methyl-Verbindung  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{Se}$  mikrowellen-spektroskopisch nachgewiesen<sup>15)</sup> sowie  $\text{F}_2\text{C}=\text{Se}$  in Matrix isoliert<sup>16)</sup> werden. Höher alkylierte Derivate  $\text{R}_2\text{C}=\text{Se}$  wie Di-*tert*-butylselenoketon lassen sich bei Raumtemperatur handhaben<sup>17)</sup>. Angeführt sei weiterhin, daß die Struktureinheit  $(\text{H}_2\text{C}-\text{Se})$  kürzlich durch Umsetzung von  $\mu$ -Selen- $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Komplexen mit Diazomethan in der Metall-Koordinations-sphäre als Ligand erzeugt und röntgenstrukturanalytisch sichtbar gemacht werden konnte<sup>18)</sup>.

Ausgehend von PE-spektroskopischen Nachweisen instabiler Selen-Verbindungen wie Selenoketen,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{Se}$ <sup>19)</sup>, oder Benzoseleniren,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}$ <sup>20)</sup>, in heißen Gasströmen, erschien auch monomerer Selenoformaldehyd ein aussichtsreicher Kandidat, die vorteilhafte Meßmethodik<sup>6)</sup> weiterhin zu erproben. Im folgenden wird über die quantenchemische Vorausberechnung des Ionisationsmusters von  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$  sowie über Versuche berichtet, dieses Molekül unter den thermischen Zersetzungsprodukten der in (1)



aufgeführten Verbindungen PE-spektroskopisch zu entdecken. Um die Zuordnung zum vorausberechneten Ionisationsmuster durch Molekülzustandsvergleich stützen zu können, werden durch Pyrolysen von 2,4,6-Trimethyl-*s*-triselelan  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{Se}$  und aus 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diselenetan  $\text{F}_2\text{C}=\text{Se}$  in der Gasphase erzeugt und ihre PE-Spektren aufgenommen.

### A. Berechnung des Ionisationsmusters von $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$

PE-spektroskopisch meßbare vertikale Ionisierungsenergien  $IE_n^v$  sind Energiedifferenzen zwischen dem elektronischen Grundzustand des neutralen Moleküls  $M$  und den elektronischen Zuständen des durch Elektronen-Ausstoß erzeugten Radikalkations  $M^{\cdot\oplus}$ . Zu ihrer Berechnung können unterschiedliche Näherungen dienen. Meist werden sie entsprechend *Koopmans'* Theorem<sup>3)</sup>,  $IE_n^v = -\epsilon_j^{\text{SCF}}$ , den aus „Self Consistent Field“-Verfahren<sup>3)</sup> gewonnenen Orbitalenergien  $-\epsilon_j^{\text{SCF}}$  für  $M$  gleichgesetzt. Dabei bleiben jedoch die Veränderung der Wellenfunktion nach Entfernung des Elektrons zu  $M^{\cdot\oplus}$  und auch die in  $M$  und  $M^{\cdot\oplus}$  verschiedenartige Korrelation unberücksichtigt<sup>3)</sup>. Eine Reihe theoretischer Verfahren erlaubt jedoch – über die *Koopmans*-Näherung hinausgehend –, genaue Energiedifferenzen zwischen  $M$  und  $M^{\cdot\oplus}$  zu berechnen. So werden für die einzelnen elektronischen Zustände von  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$  zunächst separate Rechnungen nach dem „Restricted Hartree Fock“-Verfahren durchgeführt (vgl. Exp. Teil) und dann die Energiedifferenzen gebildet (Tab. 1:  $\Delta E^{\text{SCF}}$ ). Die Elektronenkorrelation wird mit Hilfe von „Pseudo Natural Orbit Pair-Configuration Interaction“- sowie von „Coupled Electron Pair Approach“-Verfahren<sup>4)</sup> einbezogen (Tab. 1:  $\Delta E^{\text{PNO-Cl}}$  und  $\Delta E^{\text{CEPA}}$ ). Der Korrelationsbeitrag zur Ionisierungsenergie wird als  $IE_n^v - \Delta E^{\text{SCF}}$  definiert und unter der Annahme, daß 65% hiervon in den PNO-CEPA-Rechnungen erfaßt werden ( $\Delta E^{\text{CEPA}} - \Delta E^{\text{SCF}}$ ), werden schließlich die für das Ionisationsmuster von  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$  empfohlenen Werte mit Fehlergrenzen abgeschätzt (Tab. 1).

Tab. 1. Berechnete Näherungswerte für vertikale Valenz-Ionisierungsenergien (in eV) für  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$  (vgl. Text)

| Zustand                          | $-\varepsilon_i^{\text{SCF}}$ | $\Delta E^{\text{SCF}}$ | $\Delta E^{\text{PNO-CI}}$ | $\Delta E^{\text{CEPA}}$ | Empfohlene Werte |
|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------|
| $\tilde{X}(\tilde{2}\text{B}_2)$ | 8.96                          | 7.99                    | 8.35                       | 8.52                     | $8.8 \pm 0.2$    |
| $\tilde{A}(\tilde{2}\text{B}_1)$ | 10.48                         | 9.82                    | 10.41                      | 10.65                    | $11.10 \pm 0.2$  |
| $\tilde{B}(\tilde{2}\text{A}_1)$ | 13.83                         | 12.91                   | 12.94                      | 12.92                    | $12.90 \pm 0.3$  |
| $\tilde{C}(\tilde{2}\text{B}_2)$ | 17.53                         | 15.70                   | 15.30                      |                          |                  |
| $\tilde{D}(\tilde{2}\text{A}_1)$ |                               | 20.90                   |                            |                          |                  |
| $\tilde{E}(\tilde{2}\text{A}_1)$ |                               | 26.79                   |                            |                          |                  |

Für Details der Berechnungen wird auf die Angaben im Experimentellen Teil verwiesen; angeführt sei jedoch, daß die innerhalb des SCF-Verfahrens optimierte Bindungslänge  $d_{\text{C}=\text{Se}}^{\text{SCF}} = 175$  pm mit der für Selenoacetaldehyd mikrowellen-spektroskopisch ermittelten von  $d_{\text{C}=\text{Se}}^{\text{exp}} = 175.8 \pm 1$  pm<sup>15)</sup> innerhalb der angegebenen Fehlergrenze übereinstimmt.

Für das He(I)-Photoelektronen-Spektrum von Selenoformaldehyd wird vorausgesagt: Zwei der insgesamt für 12 Valenzelektronen von  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$  erwarteten Ionisierungsenergien sollten außerhalb des Meßbereiches bis etwa 21 eV liegen. Einschränkend ist dabei anzumerken, daß die betreffenden Zustände (Tab. 1:  $\tilde{D}(\tilde{2}\text{A}_1)$  und  $\tilde{E}(\tilde{2}\text{A}_1)$ ) – ein Gleiches gilt auch bereits für den Zustand  $\tilde{C}(\tilde{2}\text{B}_2)$  – nicht mehr durch die sogenannte „Koopmans-Konfiguration“ beschreibbar sind, sondern einen Teil ihrer Intensität an elektronenangeregte Zustände gleicher Symmetrie, sogenannte „shake up-Zustände“, verlieren. Innerhalb des He(I)-Meßbereiches ist die erste PE-Bande der Selen-Elektronenpaar-Ionisierung<sup>21)</sup> zum Radikalkation-Grundzustand  $\tilde{X}(\tilde{2}\text{B}_2)$  zuzuordnen und sollte ihren Schwerpunkt bei etwa 8.8 eV aufweisen. Die zweite Ionisierung ist vom  $\pi_{\text{CSe}}$ -Typ<sup>21)</sup> und sollte bei etwa 11.1 eV liegen (Tab. 1: Zustand  $\tilde{A}(\tilde{2}\text{B}_1)$ ). Die nachfolgenden Ionisierungen mit überwiegendem Anteil der  $\sigma_{\text{CSe}}$ - oder  $\sigma_{\text{CH}_2}$ -Bindungen (Tab. 1: Zustände  $\tilde{B}(\tilde{2}\text{A}_1)$  und  $\tilde{C}(\tilde{2}\text{B}_2)$ ) werden bei etwa 12.9 eV und 15.30 eV erwartet.

## B. Thermische Zersetzungen

Zur Zuordnung der nachstehend diskutierten Pyrolysegemisch-PE-Spektren seien in (2) die literaturbekannten Ionisationsmuster häufiger auftretender Selen-Verbindungen vorangestellt (vgl. Abb. 3).

| M                                       | $IE_n^v; n = 1$ | 2                    | 3                    | 4                    | 5    |     |
|---|-----------------|----------------------|----------------------|----------------------|------|-----|
| $\text{H}_2\text{Se}^{22)}$             | 9.93            | 12.9                 | 14.7                 |                      |      |     |
| $\text{CSe}_2^{23)}$                    | 9.27            | 9.54                 | 11.7                 | 13.6                 | 15.9 | (2) |
| $\text{H}_3\text{CSeH}^{24)}$           | 9.06            | (11.6) <sup>a)</sup> | (13.0) <sup>a)</sup> |                      |      |     |
| $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Se}^{25)}$ | 8.40            | 11.0                 | 12.0                 | (14.0) <sup>b)</sup> |      |     |

a) Abgeschätzt aus Lit.<sup>2)</sup> und Lit.<sup>25)</sup>. – b) Überlappende Banden.

Die PE-Spektren weiterer Pyrolyseprodukte wie HCl oder HCN finden sich in Spektren-Atlanten<sup>26,27)</sup> abgebildet.

### Dimethyldiselenid

Das PE-Spektrum von  $\text{H}_3\text{CSeSeCH}_3$ <sup>28)</sup> wird von den spitzen Banden der beiden Selenelektronenpaar-Ionisierungen bei 8.56 eV und 8.67 eV sowie der  $\sigma_{\text{SeSe}}$ -Ionisierung bei 10.67 eV beherrscht. Thermische Zersetzung bei 860 K und  $10^{-2}$  mbar in einem spiralförmigen Rohr von 2 m Länge liefert ausschließlich  $\text{H}_3\text{CSeCH}_3$  und  $\text{H}_3\text{CSeH}$ <sup>24)</sup>; im Gegensatz zur  $\text{H}_3\text{CSSCH}_3$ -Pyrolyse, bei der  $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$  im Produktgemisch identifiziert werden kann<sup>29)</sup>. Wird die Thermolyse in einer kürzeren Heizzone und bei höherer Temperatur durchgeführt, so registriert man PE-Spektren, deren markanter niederenergetischer Bereich in Abb. 1 wiedergegeben ist.

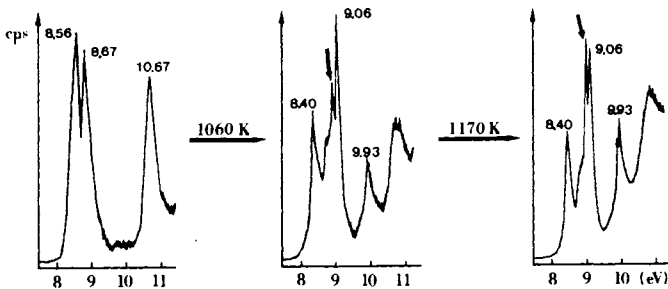
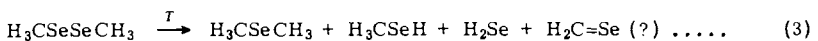


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren zwischen 8 eV und 11 eV für  $\text{H}_3\text{CSeSeCH}_3$  und seine Pyrolyseprodukte bei 1060 K und 1170 K (vgl. Text)

Aus dem Vergleich der PE-Spektren (Abb. 1) folgt unter Zuhilfenahme der  $IE^*_\pi$ -Liste (2): Mit steigender Temperatur sinken die Intensitäten der  $\text{H}_3\text{CSeSeCH}_3$ -Ionisierungsbanden bei 8.56 eV, 8.67 eV und 10.67 eV zunehmend ab. Dafür treten neue Banden auf, die  $\text{H}_3\text{CSeCH}_3$  (8.40 eV),  $\text{H}_3\text{CSeH}$  (9.06 eV) und  $\text{H}_2\text{Se}$  (9.93 eV) zugeordnet werden. Offen bleibt der Ursprung der bei 8.95 eV mit zunehmender Peak-Intensität auftretenden Bande (Abb. 1: ↓?), die nach den quantenchemischen Vorausberechnungen (Tab. 1) möglicherweise dem gesuchten Selenoformaldehyd zuzuweisen sein könnte. Insgesamt führt die  $\text{H}_3\text{CSeSeCH}_3$ -Pyrolyse unter den vorgegebenen Bedingungen zu einem Produktgemisch (3)<sup>24)</sup>, in welchem sich  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$  nicht eindeutig nachweisen läßt.



### Methylselenocyanat

$\text{H}_3\text{CSeCN}$  läßt sich aus  $\text{H}_3\text{CI}$  und  $\text{KSeCN}$  leicht herstellen<sup>30)</sup>; sein PE-Spektrum (Abb. 2) ist literaturbekannt<sup>31)</sup>. Es ist thermisch relativ stabil und beginnt erst oberhalb 1070 K  $\text{HCN}$  abzuspalten (Abb. 2).

Hierbei wird zugleich eine vorgelagerte Ionisierungsnadel bei 8.95 eV sichtbar, die auch bei der Pyrolyse von  $\text{H}_3\text{CSeSeCH}_3$  auftrat (Abb. 1) und möglicherweise (vgl. Tab. 1 und (2))  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$  als dem nach  $\text{HCN}$ -Abspaltung hinterbleibenden Molekülrest zuzusprechen ist. Bei Temperatursteigerung um weitere 100 K wird die thermische Zersetzung wiederum unspezifisch; man erkennt nach (2)  $\text{CSe}_2$  und  $\text{H}_2\text{Se}$ ; die zwischen

10.5 und 11 eV angedeuteten Zacken könnten der schwingungsfineinstrukturierten  $\pi$ -Ionisierung von Ethen<sup>26,27)</sup> – gebildet nach Se-Abspaltung – entstammen.

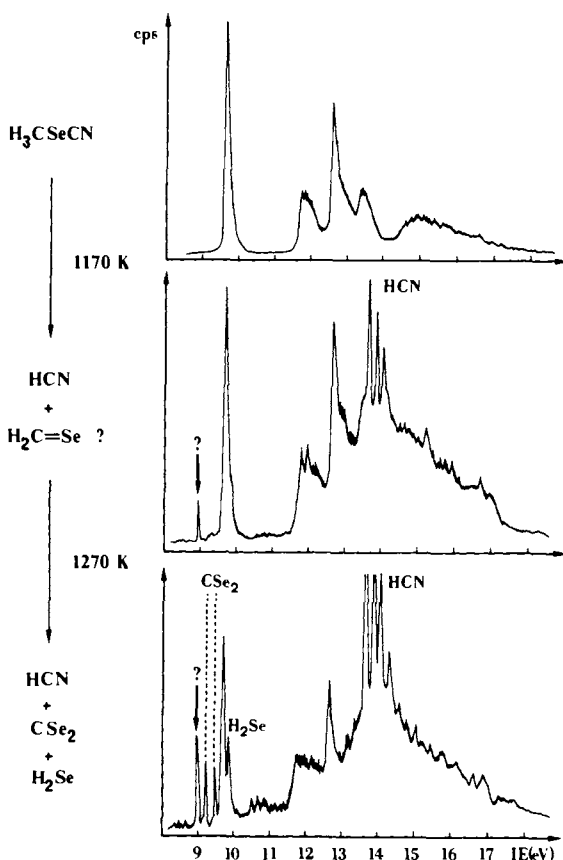


Abb. 2. He(I)-PE-Spektren von  $H_3CSeCN$  und seinen Pyrolyseprodukten bei 1170 K und 1270 K

Die offenbar einheitlich verlaufende Thermolyse bei 1170 K (Abb. 2) legt nahe, die HCN-Abspaltungstemperatur durch chemische Umsetzung oder durch heterogene Katalyse<sup>32)</sup> zu erniedrigen: Reaktion mit festem KOH liefert bei 300 K ein Gemisch von  $H_3CSeSeCH_3$  und  $H_2O$ <sup>26,27)</sup> (Abb. 3 und Exp. Teil). Ein Cu-dotierter  $\alpha, \gamma$ - $Al_2O_3$ -Kontakt senkt die erforderliche Zersetzungstemperatur um mehr als 600 K; fraktionierende Verdampfung des in einer 140-K-Kühlfalle ausgefrorenen 420-K-Pyrolysegemisches ergibt als Hauptprodukt  $H_3CSeCH_3$  (Abb. 3 und Exp. Teil). Über einem  $CuCl_2/Cu$ -Gemisch (vgl. Exp. Teil) entsteht bei 510 K ein Produktgemisch, in dem sich nach fraktionierendem Umkondensieren  $H_3CSeCl$  durch PE-Spektrenvergleich (Abb. 3) mit dem iso(valenz)elektronischen  $H_3CSeCl$ <sup>33)</sup> identifizieren läßt.

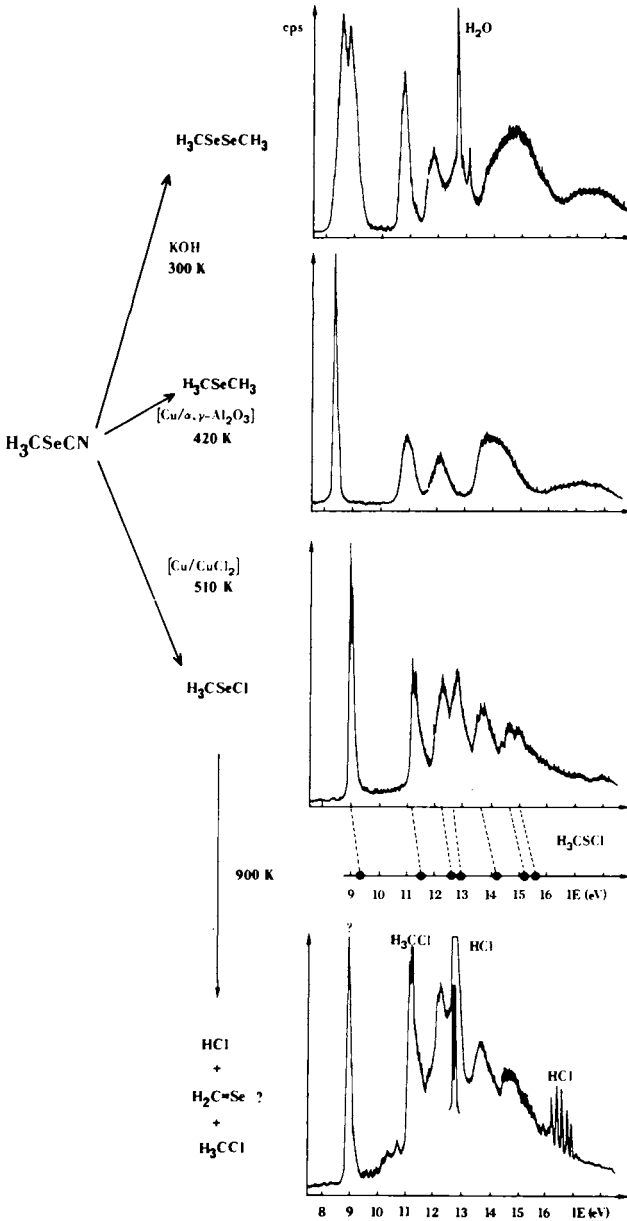


Abb. 3. He(I)-PE-Spektren zu Umsetzungen von  $\text{H}_3\text{CSeCN}$ : Reaktion mit KOH zu einem  $\text{H}_3\text{CSeSeCH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch; Thermolyse an  $\text{Cu}/\alpha,\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu einem Substanzgemisch, in dem sich bei fraktionierender Verdampfung  $\text{H}_3\text{CSeCH}_3$  nachweisen läßt; sowie Umhalogenierung mit  $\text{CuCl}_2/\text{Cu}$  zu  $\text{H}_3\text{CSeCl}$ , dessen 900-K-Pyrolyse  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{CCl}$  und möglicherweise ein Produkt mit  $IE_1 \approx 9 \text{ eV}$  (? , vgl. Text) ergibt

### Methylselenenylchlorid

Das durch Umhalogenierung von  $\text{H}_3\text{CSeCN}$  an  $\text{CuCl}_2/\text{Cu}$  entstandene und durch fraktionierende Umkondensation gereinigte  $\text{H}_3\text{CSeCl}$  spaltet bei Temperaturen  $> 850 \text{ K}$   $\text{HCl}$  ( $IE_1^\gamma = 12.8 \text{ eV}$ ,  $IE_2^\gamma = 16.28 \text{ eV}$  mit  $\Delta v^\ominus = 2660 \text{ cm}^{-1 25}$ ), sowie  $\text{Se}$  zu  $\text{H}_3\text{CCl}$  ( $IE_1^\gamma = 11.29 \text{ eV}^{26,27}$ ) ab. Das Zersetzungsgemisch zeigt des weiteren eine nadelartige Ionisierungsbande bei etwa  $9 \text{ eV}$  (Abb. 3: ?), deren Zuordnung zu  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$  durch Überlappung mit der 1. Bande des nicht vollständig zerfallenen  $\text{H}_3\text{CSeCl}$  (Abb. 3: Banden bei  $12.3$  und  $13.8 \text{ eV}$ ) verhindert wird. Im Gegensatz zu der uneinheitlichen Zersetzung von  $\text{H}_3\text{CSeCl}$  entstehen bei der Thermolyse von  $\text{H}_3\text{CSCl}$  ausschließlich  $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$  und  $\text{HCl}^{10,11}$ .

### s-Triselenan

Die Pyrolyse des „Selenoformaldehyd-Trimeren“,  $(\text{H}_2\text{CSe})_3^{34}$ , wird apparativ wie folgt optimiert: Bei Verwendung eines extern beheizten Thermolyserohres von etwa  $50 \text{ cm}$  Länge, d. h. langem Weg der Pyrolyseprodukte bis zur Ionisierungsquelle, werden bei  $970 \text{ K}$  Ofentemperatur ausschließlich die Ionisationsmuster (2) von  $\text{H}_3\text{CSeCH}_3$  und  $\text{CSe}_2$  beobachtet. Bei Verkürzung des Abstandes zwischen Ofenende und Meßzone auf  $20 \text{ cm}$  tritt zusätzlich eine Bande bei  $8.95 \text{ eV}$  auf. Eine Kurzweg-Pyrolyse im Abstand von nur etwa  $3 \text{ cm}$  und bei einem Druck von  $10^{-4} \text{ mbar}$  unter Benutzung

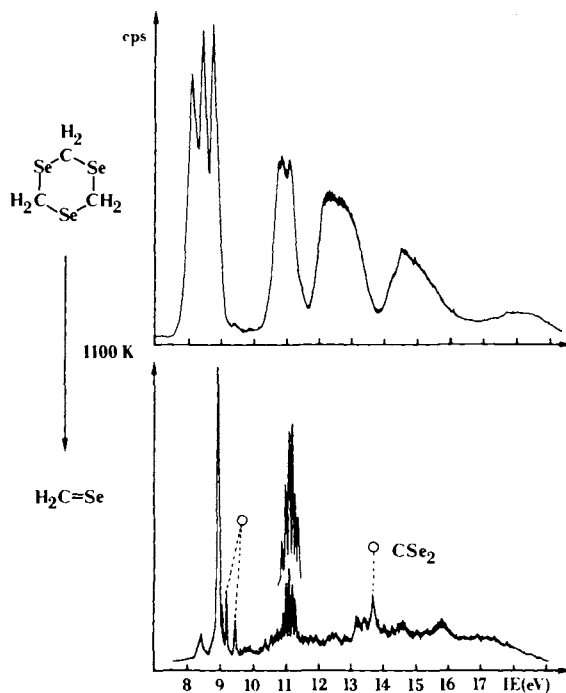


Abb. 4. He(I)-PE-Spektren von *s*-Triselenan und seinen Pyrolyseprodukten bei  $1100 \text{ K}$

des Elektronenstoß-Ofens<sup>35)</sup> zum Photoelektronen-Spektrometer Leybold Heraeus UPG 200<sup>6)</sup> führte schließlich zum Erfolg (Abb. 4): Es gelang, die Bildung von  $\text{H}_3\text{CSeCH}_3$ ,  $\text{CSe}_2$  und  $\text{H}_2\text{Se}$  weitgehend herabzusetzen; das PE-Spektrum mit ihren geringsten Anteilen zeigt Abb. 4.

Wie ersichtlich (Abb. 4), ist das Ionisationsmuster des Trimeren ( $\text{H}_2\text{CSe}$ )<sub>3</sub> bei 1100 K vollständig verschwunden. Man erkennt nach (2) geringe Anteile von  $\text{H}_3\text{CSeCH}_3$  ( $IE_n^v = 8.40$  eV),  $\text{CSe}_2$  ( $IE_1 = 9.27$  eV und  $IE_2 = 9.54$  eV) und  $\text{H}_2\text{Se}$  ( $IE_1^v = 9.93$  eV). Neue Banden, deren Zuordnung zu  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$  anhand der Erwartungswerte (Tab. 1) diskutiert wird, treten bei 8.95, 11.10 und 12.7 eV auf. Kurzwegpyrolyse-Massenspektren finden sich im Experimentellen Teil abgebildet.

### 2,4,6-Trimethyl-s-triselenan

Nach mikrowellen-spektroskopischen Untersuchungen bildet sich bei der thermischen Zersetzung des Selenoacetaldehyd-Trimeren monomerer Selenoacetaldehyd<sup>15)</sup>. In der bereits für ( $\text{H}_2\text{CSe}$ )<sub>3</sub> verwendeten Kurzwegpyrolyse-Anordnung kann das 2,4,6-Trimethyl-Derivat bei 1000 K ohne erkennbare Bildung weiterer Zersetzungsprodukte vollständig monomerisiert werden (Abb. 5).

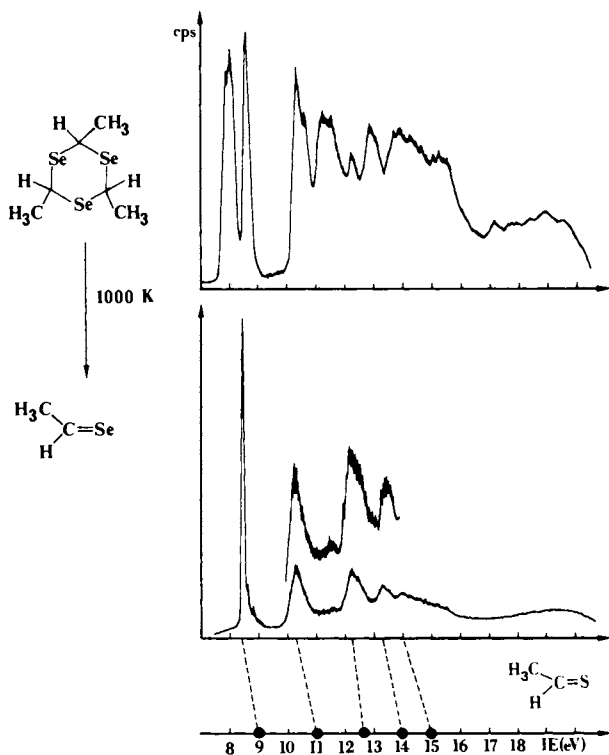


Abb. 5. He(I)-PE-Spektren von 2,4,6-Trimethyl-s-triselenan und von monomerem Selenoacetaldehyd bei 1000 K. Zum Vergleich ist das Ionisationsmuster von Thioacetaldehyd<sup>11)</sup> angegeben



Das PE-Spektrum des 2,4,6-Trimethyl-Derivates (Abb. 5) zeigt – wie das von *s*-Tri-thian<sup>36)</sup> und im Gegensatz zu dem von *s*-Triselenan (Abb. 4) – das nach einem Perimeter-Modell für drei gleichartige Selen-Elektronenpaare erwartete Aufspaltungsmuster im Intensitätsverhältnis 2:1<sup>36)</sup>. Auch im Falle der iso(valenz)elektronischen Acetaldehyd-Derivate  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{Se}$  und  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{S}$ <sup>11)</sup> sind die einander entsprechenden  $\text{M}^{\oplus}$ -Zustände direkt vergleichbar (Abb. 5); die Verschiebung nach niedrigeren Ionisierungsenergien läßt sich auf die geringere effektive Kernladung von Selen zurückführen.

### 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diselenetan

Zur nachfolgenden Diskussion der PE-Spektren ist wegen des literaturbekannten „Perfluor-Effektes“, d. h. der unterschiedlichen Beeinflussung von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Ionisierungsenergien durch Fluor-Substituenten<sup>37)</sup>, auch das des Difluor-Derivates  $\text{F}_2\text{C}=\text{Se}$  erwünscht. Hierzu wird die von Haas und Mitarbb.<sup>16)</sup> veröffentlichte Monomerisierung von Tetrafluordiselenetan benutzt (Abb. 6).

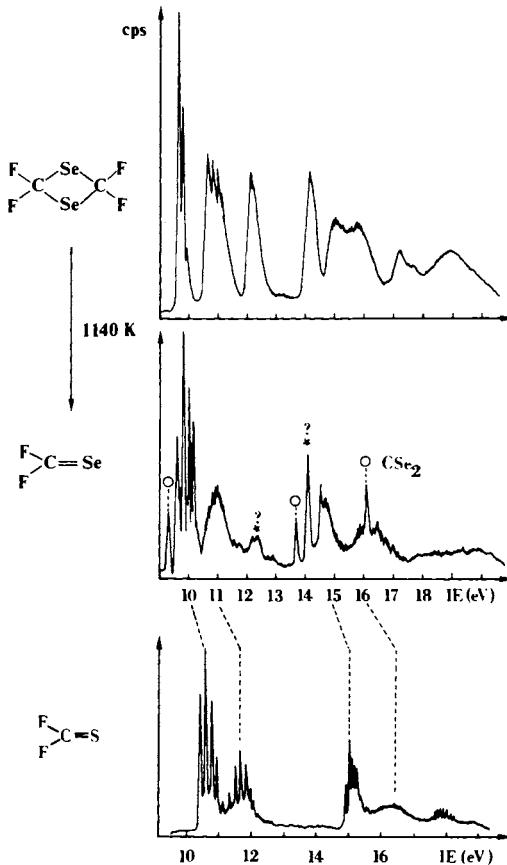


Abb. 6. He(I)-PE-Spektren von 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diselenetan und seinen Pyrolyseprodukten bei 1140 K sowie des iso(valenz)elektronischen Difluorthiophosgens<sup>38)</sup>

Wie bei den Pyrolysen anderer Selen-Verbindungen (vgl. Abb. 1, 3 oder 4) entsteht auch bei der thermischen Zersetzung von  $(F_2CSe)_2$  ein Produktgemisch: So könnte im 1140-K-PE-Spektrum (Abb. 6) die erste Bande bei etwa 9.3 eV nach (2)  $CSe_2$  zuzuordnen sein; die Nadeln bei 16.05 eV und 16.40 eV durch Reaktion mit der Glasoberfläche entstandenem  $HF^{39)}$ . Zur Erkennung des Ionisationsmusters von  $F_2C=Se$  wurde daher das PE-Spektrum des iso(valenz)elektronischen Difluorthiophosgens<sup>38)</sup> in Abb. 6 mit aufgenommen.

### C. Diskussion des PE-spektroskopischen Nachweises von $H_2C=Se$

In den Pyrolyseprodukt-PE-Spektren von  $H_3CSeSeCH_3$  (Abb. 1), von  $H_3CSeCN$  (Abb. 2), von  $H_3CSeCl$  (Abb. 3) und insbesondere von *s*-Triselenan (Abb. 4) wird übereinstimmend eine nadelartige Bande bei 8.95 eV beobachtet, welche mit der vorausgerechneten Selen-Elektronenpaar-Ionisierung zum Grundzustand  $\bar{X}(^2B_2)$  des  $H_2C=Se$ -Radikalkations in Einklang wäre. Andererseits verlaufen die thermischen Zersetzungen von Selen-Verbindungen im Gegensatz zu denen der entsprechenden Schwefel-Analoga<sup>10-13,24,38)</sup> uneinheitlich: Häufig werden als thermodynamisch stabile Zersetzungs-Endprodukte  $H_2Se$  und  $CSe_2$  sowie auch Selen-freie Verbindungen an ihren charakteristischen PE-Banden erkannt. Zur weitgehenden „Extraktion“ eines Selenoformaldehyd-Ionisationsmusters wird daher das PE-Spektrum aus der 1100-K-Pyrolyse von *s*-Triselenan (Abb. 4) durch Abfahren der Bandenkonturen in einem Plotter digitalisiert und die PE-Spektren der Nebenprodukte  $H_3CSeCH_3$ ,  $CSe_2$  und  $H_2Se$  entsprechend den Intensitäten charakteristischer Einzelbanden subtrahiert (Abb. 7).

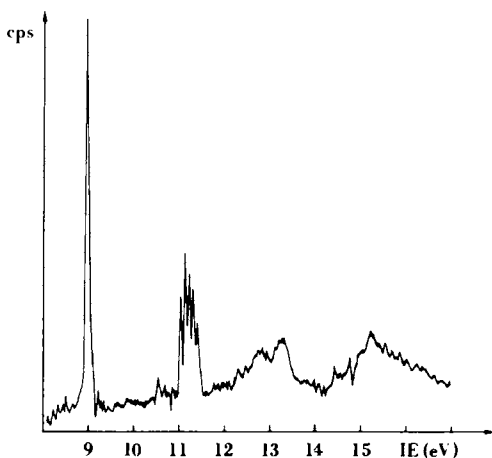


Abb. 7. He(I)-PE-Spektrum der 1100-K-Pyrolyse von *s*-Triselenan nach Computer-Subtraktion der Anteile von  $H_3CSeCH_3$ ,  $CSe_2$  und  $H_2Se$  (vgl. Abb. 4 und (2))

Das nach der als „computerized spectra stripping“ bezeichneten<sup>40)</sup> Subtraktion von Nebenprodukt-Anteilen hinterbleibende PE-Spektrum (Abb. 7) zeigt noch 6 prominente Banden, von denen nach den PNO-CEPA-Berechnungen (Tab. 1) und den Korrelationsdiagrammen (Abb. 8) für die iso(valenz)elektronischen Verbindungsreihen

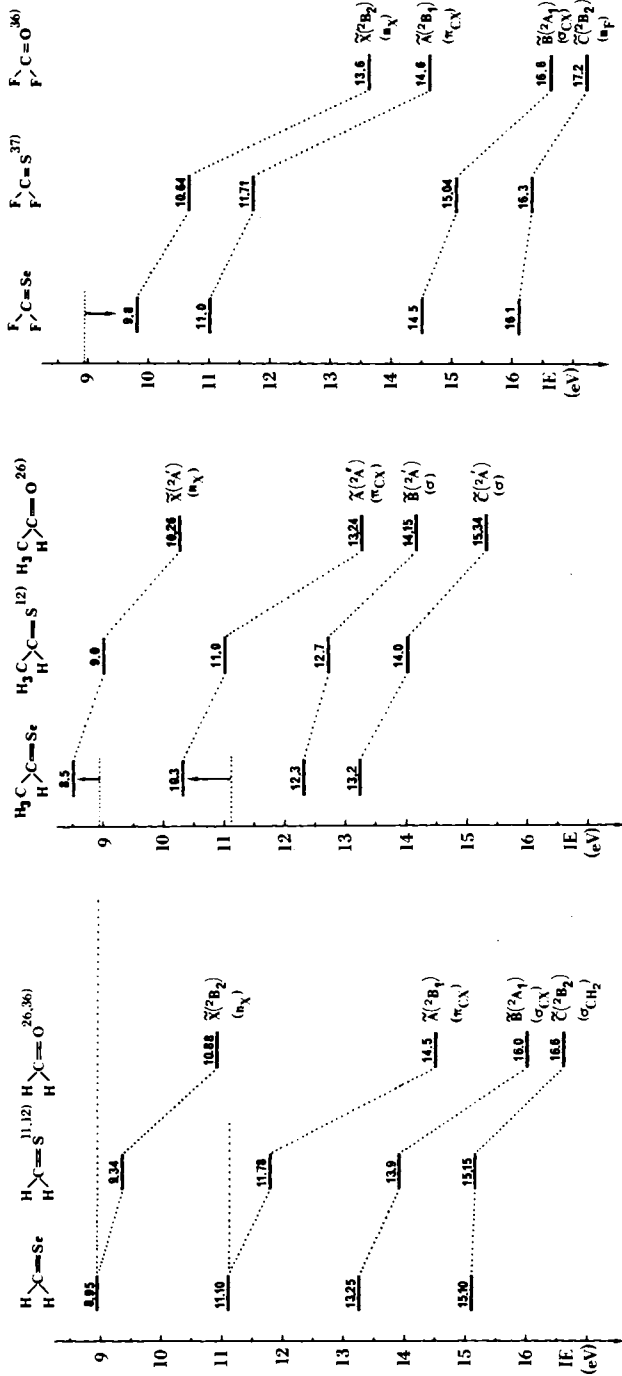


Abb. 8. Korrelationsdiagramme der 4 niedrigsten Radikalkation-Zustände für die iso(valenz)elektronischen Verbindungsreihen  $\text{H}_2\text{C}=\text{X}$ ,  $\text{F}_2\text{C}=\text{X}$  und  $(\text{H}_3\text{C})\text{HC}=\text{X}$  mit  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{O}$

$\text{H}_2\text{C}=\text{X}$ ,  $\text{F}_2\text{C}=\text{X}$  und  $(\text{H}_3\text{C})\text{HC}=\text{X}$  diejenigen bei 8.95 eV, 11.10 eV, 13.25 eV und (15.1) eV Selenoformaldehyd zugeordnet werden.

Zu den einzelnen Radikalkation-Zuständen des gesuchten  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$  ist ausgehend von den PE-spektroskopischen Bandenkonturen (Abb. 7), den PNO-/CEPA-Rechnungen (Tab. 1) sowie dem zur Zuordnung üblichen<sup>41)</sup> Vergleich „gleichartiger Zustände chemisch verwandter Verbindungen“ (Abb. 8) anzumerken:

**Grundzustand  $\tilde{X}^2B_1$ :** Die nadelartige erste PE-Bande (Abb. 7) gleicht der von  $\text{H}_2\text{C}=\text{S}$ <sup>10,11)</sup> oder der von  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ <sup>26)</sup> und kann daher bereits anhand ihrer Kontur (Halbwertsbreite  $\approx 0.1$  eV, keine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur) sowie anhand der PNO-/CEPA-Rechnungen der Ionisierung eines „nichtbindenden“ Elektrons aus dem Selen-Elektronenpaar zugewiesen werden. Im resultierenden Radikalkation-Zustand wird die Ladung zu einem Teil in den gleichsymmetrischen  $\sigma_{\text{CH}}$ -Bindungsbereich verteilt. Diese „Zumischung“ ist substituentenabhängig und erlaubt daher, die vorgeschlagene Zuordnung wie folgt zu erhärten: Nach Störung 2. Ordnung<sup>42)</sup> spielt die Energiedifferenz der koppelnden Untereinheiten – in Derivaten  $\text{YZ}=\text{Se}$  des Elektronenpaares  $n_{\text{Se}}$  und der Bindungen  $\sigma_{\text{CY}}$  und  $\sigma_{\text{CZ}}$  ( $Y, Z = \text{H, F, C}$ ) – eine wesentliche Rolle. Ausgehend von  $n_{\text{Se}} \approx 9.5$  eV und  $\sigma_{\text{CH}} \approx 14$  eV erwartet<sup>6,41)</sup> und findet man bei Methyl-Substitution ( $\sigma_{\text{CC}} \approx 12$  eV) eine Anhebung und bei Fluor-Substitution ( $\sigma_{\text{CF}} \approx 16$  eV) eine Absenkung der 1. Ionisierungsenergie (Abb. 8:  $\uparrow$ ,  $\downarrow$ ). Innerhalb der einzelnen Verbindungsreihen  $\text{YZ}=\text{X}$  ist die überlagerte Störung 1. Ordnung, d. h. Absenkung der 1. Ionisierungsenergie mit steigender effektiver Kernladung von  $\text{X} = \text{Se} < \text{S} \ll \text{O}$  deutlich zu erkennen.

Die 1. Bande im PE-Spektrum von  $\text{F}_2\text{C}=\text{Se}$  (Abb. 6) zeigt wie die der iso(valenz)elektronischen Analoga  $\text{F}_2\text{C}=\text{O}$ <sup>37)</sup> und  $\text{F}_2\text{C}=\text{S}$ <sup>38)</sup> eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur  $\nu^{\oplus} = 1380 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$ . Die Ionisierung aus dem „nichtbindenden“ Selen-Elektronenpaar muß daher wie bei  $\text{F}_2\text{C}=\text{O}$ <sup>37)</sup> und  $\text{F}_2\text{C}=\text{S}$ <sup>38)</sup> zu einer starken Veränderung der Gleichgewichtsgeometrie im Radikalkation-Grundzustand führen, während sich aus der nadelartigen Bande der Wasserstoff-Verbindungen  $\text{H}_2\text{C}=\text{X}$  (Abb. 7 und Lit.<sup>10,11,26)</sup>) nach dem *Franck/Condon-Prinzip*<sup>41)</sup> ableiten läßt, daß sich die Strukturen bei Ionisation von  $\text{X}(\text{M})$  zu  $\text{X}(\text{M}^{\oplus})$  kaum ändern. Die für  $\text{F}_2\text{C}=\text{Se}^{\oplus}$  PE-spektroskopisch gemessenen Schwingungsfrequenzen  $\nu^{\oplus}$  finden sich im Experimentellen Teil aufgelistet und kommentiert.

**1. Anregungszustand  $\tilde{A}^2B_1$ :** Die 2. PE-Bande (Abb. 7) zeigt eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur  $\nu^{\oplus} \approx 750 \text{ cm}^{-1}$  mit höchstem Peak bei  $IE_2^{\nu} = 11.15$  eV, welche – ausgehend von Streckschwingungsfrequenzen  $\nu_{\text{C}=\text{Se}} \approx 800 \text{ cm}^{-1}$  in Neutramolekülen<sup>43)</sup> und den oft nur geringen Differenzen  $\nu_{\text{C}=\text{S}} - \nu_{\text{C}=\text{S}}^{\oplus}$ <sup>38)</sup> nach Ionisation – der C=Se-Schwingung in  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}^{\oplus}$  zugewiesen werden kann. Nach den PNO-/CEPA-Rechnungen (Tab. 1) liegt ein  $\pi$ -Radikalkation-Zustand vor, was sich vor allem anhand des sogenannten „Perfluor-Effektes“<sup>37)</sup> stützen läßt: Wegen ausgeglichener  $\sigma$ -Akzeptor- und  $\pi$ -Donor-Wirkungen von Fluor-Substituenten werden  $\pi$ -Ionisierungsenergien von H-Grundkörpern nicht oder nur geringfügig verändert. Hiermit übereinstimmend belegen die vernachlässigbar kleinen Differenzen  $\Delta IE_2^{\nu} = IE_2^{\nu}(\text{F}_2\text{C}=\text{X}) - IE_2^{\nu}(\text{H}_2\text{C}=\text{X}) \approx 0.1$  eV für  $\text{X} = \text{O, S}$  und  $\text{Se}$  (Abb. 8) den  $\pi$ -Charakter des 1. angeregten Radikalkation-Zustandes von  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$ . Auch andere Störungsargumente wie  $IE_2^{\nu}(\text{H}_2\text{C}=\text{Se}) > IE_2^{\nu}(\text{H}_2\text{C}=\text{S})$  oder  $IE_2^{\nu}(\text{H}_2\text{C}=\text{Se}) > IE_2^{\nu}((\text{H}_3\text{C})\text{HC}=\text{Se})$  stützen die vorgeschlagene Zuordnung.

**2. und 3. Anregungszustände  $\tilde{B}^2A_1$  und  $\tilde{C}^2B_2$ :** Das „computer-extrahierte“ PE-Spektrum aus der *s*-Triselenan-Pyrolyse (Abb. 7) zeigt im Bereich oberhalb von 12 eV insgesamt 4 weniger stark ausgeprägte Banden, von denen nur 2 zu  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$  gehören können. Eine Zuweisung der intensiveren Banden bei 13.25 und 15.1 eV würde sich gut in die Radikalkation-Zustands-Korrelationsdiagramme für  $\text{H}_2\text{C}=\text{Se}$  und  $\text{F}_2\text{C}=\text{Se}$  (Abb. 8) einfügen und wäre auch mit den PNO-/CEPA-Vorhersagen (Tab. 1) noch näherungsweise in Einklang: Die relativ großen Unter-

schiede in den Resultaten der verschiedenen Rechenverfahren deuten an, daß insbesondere die inneren „Valenz-Lochzustände“ nicht mehr als „Koopmans-Zustände“ beschreibbar sind, sondern den „shake up“-Anregungszuständen<sup>44)</sup> gleicher Symmetrie Intensität leihen sollten und daher intensitätsschwache Banden im höherenergetischen PE-Spektrenbereich zu erwarten sind. Nach der Symmetrie-Kennzeichnung handelt es sich beim Zustand  $\bar{B}^2(A_1)$  um eine Ionisation aus dem  $\sigma_{CX}$ -Bindungsbereich, die bei Variation von X und  $F_2C = X$  in den Verbindungsreihen  $H_2C = X$  zu stärkeren Unterschieden in der 3. Ionisierungsenergie führen muß. Demgegenüber werden für die im  $\sigma_{CH_2}$ - oder  $\sigma_{CF_2}$ -Bereich lokalisierten Zustände  $\bar{C}^2(B_2)$  geringere Differenzen  $\Delta EI_4$  erwartet und gefunden (Abb. 8).

Zusammenfassend kann festgestellt werden: Das bei der Pyrolyse von *s*-Triselenan registrierte Ionisationsmuster (Abb. 4) entspricht mit seinen intensiveren Banden (Abb. 7) dem sowohl nach PNO-/CEPA-Rechnungen (Tab. 1) als auch nach  $M^{*0}$ -Zustands-Korrelationsdiagrammen (Abb. 8) für das gesuchte Molekül  $H_2C = Se$  erwarteten. Bereits der Austausch eines H-Atoms durch eine Methyl-Gruppe zum Selenoacetaldehyd ( $H_3C$ ) $H_2C = Se$  erhöht die thermische Stabilität beträchtlich: 2,4,6-Trimethyl-*s*-triselenan kann bei 100 K niedrigerer Temperatur als *s*-Triselenan und frei von Nebenprodukten zersetzt werden. Die anderen unter PES-Echtzeit-Analytik pyrolysierten Selen-Verbindungen  $H_3CSeSeCH_3$ ,  $H_3CSeCN$  und  $H_3CSeCl$  liefern Produktgemische, in denen zwar die  $H_2C = Se$  zugeordnete 8.95-eV-Nadel erkennbar ist, jedoch die Ionisationsmuster anderer Selen-Verbindungen sowie von Se-freien Substanzen dominieren. Die geringe thermische Beständigkeit ist insbesondere im Vergleich zu analogen Schwefel-Derivaten unerwartet:  $H_2C = S$ <sup>10,11)</sup> kann in zahlreichen Gasreaktionen rein gewonnen werden.

Die Untersuchungen wurden vom *Land Hessen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Herrn Prof. A. Haas (Universität Bochum) danken wir für eine Probe von Tetrafluordiselenetan. Die umfangreichen Rechnungen konnten am *Hochschul-Rechenzentrum der Universität Frankfurt* durchgeführt werden.

## Experimenteller Teil

**PNO-CI- und CEPA-Berechnungen:** Die Gauß-AO-Basis (13 s, 9 p und 5 d für Se<sup>45)</sup>; 9s, 5 p für C und 5s für H) wurde nur im Core-Bereich kontrahiert, so daß insgesamt 67 Gruppen von Atomorbitalen resultierten. Sie weist im Core-Bereich des Selens etwa „double zeta“-Qualität und im Valenzbereich aller Atome eine etwas höhere Flexibilität auf. Als Strukturparameter wurden für den Abstand C = Se der optimierte SCF-Wert von 174.5 pm, für  $d_{CH} = 108$  pm und für den Winkel HCH 120° angenommen. Die berechneten Gesamtenergien betragen:

$$SCF - 2438.1231 \text{ a. u.} \quad PNO-CI - 2438.2859 \text{ a. u.} \quad PNO-CEPA - 2438.3012 \text{ a. u.} \quad (4)$$

In der CI-Entwicklung weisen nur die ersten 3 Dublett-Zustände (Tab. 1) eine dominierende Konfiguration auf, die sich aus den Molekülorbitalen der Grundzustandskonfiguration durch Entnahme eines Elektrons ableiten läßt. Alle höheren Zustände mischen mit symmetriegleichen monoangeregten („shake up“-)Konfigurationen.

Bei der Fehlerabschätzung der Ionisierungsenergien (Tab. 1) wurden für das 42-Elektronen-Problem bei  $H_2C = Se$  etwas größere Abweichungen als für das iso(valenz)elektronische  $H_2C = S$ <sup>10)</sup> angenommen. Zusätzlich wurden mit dem SCF-Verfahren folgende Core-Ionisierungsenergien berechnet, die hier für ESCA-Korrelationen angegeben seien:

|              |            |             |          |
|--------------|------------|-------------|----------|
| Se 1s-Vakanz | 12489.9 eV | C 1s-Vakanz | 292.4 eV |
| 2s-Vakanz    | 1617.5 eV  |             |          |
| 3s-Vakanz    | 231.8 eV   |             |          |
| 2p-Vakanz    | 1446.9 eV  |             | (5)      |
| 3p-Vakanz    | 171.0 eV   |             |          |
| 4d-Vakanz    | 61.9 eV    |             |          |

*Darstellung der Ausgangsverbindungen:* Die Herstellung der giftigen und geruchsintensiven Selen-Verbindungen erfolgte ausschließlich in geschlossenen Apparaturen unter dem Abzug oder im Vakuum. Zur Reinigung der benutzten Gefäße bewährte sich ein Bad aus konz. NaOH mit Brom-Zusatz.

*Dimethyldiselenid* wird aus  $\text{Na}_2\text{Se}_2$  und Methyljodid nach Lit.<sup>46)</sup> gewonnen ( $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 8.23$  s. – PES:  $IE_1 = 8.56$  eV,  $IE_2 = 8.59$  eV).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{Se}_2$  (188.0) Ber. C 12.77 H 3.23 Gef. C 12.79 H 3.22

*Methylselenocyanat* wird aus KSeCN und Methyljodid in Aceton nach Lit.<sup>30)</sup> gewonnen und die Reinheit der Probe durch Massen- und PE-Spektren<sup>31)</sup> sichergestellt.

*Kupfer-Kontakt:* 9.0 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\cong 53$  mmol Cu) werden in 30 ml Wasser gelöst, 68 g  $\alpha, \beta$ -Aluminiumoxid eingetragen und nach eintägigem Stehenlassen auf dem Wasserbad vorgetrocknet. Anschließend versetzt man den imprägnierten Träger mit einer Lösung von 10 g NaOH in 200 ml Wasser, filtriert nach 1/2stdg. Stehenlassen ab und wäscht in einer Glassäule chloridfrei. Der Kontakt wird bei 550–600 K in einem außen beheizten Quarzrohr mit einem Strom von 5 l  $\text{H}_2/\text{h}$  reduziert; nach 8 h ist der Katalysator einheitlich schwarz.

*Methylselenylchlorid* wird bei 510 K in einem von außen beheizten Quarzrohr über eine locker eingefüllte Mischung von 100 g wasserfreiem  $\text{CuCl}_2$  und 5 g Cu geleitet und die Reaktionsprodukte in einer 220-K-Kühlfalle aufgefangen. Nach Abziehen der leichtflüchtigen Komponenten i. Vak. ( $\text{HCl}$ ,  $\text{ClCN}$ ,  $\text{H}_3\text{CCl}$  usw.) wird bei 273 K umkondensiert. Das erhaltene  $\text{H}_3\text{CSeCl}$  ist nach Massen- und PE-Spektren (Abb. 3) rein.

*s-Triselenan und 2,4,6-Trimethyl-s-triselenan* wurden nach Lit.<sup>34)</sup> hergestellt; dort finden sich auch die Analysendaten angegeben.

*2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diselenetan* erhielten wir entgegenkommenderweise von Prof. A. Haas (Universität Bochum); vgl. Lit.<sup>16)</sup>.

*Pyrolyse-Apparaturen*<sup>6)</sup> bestanden zumeist aus einem 40 cm langen Quarzrohr von 10 mm Durchmesser, die in einem aufklappbaren Rohrofen der Fa. Leybold-Heraeus von 30 cm Länge von außen beheizt wurden. In einigen Fällen bewährt sich eine kürzere Heizzone von nur 10 cm Länge, die durch Umwickeln des Quarzrohres mit Wolfram-Widerstandsdraht (DEGUSSA) hergestellt wird. Die Temperatur wird durch ein Thermoelement an der Innenwand des Quarzrohres gemessen (vgl. hierzu Lit.<sup>2)</sup>). Die Evakuierung erfolgt jeweils über die Pumpen der angeschlossenen PE- oder Massen-Spektrometer. Die Reaktionsbedingungen werden mit Hilfe PE-spektroskopischer Gasanalytik<sup>6)</sup> ab etwa 400 K Ofentemperatur in 50-K-Schritten ausgetestet und im so ermittelten Bereich in 10-K-Schritten optimiert. Kurzweg-Pyrolysen werden in einem Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200 mit Elektronenstoß-Ofen<sup>35)</sup> durchgeführt. Alle PE-Spektren sind mit den Banden  $^2\text{P}_{3/2}(\text{Xe}) = 12.13$  eV und  $^2\text{P}_{3/2}(\text{Ar}) = 15.76$  eV geeicht. Als Massenspektrometer stand ein Varian MAT CH 7 zur Verfügung.

*Thermolyse von Methylselenocyanat:* Am Kontakt  $\text{Cu}/\alpha, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  entstehen neben Dimethylselenid weitere Zersetzungsprodukte. Das PE-Spektrum der reinen Verbindung kann registriert werden (Abb. 3), wenn das Pyrolysegemisch in einer mit Ethanol/ $\text{N}_2$  auf etwa 140 K gekühlten

Falle auskondensiert und anschließend unter ständigem Abpumpen aller leichter flüchtigen Komponenten auf 200 K erwärmt wird. Für die Umsetzung mit KOH wird das Quarzrohr zwischen Quarzwolle-Stopfen auf etwa 20 cm Länge mit KOH-Tabletten gefüllt.

**Pyrolyse von *s*-Triselenan:** Die Wiederholung am Massenspektrometer Varian MAT CH 7 mit Turbomolekularpumpe Leybold-Heraeus TURBOVAC H 50 erfolgt unter den PE-spektroskopisch optimierten Bedingungen. Im Massenspektrum bei der Ofentemperatur 1130 K fehlt der *s*-Triselenan-Molekülpeak bei  $m/e = 282$  völlig; neben einem intensitätsschwachen Peak bei  $m/e = 172$  (15%) tritt mit höchster Intensität bei  $m/e = 94$  der Molekülpeak für  $H_2CSe$  auf.

**Pyrolyse von 2,2,4,4-Difluor-1,3-diselenetan:** Das bei 1140 K registrierte Pyrolysegemisch-PE-Spektrum zeigt in den beiden ersten Bandensystemen ausgeprägte Schwingungsfeinstrukturen (vgl. Abb. 6), (6).

| $F_2CSe^{\oplus}$<br>$\bar{\chi}^2(B_2)$ | $\bar{A}^2(B_1)$ [ $cm^{-1}$ ]      | $F_2CSe$<br>[ $cm^{-1}$ ] | Zuordnung  | (6) |
|--|-------------------------------------|---------------------------|--|-----|
| $1380 \pm 50$                            | $(1380) \pm 100$<br>$(650) \pm 100$ | 1280<br>710               | $\nu_1$ C=Se Valenzschw. ( $a_1$ )<br>$\nu_2$ C-F sym. Valenzschw. ( $a_1$ ) |     |
| $400 \pm 50$                             |                                     | 432                       | $\nu_3$ $C\overset{F}{\underset{F}{<}}$ sym. Def. ( $a_1$ )                  |     |

Das erste Bandensystem überlappt mit Ionisierungsbanden von  $CSe_2$ ; diese lassen sich in einer gedehnten Aufnahme jedoch ohne weiteres erkennen und stören die Analyse der Feinstruktur nicht. Ihre Zuordnung durch Vergleich mit den totalsymmetrischen Schwingungen des Neutralelektrons<sup>16)</sup> ist in (6) mitaufgeführt.

- 1) 39. Mittel.: *H. Bock, S. Mohmand, T. Hirabayashi, G. Maier und H. P. Reisenauer*, Chem. Ber. **116**, 273 (1983).
- 2) Teil der Dissertation *S. Aygen*, Univ. Frankfurt 1982.
- 3) Zum Problem der Elektronenkorrelation vgl. z. B. *W. Kutzeinigg*, Einführung in die Theoretische Chemie, Bd. 1, S 201 f., sowie Bd. 2, S. 249 f. und S. 552, Verlag Chemie, Weinheim 1975 und 1978.
- 4) Für das hier verwendete Verfahren *Pseudo Natural Orbitals Coupled Electron Pair Approach* vgl. *W. Meyer*, Int. J. Quantum Chem. Symp. **5**, 341 (1971); *J. Chem. Phys.* **58**, 1017 (1973); *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York 1977.
- 5) Vgl. z. B. *W. Meyer, P. Botschwina, P. Rosmus, H. J. Werner*, in *J. Bargon*, Computational Methods in Chemistry, The IBM Research Symposium Series, Plenum Press, New York 1980.
- 6) Über PE-spektroskopische Echtzeit-Gasanalytik berichten zusammenfassend *H. Bock und B. Solouki*, Angew. Chem. **93**, 427 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 427 (1981).
- 7) Als ein Beispiel sei die Identifizierung von Silaethen,  $H_2Si=CH_2$ , angeführt: *P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier und G. Mihm*, Angew. Chem. **93**, 616 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 598 (1981).
- 8) Selenoformaldehyd ist mit Dialogrecherche CAS ONLINE bis Chem. Abstr., **86** (6) nicht nachweisbar.
- 9) *M. W. Sinclair, J. C. Ribes, N. Fourikis, R. D. Brown und P. D. Godfrey*, Int. Astron. Union Circ. No. 2362 (Nov. 1971). Thioformaldehyd ist mehrfach in Pyrolysegemischen nachgewiesen worden, so von *D. R. Johnson, F. X. Powell und W. H. Kirchhoff*, *J. Mol. Spectrosc.* **39**, 136 (1971); *J. W. C. Johns und W. B. Olson*, ebenda **39**, 479 (1971); *H. W. Kroto und R. J. Suffolk*, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 545 (1972), oder von *M. E. Jacox und D. E. Milligan*, *J. Mol. Spectrosc.* **58**, 142 (1975).
- 10) *B. Solouki, P. Rosmus und H. Bock*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6054 (1976), sowie zit. Lit.
- 11) *H. Bock, T. Hirabayashi und S. Mohmand*, Chem. Ber. **115**, 492 (1982), sowie zit. Lit.
- 12) *E. Block, E. R. Corey, R. E. Penn, T. L. Renken, P. F. Sherwin, H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand und B. Solouki*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3119 (1982), sowie zit. Lit.
- 13) Vgl. hierzu *S. Mohmand und H. Bock*, *Phosphorus Sulfur* **14**, 185 (1983).
- 14) PE-Spektrum<sup>10-12)</sup>; NW-Spektrum: *A. P. Cox, S. D. Hubbard und H. Kato*, *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 196 (1982); IR-Spektrum: *M. Torres, I. Safarik, A. Clement und O. P. Strausz*, Chem. Ber. **117** (1984).

- Can. J. Chem. **60**, 1187 (1982); UV-Spektrum: C. R. Drury und D. C. Moule, J. Mol. Spectrosc. **92**, 469 (1982); sowie die jeweiligen Hinweise auf vorangegangene Arbeiten.
- <sup>15</sup> M. Hutchinson und H. W. Kroto, J. Mol. Spectrosc. **70**, 347 (1978), sowie zit. Lit.
- <sup>16</sup> A. Haas, B. Koch und N. Welchman, Z. Anorg. Allg. Chem. **427**, 114 (1976), sowie gemeinsam mit H. Willner, Spectrochim. Acta, Part A **32**, 497 (1976).
- <sup>17</sup> Vgl. z. B. T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly und F. S. Guziec jr., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 2079, oder N. Y. M. Fung, P. de Mayo, B. Ruge, A. C. Weedon und S. K. Wong, Can. J. Chem. **58**, 6 (1980).
- <sup>18</sup> W. A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmidt, H. Pfisterer und M. L. Ziegler, Angew. Chem. **95**, 331 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 314 (1983), sowie W. Paul und H. Werner, Angew. Chem. **95**, 333 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 316 (1983).
- <sup>19</sup> H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus und B. Solouki, Chem. Ber. **113**, 3187 (1980); vgl. auch A. Holm, C. Berg, C. Bjerre, B. Bak und H. Svanholt, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 99, oder R. Schulz und A. Schweig, Angew. Chem. **92**, 52 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 69 (1980).
- <sup>20</sup> H. Bock, S. Aygen und B. Solouki, Z. Naturforsch., Teil B, **38**, 611 (1983).
- <sup>21</sup> Vgl. hierzu die Orbitalbilder für den iso(valenz)elektronischen Formaldehyd in W. L. Jörgensen und L. Salem, Orbitale organischer Moleküle, S. 77, Verlag Chemie 1973.
- <sup>22</sup> Angegeben sind abgerundete Mittelwerte nach J. Delwiche, P. Natalis und J. E. Collins, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **5**, 443 (1970), sowie A. W. Potts und W. C. Price, Proc. Roy. Soc., London **326**, 181 (1972).
- <sup>23</sup> D. C. Frost, S. T. Lee und C. A. McDowell, J. Chem. Phys. **59**, 5484 (1973).
- <sup>24</sup> T. Hirabayashi, S. Mohmand und H. Bock, Chem. Ber. **115**, 483 (1982).
- <sup>25</sup> S. Craddock und R. A. Whiteford, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **68**, 281 (1972).
- <sup>26</sup> D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, New York 1970.
- <sup>27</sup> K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki und S. Iwata, Handbook of the He(I) Photoelectron Spectra, Japan Scientific Societies Press, Tokyo, and Halsted Press, New York 1980.
- <sup>28</sup> G. Tschmutowa und H. Bock, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1611 (1976), und zit. Lit.
- <sup>29</sup> H. W. Kroto und R. J. Suffolk, Chem. Phys. Lett. **17**, 213 (1972), sowie gemeinsam mit A. Vodden, ebenda **29**, 265 (1974).
- <sup>30</sup> H. Rheinholdt, Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 9, S. 939, Schwefel, Selen, Tellurverbindungen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
- <sup>31</sup> M. V. Andreocci, M. Bossa, C. Furlani, M. N. Piancastelli, C. Cauletti und T. Tarantelli, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **74**, 105 (1978).
- <sup>32</sup> Vgl. z. B. S. Mohmand, T. Hirabayashi und H. Bock, Chem. Ber. **114**, 2612 (1981): Bei der Pyrolyse von Crotonsäurechlorid zu Isopropenylketen verhindert Senkung der HCl-Abspaltungstemperatur um 100 K durch heterogene Katalyse an  $\text{MgCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dessen weitergehende Zersetzung zu Methylacetylen und CO.
- <sup>33</sup> Diplomarbeit S. Mohmand, Univ. Frankfurt 1976.
- <sup>34</sup> E. Weißflog, Z. Anorg. Allg. Chem. **488**, 60 (1982).
- <sup>35</sup> Vgl. Abb. 3 in B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker und G. Uhl, Chem. Ber. **115**, 3747 (1982).
- <sup>36</sup> H. Bock, W. Schulz und M. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. **474**, 199 (1981).
- <sup>37</sup> C. R. Brundle, N. A. Kuebler, M. B. Robin und H. Basch, J. Am. Chem. Soc. **94**, 1451 (1972).
- <sup>38</sup> K. Wittel, A. Haas und H. Bock, Chem. Ber. **105**, 3865 (1972), und zit. Lit.
- <sup>39</sup> Vgl. L. Asbrink, C. Fridh, B. O. Johansson und E. Lindholm, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **8**, 215 (1972).
- <sup>40</sup> Vgl. z. B. J. B. Peel und G. D. Willet, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **71**, 1799 (1975).
- <sup>41</sup> Vgl. z. B. H. Bock, Molekülzustände und Molekülorbitale, Angew. Chem. **89**, 631 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 613 (1977), und zit. Lit.
- <sup>42</sup> Vgl. z. B. E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, 2. Aufl., Bd. I, S. 176f., Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- <sup>43</sup> Vgl. z. B. L. J. Bellamy, Advances in Infrared Group Frequencies, EC 4, S. 215, Chapman & Hall, London 1975.
- <sup>44</sup> Vgl. z. B. A. D. Baker und C. R. Brundle, in Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, Vol. 1, S. 48, Academic Press, London 1977.
- <sup>45</sup> Übernommen von E.-A. Reinsch, Univ. Frankfurt, persönliche Mitteilung.
- <sup>46</sup> W. H. Green und A. B. Harvey, J. Chem. Phys. **49**, 3589 (1968).

[105/83]