

Synthese und chemische Eigenschaften von Pentafluorbenzolselenonsäure und Derivatisierung der Trifluormethanselenonsäure

Alois Haas* und Karen Schinkel

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Eingegangen am 5. September 1989

Key Words: Selenonic acid, pentafluorobenzene- / Selenonic acid, trifluoromethane-

Syntheses and Chemical Properties of Pentafluorobenzeneselenonic Acid and Derivatives of Trifluoromethaneselenonic Acid

Oxidation of $C_6F_5SeO_2H$ with $KMnO_4$ in aqueous solution gives $C_6F_5SeO_3K$ (**1a**), which is converted into $C_6F_5SeO_3H \cdot 2H_2O$ by 70% $HClO_4$. Dehydration at $80^\circ C$ in vacuo leads to $C_6F_5SeO_3H$ (**1**), which is converted into its anhydride **1h** by further dehydration at $200^\circ C$ in vacuo. The acid is neutralized with MOH ($M = Li, Na, NH_4, 1/2 Ba$) to form the corresponding salts $C_6F_5SeO_3M$ (**1b–e**). By metatheses with $M'NO_3$ **1a** is converted to $C_6F_5SeO_3M'$ [$M' = Cs, Ag$ (**1f, g**)]. With RI or $(CH_3)_3SiCl$, respectively, $C_6F_5SeO_3Ag$ (**1f**) forms $C_6F_5SeO_3R$ [$R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, (CH_3)_3Si$ (**2a–d**)]. At $-40^\circ C$, reaction

between $C_6F_5SeO_3C_2H_5$ (**2b**) and $(CH_3)_2NH$ leads to $C_6F_5SeO_2N(CH_3)_2$ (**2e**), which decomposes above $-20^\circ C$. If $(CH_3)_2NH$ is used in excess, $4-(CH_3)_2NC_6F_4SeO_2N(CH_3)_2$ (**2f**) is formed. It hydrolyses to $[(CH_3)_2NH_2][4-(CH_3)_2NC_6F_4SeO_3]$ (**2g**). Chlorination of $C_6F_5SeO_2H$ with SO_2Cl_2 yields $C_6F_5Se(O)Cl$. Esterification of CF_3SeO_3H is accomplished by treating CF_3SeO_3Ag with C_2H_5I . The ester **3a** reacts with $(CH_3)_2NH$ at $-40^\circ C$ to form $CF_3SeO_2N(CH_3)_2$ (**3b**), which like the pentafluorobenzene compound is also unstable above $-20^\circ C$.

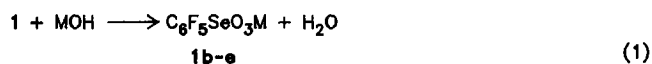
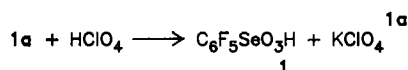
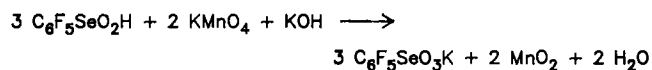
Obwohl Benzolselenonsäure¹⁾ bereits 1906 und weitere Vertreter dieser Substanzklasse 1942 synthetisiert wurden, die meisten in Form ihrer Salze²⁾, ist über deren chemisches Verhalten bis heute nur wenig bekannt geworden. Die erste Perfluororganoselenonsäure – CF_3SeO_3H – ist erst 1985 hergestellt worden, und zwar in Form von Salzen bzw. einer wäßrigen Lösung³⁾. Alle Versuche, CF_3SeO_3H zu derivatisieren, scheiterten zunächst an der Labilität der CSe-Bindung. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, in Anlehnung an die Stabilität der Benzolselenonsäure die entsprechende Pentafluorbenzolselenonsäure (**1**) zu synthetisieren und zu derivatisieren. Zusätzlich versuchten wir, Trifluormethanselenonsäure (**3**) zu verestern und diese Ester als Ausgangsmaterial für weitere Umsetzungen zu nutzen.

Die Darstellung von **1** erfolgt in zwei Stufen. Oxidation von Bis(pentafluorphenyl)diselenid⁴⁾ mit konzentrierter Salpetersäure ergibt zunächst Pentafluorbenzolseleninsäure⁵⁾, die nach Reaktion mit Kaliumpermanganat in Wasser und anschließender Neutralisation mit Kalilauge Kalium-pentafluorbenzolselenonat (**1a**) gemäß Gl. (1) liefert.

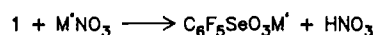
Umsetzung von **1a** mit 74proz. Perchlorsäure führt unter Bildung von schwerlöslichem Kaliumchlorat(VII) zur Freisetzung von Säure **1**, die nach schonendem Wasserentzug in Form eines stabilen Dihydrats isoliert werden konnte. Dehydratisierung bei $80^\circ C$ im dynamischen Vakuum (10^{-3} Torr) führt zu **1**, das bei $200^\circ C/10^{-3}$ Torr in das stabile Pentafluorbenzolselenonsäure-anhydrid (**1h**) übergeführt werden konnte.

Zu den Salzen $C_6F_5SeO_3M$ ($M = Li, Na, NH_4, 1/2 Ba$) (**1b–e**) gelangt man durch sorgfältige Neutralisation einer wäßrigen Lösung von **1** mit den entsprechenden Basen und

anschließendes Einengen der wäßrigen Lösung. Sie sind in Wasser gut löslich.



	1b	1c	1d	1e
M	Li	Na	NH_4	$1/2 Ba$

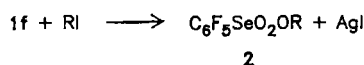
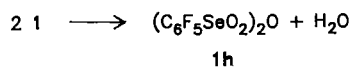


1f: $M' = Ag$

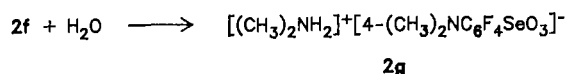
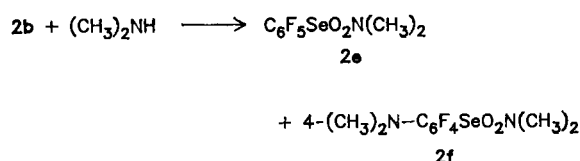
1g: $M' = Cs$

Das schwerlösliche Silber- bzw. Caesiumsalz (**1f, g**) erhält man durch Zugabe von Silber- bzw. Caesiumnitrat, gelöst in Wasser, zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung von **1a** nach Gl. (1). Von den Salzen ist **1f** infolge seiner besseren Löslichkeit in Chloroform⁶⁾ am reaktivsten und daher für Derivatisierungen gut geeignet. Mit Alkyliodiden reagiert **1f** zu den entsprechenden Estern **2** nach Gl. (2). Bemerkenswert ist, daß sich während der Umsetzung von **1f** mit Methyljodid neben dem Methylester (**2a**) in vergleichbaren Mengen auch Pentafluorbenzolselenonsäure-ethylester (**2b**) bildet. Die Entstehung von **2b** war auch bei einem stöchiometrischen

Umsatz nicht zu unterbinden und ist somit von der CH₃I-Konzentration unabhängig. Eine ähnliche Beobachtung ist auch während der Reaktion von CF₃SO₃Ag mit CH₃I in Ether gemacht worden. Auch hier bildet sich neben Trifluormethansulfonsäure-methylester der entsprechende Ethylester⁷⁾.



	2a	2b	2c	2d	(2)
R	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃ CH ₂ CH ₂	(CH ₃) ₃ Si	



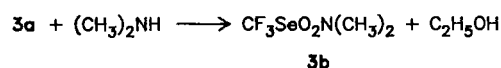
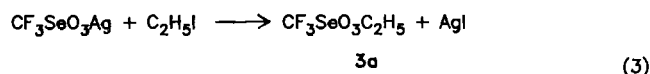
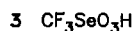
Verwendet man anstelle von Ether Chloroform als Lösungsmittel, so bildet sich aus CF₃SO₃Ag und CH₃I lediglich CF₃SO₃CH₃. Offensichtlich erfolgt die Ethylesterbildung durch CH₃/C₂H₅-Austausch zwischen CF₃SO₃CH₃ und C₂H₅OC₂H₅, wobei CF₃SO₃C₂H₅ und CH₃OC₂H₅ entstehen⁷⁾. Die Bildung von **2b** muß daher auf die stark methylierende Eigenschaft von **2a** zurückgeführt werden. Die Ester sind bei 20°C Öle ohne meßbaren Dampfdruck, deren Hydrolyseempfindlichkeit von **2a** zu **2c** stark abnimmt.

Die Umsetzung von **1f** mit Chlortrimethylsilan führt zu **2d** gemäß Gl. (2).

Bei der Hydrolyse von **2d** bilden sich **1** und Hexamethyldisiloxan. Oberhalb 140°C zersetzt es sich zu **1h** und ((CH₃)₃Si)₂O. Die Alkylester eignen sich als Ausgangssubstanzen zur Synthese von Selenonsäureamiden. Reaktionen von (CH₃)₂NH mit **2b** führen, abhängig von Reaktionsbedingungen, zu **2e** und **2f**. Oberhalb -20°C tritt Zersetzung unter Bildung von C₆F₅SeSeC₆F₅ und weiterer nicht näher identifizierter Produkte ein. In Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit erfolgt Hydrolyse zu Dimethylammonium-4-(dimethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorbenzolselenonat (**2g**).

Mit Chlorierungsmitteln wie SO₂Cl₂ läßt sich Pentafluorbenzolseleninsäure zu C₆F₅Se(O)Cl chlorieren. Versuche, Pentafluorbenzolselenonylchlorid durch Oxidation von C₆F₅Se(O)Cl mit KMnO₄ unter Phasentransfer-Katalyse zu synthetisieren, schlugen fehl. Das zur Veresterung von **1** angewandte Verfahren läßt sich auch auf **3** anwenden. Reaktionen von Silbertrifluormethanselenonat mit Ethyliodid in Chloroform führen zum Trifluormethanselenonsäureester **3a** nach Gl. (3). Umsetzung von **3a** mit NH(CH₃)₂ liefert bei

-40°C in Chloroform Trifluormethanselenonsäure-dimethylamid (**3b**). Unterhalb -40°C ist **3b** beständig, oberhalb zersetzt es sich unter Abscheidung von Selendioxid und Bildung weiterer nicht identifizierter Produkte.



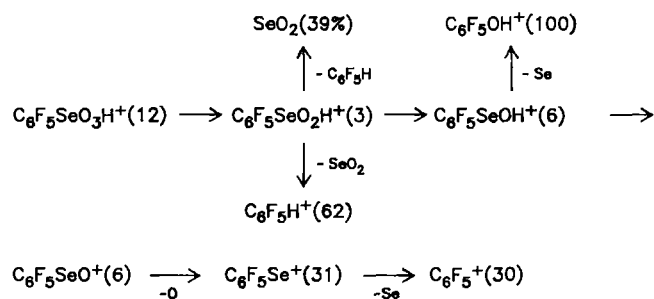
Diskussion spektroskopischer Daten der C₆F₅Se(O)₂OX-Verbindungen

Zur Charakterisierung der neuen Verbindungen sind Infrarot-, Massen- und NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt worden. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tab. 1 aufgeführt. Infrarotschwingungen, *m/z*-Werte und Molekülfragmente sind im experimentellen Teil angegeben.

IR-Spektren: Die Schwingungen des Pentafluorphenylrings liegen bei allen hier untersuchten Verbindungen im Bereich von 1640–975 cm⁻¹. In Anlehnung an die für den C₆F₅S^{9,10}-Rest getroffenen Zuordnungen der Schwingungen der C₆F₅-Gruppe werden ν(Ring) bei 1640 (m), 1515–1485 (s), 1385 (m) und 1285 (w) sowie ν(C–F) bei 975 (s) cm⁻¹ zugeordnet.

Für die -SeO₂O-Gruppe charakteristisch sind die Se=O- und SeO-Valenzschwingungen, wobei ν_{as}(Se=O) zwischen 979 und 900 cm⁻¹ und ν_s(SeO₂) bei 880–820 cm⁻¹ auftreten. Dagegen wird ν(Se–O) nur für **1**, **1h**, **3a** und **2a–d** im Bereich 726–620 cm⁻¹ beobachtet. Pentafluorbenzolselenonate (C₆F₅SeO₂O⁻) weisen keine SeO-Valenzschwingung auf, da sie offensichtlich resonanzstabilisiert ν_{as}- sowie ν_s(Se=O) im aufgeführten Bereich aufweisen.

Massenspektren: Alle C₆F₅SeO₂O-Verbindungen zeigen typische Abbaumuster, wobei eine Zuordnung der Fragmente durch das Auftreten der Selenisotopenverteilung erleichtert wird. In allen Fällen beobachtet man eine sukzessive Sauerstoffabspaltung, die zum C₆F₅Se⁺-Peak führt. Am Beispiel von **1** wird der Abbau am deutlichsten demonstriert.



NMR-Spektren: Von den NMR-Spektren (Tab. 1) sind die ⁷⁷Se-NMR-Messungen besonders aussagekräftig, da die chemische Verschiebung sehr empfindlich auf alle Veränderungen

Tab. 1. Chemische Verschiebungen δ und Kopplungskonstanten der erstmals hergestellten Perfluororganoselenensäure-Verbindungen

	$\delta(^{77}\text{Se})$	$\delta(^{19}\text{F})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$
$(\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_3)_n\text{M}(\text{D}_2\text{O})$ $n = 1, \text{M} = \text{Li, Na, K, Cs, NH}_4$ (1b,c,a,g,d) $n = 2, \text{M} = \text{Ba}$ (1e) $\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_3\text{H}$ (1) (CH_3OD)	1001.5 1003.2	-136.7 (F^2, F^6) -143.3 (F^4) -156.6 (F^3, F^5) -136.7 (F^2, F^6) -148.8 (F^4) -160.3 (F^3, F^5)		
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_3\text{CH}_3$ (2a) ^{a)} (im Gemisch mit 2b)	1011.0 $^3J(\text{Se,H}) = 24 \text{ Hz}$	-133.7 (F^2, F^6) -139.7 (F^4) -155.6 (F^3, F^5)	56.0 (CH_3)	4.15 (CH_3)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ (2b) ^{a)}	1007.3 $^3J(\text{Se,H}) = 29 \text{ Hz}$	-133.7 (F^2, F^6) -140.0 (F^4) -156.3 (F^3, F^5)	66.7 (CH_2) 15.9 (CH_3)	4.53 (CH_2) 1.43 (CH_3)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_3\text{C}_3\text{H}_7$ (2c)	1007.8	-133.9 (F^2, F^6) -144.6 (F^4) -156.0 (F^3, F^5)	71.1 (CH_2O) 23.5 (CH_2) 9.7 (CH_3)	4.40 (CH_2O) 1.80 (CH_2) 1.05 (CH_3)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Se}(\text{O})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (2e) (im Gemisch mit 2f)	1016.0	-137.4 (F^2, F^6) -147.5 (F^4) -159.0 (F^3, F^5)		
$4\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{F}_4\text{Se}(\text{O})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (2f)	1013.8	-137.5 (F^3, F^5) -150.5 (F^2, F^6)	44.0 (CH_3NSe) ^{b)} 43.9 (CH_3NSe) ^{b)} 42.6 ($\text{CH}_3\text{N}-\text{C}$) $^4J(\text{C,F}) = 5 \text{ Hz}$	3.04 (CH_3NSe) 3.13 ($\text{CH}_3\text{N}-\text{C}$)
$[4(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{F}_4\text{SeO}_3][\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]$ (2g)	1005.9	-140.7 (F^3, F^4) -151.3 (F^2, F^5)	42.9 [$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}$] 35.1 [$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$]	3.03 [$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}$] 2.78 [$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (2d) ^{o)}	982.4	-134.2 (F^2, F^6) -141.6 (F^4) -156.7 (F^3, F^5)	1.95 (CH_3)	0.48 (CH_3)
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Se}(\text{O})\text{Cl}$	1257.9	-137.8 (F^2, F^6) -144.0 (F^4) -157.7 (F^3, F^5)		
$\text{CF}_3\text{SeO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ (3a)	1027.9 $^2J(\text{Se,F}) = 153.3 \text{ Hz}$ $^3J(\text{Se,H}) = 18.4 \text{ Hz}$	-62.2	122.6 (CF_3) 68.5 (CH_2) 16.3 (CH_3)	4.56 (CH_2) 1.49 (CH_3)
$\text{CF}_3\text{Se}(\text{O})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (3b)	1026.9 $^2J(\text{Se,F}) = 113 \text{ Hz}$	-70.9	122.0 (CF_3) 41.0 (CH_3)	

^{a)} ^{19}F -entkoppelt. — ^{b)} Nicht äquivalente CH_3 -Gruppen infolge gehinderter Rotation entlang der SeN -Bindung. — ^{c)} $\delta(^{29}\text{Si}) = 38.9$.

gen der Elektronendichte des Selen reagiert. Mit steigender Oxidationsstufe ändert sich $\delta(^{77}\text{Se})$ und beträgt für $\text{C}_6\text{F}_5\text{SeSeC}_6\text{F}_5$ $\delta = 352$, für $\text{C}_6\text{F}_5\text{Se}(\text{O})\text{OH}$ 1208 und für $\text{Se}(\text{VI})$ -Verbindungen zwischen 1028 und 981. Anders als bei $\text{CF}_3\text{Se}(\text{VI})$ -Verbindungen, wo $^2J(\text{F,Se})$ bei 150–113 Hz liegt, und für $\text{CF}_3\text{Se}(\text{IV})$ -Derivate, für die etwa 50 Hz ermittelt wurden, können Se,F -Kopplungskonstanten zur Unterscheidung von Oxidationsstufen in $\text{C}_6\text{F}_5\text{Se}$ -Verbindungen nicht herangezogen werden. Infolge komplizierter Kopplungsmuster konnten $^3J(\text{Se,F})$ -Werte nicht gemessen werden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Feststoffe als KBr- oder RbCl-Preßlinge; Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten; Gase in einer Gasküvette ($l = 10 \text{ cm}$) mit KBr-Fenstern; Bruker IFS 85 und IFS 66 FT. — NMR-Spektren: Als interne Locksubstanz diente CDCl_3 , Abweichungen sind jeweils angegeben; die chemischen Verschiebungen δ werden auf folgende Standards bezogen angegeben: ^{77}Se : $\delta[(\text{CH}_3)_2\text{Se}] = \text{O}$, ^{19}F : $\delta(\text{CFCl}_3) = \text{O}$, ^{13}C , ^1H , ^{29}Si : $\delta[(\text{CH}_3)_4\text{Si}] = \text{O}$, positive δ -Werte entsprechen einer Tieffeldverschiebung; Bruker WM 250 PFT. — Massenspektren: Varian-MAT CH 5 und CH 7, Energie des Ionenstroms 70 eV. — Elementaranalysen: Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte wurden durch oxidative

Aufschlußverfahren bestimmt; teilweise wurden keine befriedigenden Elementaranalysen erhalten, da keine vollständige Verbrennung stattfindet bzw. schwerflüchtige Rückstände gebildet werden, Carlo-Erba-Elementanalyser, Modell 1106.

Kalium-pentafluorbenzolselenonat (1a): In einem 250-ml-Kolben werden 5.23 g (18.6 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_3\text{H}$ in 75 ml H_2O aufgeschlämmt. Zu der gut gerührten Suspension tropft man eine Lösung von 2.0 g (12.7 mmol) KMnO_4 in 100 ml H_2O . Nach 24 h wird das ausgefallene MnO_2 über eine Fritte abgetrennt, das Filtrat mit wäßriger KOH neutralisiert (pH-Elektrode) und anschließend mittels eines Rotationsverdampfers zur Trockne eingengt. Primär erhält man das als Monohydrat kristallisierende Produkt $\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_3\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$, das charakterisiert wurde. Ausb. 4.47 g (72%).

$\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{KO}_4\text{Se}$ (351.1) Ber. C 20.5 H 0.57 Gef. C 20.2 H 0.5

Das Hydrat läßt sich im Exsikkator quantitativ innerhalb von 3 d in die wasserfreie Form überführen⁸⁾. Zers.-P. 285°C. — IR: $\tilde{\nu} = 1653 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1530 (s), 1498 (vs), 1109 (s), 984 (vs), 945 (vs), 933 (vs), 886 (s).

Silber-pentafluorbenzolselenonat (1f): Zu einer eisgekühlten Lösung von 5.0 g (15.0 mmol) **1a** in 80 ml H_2O tropft man eine eisgekühlte Lösung von 2.55 g (15.0 mmol) AgNO_3 in 20 ml H_2O . Das in kaltem Wasser schwerlösliche **1f** wird über eine Fritte abgetrennt und im Exsikkator über P_4O_{10} getrocknet. Ausb. 5.5 g (92%), Zers.-P. 305°C.

$\text{C}_6\text{AgF}_5\text{O}_3\text{Se}$ (401.9) Ber. Ag 26.8 Gef. Ag 26.5, 26.4

Caesium-pentafluorbenzolselenonat (1g): Die Darstellung erfolgt analog zu der von **1f** aus **1a** und CsNO_3 . Ausb. 5.8 g (90%), Zers.-P. 275°C.

$\text{C}_6\text{CsF}_5\text{O}_3\text{Se}$ (426.9) Ber. C 16.9 Gef. C 16.2

Pentafluorbenzolselenonate⁸⁾ $\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_3\text{M}$, $\text{M} = \text{Li}$ (1b**), Na (**1c**), NH_4 (**1d**), $1/2 \text{Ba}$ (**1e**):** Eine wäßrige Lösung von 1.0 g (3.4 mmol) **1** (Darstellung s. u.) wird mit der stöchiometrischen Menge Base [LiOH, NaOH, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NH_4OH] neutralisiert (pH-Elektrode) und die Lösung anschließend zur Trockne eingengt. Die Salze entstehen nahezu quantitativ, sind farblos und kristallisieren mit Ausnahme von **1d** in dünnen Platten, letzteres in Nadeln. Zers.-P. von $\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_3\text{Li}$ 245°C. Das als Dihydrat kristallisierende **1b** ist als solches charakterisiert.

$\text{C}_6\text{F}_5\text{H}_4\text{LiO}_5\text{Se}$ (337.0) Ber. C 21.4 H 1.1 Gef. C 21.3 H 0.9

$\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_3\text{Na}$ (**1c**): Zers.-P. 275°C, $\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_3\text{NH}_4$ (**1d**): 295°C, $(\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_3)_2\text{Ba}$ (**1e**): 280°C. — Die IR-Spektren und Massenspektren der Salze stimmen mit denen von **1a** überein.

Pentafluorbenzolselenonsäure⁸⁾ (1): Zu einer bei 0°C gesättigten Lösung von 3.0 g (9.0 mmol) **1a** in H_2O tropft man 1.28 g (9.0 mmol) 70proz. HClO_4 , kühlt 3 h im Eisbad, filtriert ausgefallenes KClO_4 ab und engt das Filtrat i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation ein. Hierbei kristallisiert **1** zunächst in Form des Dihydrats aus. Ausb. 2.7 g (91%), Schmp. 120°C.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_5\text{O}_5\text{Se}$ (331.1) Ber. C 21.8 H 1.5
Gef. C 21.8, 21.7 H 1.4, 1.3

Im dynamischen Vak. bei 80°C (10^{-3} Torr) erhält man nach 2 d quantitativ wasserfreies **1**. Schmp. 160°C. — IR: $\tilde{\nu} = 3440 \text{ cm}^{-1}$ (m, br), 2960 (m, br), 2440 (m, br), 1630 (m), 1521 (s), 1486 (vs), 1097 (s), 979 (vs), 938 (vs), 925 (vs), 877 (s), 691 (m), 634 (m), 438 (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 296, M^+ (12); 247, $\text{C}_6\text{F}_5\text{Se}^+$ (31); 184, $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}^+$ (100); 168, $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}^+$ (62).

Pentafluorbenzolselenonsäureanhydrid⁸⁾ (1h): Einwöchige Dehydratation von 2.0 g (6.8 mmol) **1** im dynamischen Vak. (10^{-3} Torr) bei 200°C führt zu **1h**. Die Wasserabspaltung läßt sich aufgrund einer partiellen Sublimation von **1** unter Bildung der hydratisierten Form nicht quantitativ verfolgen. Ausb. 1.7 g (86%), Zers.-P. 290°C. — IR: $\tilde{\nu} = 1635 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1515 (m), 1480 (vs), 1095 (s), 970 (vs), 930 (vs), 920 (vs), 870 (m), 680 (m), 415 (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 574, M^+ (1); 414, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Se}^+$ (30); 247, $\text{C}_6\text{F}_5\text{Se}^+$ (73); 112, SeO_2^+ (100).

Pentafluorbenzolselenonsäure-methylester (2a): Zu einer Suspension von 3.0 g (7.5 mmol) **1f** in 30 ml CHCl_3 tropft man eine Lösung von 1.5 g (10.5 mmol) CH_3I in 10 ml CHCl_3 . Man rührt 10 h lichtgeschützt bei 20°C, filtriert ausgefallenes AgI ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Es verbleibt ein farbloses Öl, welches NMR-spektroskopisch als 1:1-Gemisch aus **2a** und **2b** identifiziert wurde. Aufgrund sehr ähnlicher physikalischer Eigenschaften sowie einer starken Hydrolyseempfindlichkeit ließ sich das Gemisch nicht auftrennen. Die Charakterisierung beider Produkte erfolgte NMR-spektroskopisch. Die im Gemisch gefundenen Werte für **2b** stimmen mit denen der nachfolgenden Synthese für **2b** überein.

Umsetzungen von $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ mit CH_3I in CHCl_3 : Zu einer Suspension von 0.97 g (3.77 mmol) Silbertrifluormethansulfonat in 20 ml Chloroform tropft man unter Rühren 1.61 g (11.34 mmol) Methyljodid. Es findet sofort eine quantitative Umsetzung zu *Trifluormethansulfonsäure-methylester*⁷⁾ statt. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß unter diesen Reaktionsbedingungen kein Ethylester gebildet wird. — ¹H-NMR (CDCl_3) $\delta = 4.14$ (q, $J = 1 \text{ Hz}$; 3H; CH_3) [Lit.¹¹⁾ (CCl_4): $\delta = 4.22$].

$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3\text{O}_3\text{S}$ (164.1) Ber. C 14.6 H 1.8 Gef. C 14.3 H 1.7

Pentafluorbenzolselenonsäure-ethylester (2b): 5.0 g (12.4 mmol) **1f** werden in 20 ml CHCl_3 suspendiert. Hierzu tropft man eine Lösung von 2.0 g (12.8 mmol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ in 20 ml CHCl_3 und rührt bei 20°C lichtgeschützt 16 h. Anschließend filtriert man die Feststoffe ab und trennt das Lösungsmittel sowie überschüssiges $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ i. Vak. ab. Das zurückbleibende Öl ist analysenrein. Ausb. 2.74 g (68%), Schmp. 15°C. — IR: $\tilde{\nu} = 2990 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1645 (s), 1530 (vs), 1505 (vs), 1495 (vs), 1405 (m), 1300 (m), 1105 (vs), 992 (vs), 979 (vs), 939 (vs), 880 (s), 870 (s), 690 (m), 635 (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 324, M^+ (1); 309, $\text{C}_6\text{F}_5\text{SeCH}_2^+$ (12); 184, $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}^+$ (57); 45, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ (100). $\text{C}_8\text{H}_5\text{F}_5\text{O}_3\text{Se}$ (323.0) Ber. C 29.6 H 1.5
Gef. C 29.0, 29.8 H 1.4, 1.9

Pentafluorbenzolselenonsäure-propylester (2c): Zu einer Suspension von 3.0 g (7.5 mmol) **1f** in 40 ml CHCl_3 tropft man eine Lösung von 0.50 g (8.3 mmol) $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ in 10 ml CHCl_3 . Nach 48 h wird vom Unlöslichen abfiltriert und CHCl_3 sowie überschüssiges $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ i. Vak. entfernt. Der farblose Rückstand besteht aus analysenreinem **2c**. Ausb. 1.28 g (51%), Schmp. 18°C.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{F}_5\text{O}_3\text{Se}$ (337.0) Ber. C 32.0 H 2.0 Gef. C 33.2 H 2.1

Pentafluorbenzolselenonsäure-trimethylsilylester (2d): Zu einer Suspension von 3.0 g (7.46 mmol) **1f** in 50 ml CHCl_3 werden 0.9 g (8.2 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ getropft. Nach 4 h werden die Feststoffe über eine Umkehrfritte abfiltriert, und CHCl_3 wird i. Vak. entfernt. **2d** bleibt analysenrein als farblose Flüssigkeit zurück. Ausb. 1.79 g (62%), Schmp. 10°C. — IR: $\tilde{\nu} = 2960 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1640 (m), 1494 (vs), 1402 (m), 1298 (m), 1259 (s), 1104 (s), 1052 (m), 989 (vs), 917 (m), 845 (s), 755 (m), 726 (m), 690 (m), 621 (m).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{F}_5\text{O}_3\text{SeSi}$ (367.1) Ber. C 29.4 H 2.4 Gef. C 28.7 H 2.2

Pentafluorbenzolselenonsäure-dimethylamid (2e): In einem mit Magnetrührstab versehenen Carius-Rohr mit Young-Hahn werden 1.0 g (3.1 mmol) **2b**, gelöst in 20 ml CHCl_3 , vorgelegt. Hierzu kondensiert man 0.15 g (3.3 mmol) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, läßt die Reaktionsmischung auf -40°C aufwärmen und rührt 2 h. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile bei -20°C durch Destillation i. Vak. abgetrennt. Es bleibt ein Gemisch aus **2e** und **2f** zurück, das sich oberhalb -20°C zersetzt und nicht aufgetrennt werden konnte. Die Charakterisierung erfolgte mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie (Tab. 1). Die für **2e** ermittelten Werte stimmen mit denen einer authentischen Probe überein.

4-(Dimethylamino)-2,3,5,6-tetrafluorbenzolselenonsäure-dimethylamid (2f): Zu 1.0 g (3.1 mmol) **2b** in einem Carius-Rohr mit Young-Hahn kondensiert man 0.30 g (6.6 mmol) $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ und erwärmt die Mischung auf -40°C . Nach 2 h werden die flüchtigen Bestandteile durch Destillation i. Vak. abgetrennt. **2f** bleibt als gelber Feststoff zurück, der sich bei -20°C rasch zu dem entsprechenden Diselenid zersetzt. Ausb. 0.98 g (91%). — IR: $\tilde{\nu} = 3430 \text{ cm}^{-1}$ (m, br), 2990 (m, br), 2430 (m, br), 1620 (s), 1525 (s), 1480 (vs), 1431 (s), 1386 (m), 1230 (vs), 1075 (vs), 1025 (m), 972 (vs), 914 (vs), 860 (m), 561 (m), 420 (m). — MS (70 eV): m/z (%) = 348, M^+ (7); 272, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{F}_4\text{Se}^+$ (22), 208, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{F}_4\text{O}^+$ (100); 192, $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{F}_4$ (54). — Hydrolyse von 0.50 g (1.4 mmol) führt quantitativ zu $[\text{4}-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{F}_4\text{SeO}_3][\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]$ (**2g**). Das Salz wird bei -40°C aus Pentan umkristallisiert, Schmp. 83°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{F}_4\text{N}_2\text{O}_3\text{Se}$ (365.0) Ber. C 32.7 N 7.7 H 3.8
Gef. C 32.8 N 7.9 H 3.8

Pentafluorbenzolseleninonylchlorid: Zu der Suspension von 2.84 g (10.1 mmol) $\text{C}_6\text{F}_5\text{SeO}_2\text{H}$ in 70 ml CCl_4 tropft man 1.5 g (10.2 mmol) SO_2Cl_2 und erhitzt 3 h unter Rückfluß. Danach trennt man alle unlöslichen Bestandteile über eine Umkehrfritte ab. Nach Entfernen von CCl_4 i. Vak. kristallisiert das Produkt als gelber Farbstoff.

Ausb. 1.87 g (62%), Schmp. 64°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 1635 cm⁻¹ (m), 1519 (s), 1490 (vs), 1387 (m), 1285 (m), 1090 (s), 988 (vs), 884 (s), 436 (m), 398 (s), 363 (s), 324 (s), 297 (s). — MS: m/z (%) = 298, M⁺ (2); 282, C₆F₅SeCl⁺ (14); 263, C₆F₅SeO⁺ (24), 247, C₆F₅Se⁺ (59); 183, C₆F₄Cl⁺ (100).

C₆ClF₅OSe (297.5) Ber. C 24.1 Gef. C 24.1, 23.7

Trifluormethanselenensäure-ethylester (3a): Zu einer eisgekühlten Suspension von 2.0 g (6.6 mmol) CF₃SeO₃Ag in 50 ml CHCl₃ tropft man unter Argon 1.1 g (7.0 mmol) C₂H₅I und rührt 16 h im Eisbad. Feststoffe werden über eine Umkehrfritte abgetrennt und die flüchtigen Bestandteile i. Vak. bei -10°C entfernt. Der Ester bleibt analysenrein als farblose Flüssigkeit zurück. Ausb. 0.94 g (63%), Schmp. 5°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 2980 cm⁻¹ (m), 1228 (vs), 1102 (s), 1003 (s), 930 (s), 872 (s), 773 (s), 670 (m), 620 (m).

C₃H₅F₃O₃Se (225.0) Ber. C 15.9 H 2.2 Gef. C 15.7 H 2.2

Trifluormethanselenensäure-dimethylamid (3b): In einem mit Magnetrührstab versehenen Carius-Rohr mit Young-Hahn legt man 1.0 g (4.4 mmol) **3a**, gelöst in 20 ml CHCl₃, vor und kondensiert hierzu i. Vak. 0.20 g (4.4 mmol) (CH₃)₂NH. Die Mischung wird

auf -40°C erwärmt und 4 h gerührt. Danach werden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. durch Kondensation abgetrennt, wonach **3b** als farblose Flüssigkeit zurückbleibt. Sie zersetzt sich bei -20°C rasch und wurde daher Tieftemperatur-NMR-spektroskopisch charakterisiert (s. Tab. 1).

- ¹⁾ M. Stoecker, F. Krafft, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39** (1906) 2200.
- ²⁾ M. L. Bird, F. Challenger, *J. Chem. Soc.* **1942**, 572.
- ³⁾ A. Haas, H.-U. Weiler, *Chem. Ber.* **118** (1985) 943.
- ⁴⁾ O. E. Kostiner, M. L. N. Reddy, D. S. Urch, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.* **15** (1968) 383.
- ⁵⁾ G. G. Furin, T. V. Terent'eva, G. G. Yakobson, *Izv. Sibirsk. Otd. Akad. Nauk., SSSR Ser. Khim. Nauk* **1972**, 78.
- ⁶⁾ W. D. Emmons, A. F. Ferris, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 2257.
- ⁷⁾ T. Gramstad, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4063.
- ⁸⁾ Aufgrund unvollständiger Verbrennung wurden von diesen Verbindungen keine befriedigenden Elementaranalysen erhalten.
- ⁹⁾ W. Beck, K. H. Stetter, S. Tadros, K. E. Schwarzhaus, *Chem. Ber.* **100** (1967) 3944.
- ¹⁰⁾ W. Beck, K. H. Stetter, *Inorg. Chem. Nucl. Lett.* **2** (1966) 383.
- ¹¹⁾ C. D. Beard, K. Baum, V. Grakauskas, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 3673.

[283/89]