

# Darstellung von (Perfluoralkyl)halogeno-1,3-diselenetanen aus entsprechenden Selenocarbonylfluoriden und Umsetzungen mit Bortrichlorid sowie Arsenpentafluorid<sup>1)</sup>

Roland Boese<sup>b</sup>, Alois Haas<sup>\*a</sup> und Michael Spehr<sup>a</sup>

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum<sup>a</sup>,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 3–5, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 28. Mai 1990

**Key Words:** Selenocarbonyl compounds, perfluorinated / 1,3-Diselenetanen, perhalogenated / 2-Selenabicyclo[2.2.1]hept-5-enes / 1,3-Diselenetan-2-ylum hexafluoroarsenates

## Preparation of (Perfluoroalkyl)halogeno-1,3-diselenetanen from the Corresponding Selenocarbonyl Fluorides and Reactions with Boron Trichloride or Arsenic Pentafluoride<sup>1)</sup>

Reactions of  $\text{Hg}(\text{SeR}_f)_2$  ( $R_f = \text{C}_2\text{F}_5, \text{C}_3\text{F}_7, \text{CF}_3$ ) with  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$  or  $\text{AlI}_3$  in octamethylcyclotetrasiloxane produce the unstable perfluoroalkaneselenocarbonyl fluorides **1** [ $R^1 = \text{CF}_3$  (**1a**),  $\text{C}_2\text{F}_5$  (**1b**),  $\text{CF}_3\text{Se}$  (**1c**)]. These compounds are very reactive and polymerize to rubberlike products. On heating the polymers decompose almost quantitatively to the monomers or dimers. In  $\text{CFCl}_3$  solution **1** dimerizes at 20°C in sunlight to the corresponding *cis/trans*-1,3-diselenetanen **2**. The structure of **2b** is determined by single crystal X-ray diffraction. Different selenocarbonyl derivatives add to unsymmetrically substi-

tuted 1,3-diselenetanen **3**. **1a** and **1b** react with cyclopentadiene to form the [4 + 2] cycloaddition products **4a** and **4c**. Halogen exchange reactions take place between **2a–d** and  $\text{BCl}_3$ . The *cis*-isomers react much faster than the *trans*-isomers to give a mixture of *cis*-, *trans*-forms of **5**. When **2c, d** is treated with  $\text{BCl}_3$  it is possible to isolate and characterize the pure *trans*-isomer **2d**, which is separated by preparative gas chromatography from **5c, d**. Fluorine abstraction with formation of 1,3-diselenetan-2-ylum ions (**6a–f**) are accomplished by reactions of **2** or **3** with  $\text{AsF}_5$  in  $\text{SO}_2$ .

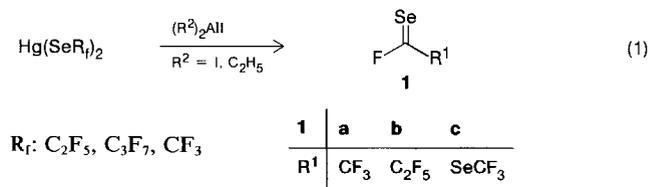
Verbindungen mit einer Kohlenstoff–Selen-Doppelbindung haben infolge hoher Reaktivität der  $\text{C}=\text{Se}$ -Struktureinheit als reaktive Zwischenstufen eine größere Bedeutung erlangt<sup>2)</sup>. Bei Raumtemperatur stabil sind Selenocarbonyl-Verbindungen nur dann, wenn die  $\text{C}=\text{Se}$ -Bindung entweder durch sterisch anspruchsvolle Substituenten abgeschirmt<sup>3)</sup> oder durch  $\pi$ -Donatoren resonanzstabilisiert wird<sup>4)</sup>. Darüber hinaus kann die Reaktivität von Selenoaldehyden und -ketonen durch Koordination an Übergangsmetallfragmenten herabgesetzt werden<sup>5)</sup>. Zum Nachweis intermediär auftretender Selenocarbonyl-Verbindungen eignen sich vor allem [4 + 2]-Cycloadditionsreaktionen<sup>6)</sup>.

Obwohl Selenocarbonyldifluorid zu den ersten in reiner Form isolierten und charakterisierten Verbindungen mit einer „echten“ Kohlenstoff–Selen-Doppelbindung gehört, sind bislang nur wenige Arbeiten über perhalogenierte Selenocarbonyl-Verbindungen bekannt geworden. Gleiches gilt für die cyclischen Dimeren, die 1,3-Diselenetane<sup>7)</sup>. Im folgenden berichten wir über Darstellung und Eigenschaften weiterer Vertreter dieser Substanzklassen sowie über ihre Reaktionen mit Cyclopentadien, Bortrichlorid und Arsenpentafluorid.

### Perfluorierte Selenocarbonylfluoride und 1,3-Diselenetane

Die bislang bekannten Synthesen von Selenocarbonyldifluorid beruhen letztlich alle auf einer Abspaltung von  $\text{F}_2\text{CSe}$  aus einer Element– $\text{SeCF}_3$ -Funktion unter gleichzei-

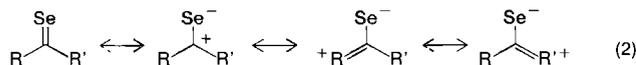
tiger Ausbildung einer stabilen Element–Fluor-Bindung<sup>7)</sup>. So erhält man beispielsweise aus  $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$  und Aluminiumiodiden  $\text{R}_2\text{AlI}$  ( $\text{R} = \text{I}, \text{CH}_3$ ) in Octamethylcyclotetrasiloxan bei 5 Torr über ein vermutetes Intermediat  $\text{R}_2\text{AlSeCF}_3$  Selenocarbonyldifluorid und das entsprechende Aluminiumfluorid<sup>7c,d)</sup>. Analog gelingt gemäß (1) in Ausbeuten von 35–45% die Darstellung der Perfluoroalkaneselenocarbonylfluoride **1a, b**.



Allerdings muß der Druck während der Umsetzung von **5** auf  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr reduziert werden, um die äußerst reaktiven Fluoride **1a** und **1b** möglichst schnell aus der Reaktionszone zu entfernen. Beide Produkte sind tiefviolett und werden in einer auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Glasfalle ausgefroren. Sie polymerisieren ab  $-100^\circ\text{C}$  innerhalb weniger Minuten quantitativ zu farblosen, gummiartigen Produkten. Alle Versuche, **1a** und **1b** durch fraktionierende Kondensation bei tiefen Temperaturen von mitgerissenen Verunrei-

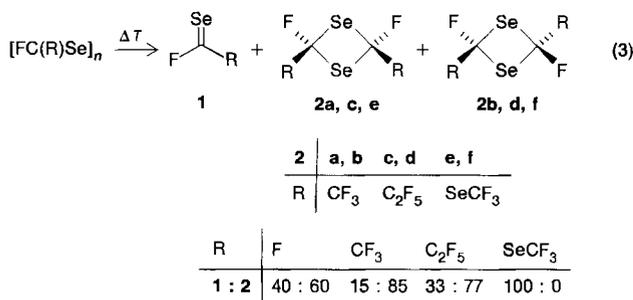
nigungen abzutrennen, führten daher immer nur zur vollständigen Polymerisation. Die Umsetzung von  $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$  mit  $\text{R}_2\text{AlI}$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{I}$ ) liefert  $\text{F}_2\text{CSe}$  und  $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$ . Als Nebenprodukt bildet sich (Trifluormethylseleno)selenocarbonylfluorid (**1c**). Das orangefarbene **1c** kann durch fraktionierende Kondensation gereinigt werden und polymerisiert erst bei  $20^\circ\text{C}$  zu einem weißgelben, gummiartigen Produkt. Formal kann **1c** als das lineare Dimere von  $\text{F}_2\text{CSe}$  aufgefaßt werden und stellt somit das Bindeglied zwischen  $\text{F}_2\text{CSe}$  und seinem linearen Trimeren  $(\text{CF}_3\text{Se})_2\text{CSe}^{7c)}$  dar. Die Bildung von **1c** wurde zwar vorher postuliert<sup>8)</sup>, über eine gezielte Synthese und eindeutige Charakterisierung wurde bislang aber nicht berichtet.

In der Reihe  $\text{F}_2\text{CSe}$ ,  $\text{CF}_3\text{SeC}(\text{Se})\text{F}$  und  $(\text{CF}_3\text{Se})_2\text{CSe}$  nimmt die Polymerisationsneigung mit steigendem  $\text{SeCF}_3$ -Substitutionsgrad ab. Zieht man die Möglichkeit zur Resonanzstabilisierung gemäß (2) in Betracht, so könnte dieser Befund auf die zunehmende  $\pi$ -Donorfähigkeit des  $\text{CF}_3\text{Se}$ -Substituenten über die freien Elektronenpaare am Selen und der damit einhergehenden Herabsetzung der  $\text{C}=\text{Se}$ -Bindungsordnung erklärt werden.



Andererseits führt eine Substitution von Fluor in  $\text{F}_2\text{CSe}$  gegen eine Perfluoralkylgruppe zu einer Erhöhung der Polymerisationsneigung von **1a** und **1b** im Vergleich zu  $\text{F}_2\text{CSe}$ . Ähnliche Effekte sind auch von perfluorierten Phosphoralkenen bekannt<sup>9)</sup>.

Eine qualitative Reaktivitätsreihe erhält man auch, wenn man die Polymeren unter gleichen Bedingungen pyrolysiert und anschließend das Verhältnis Monomer:Dimere durch Tieftemperatur- $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Dieses beträgt im Falle von  $[\text{F}_2\text{CSe}]_n$  40:60<sup>7b)</sup>. Während bei den labileren perfluoralkylsubstituierten Derivaten der Anteil der Monomeren auf 33 (**1b**) bzw. 15% (**1a**) absinkt, erhält man nach (3) aus  $[\text{FC}(\text{SeCF}_3)\text{Se}]_n$  praktisch ausschließlich **1c**, aber keine Dimeren **2e** und **2f**.

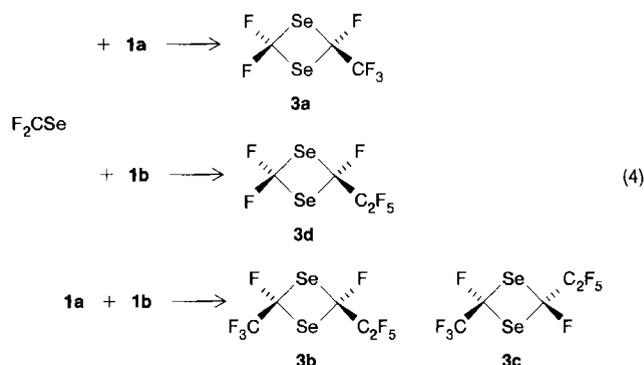


Mit Ausnahme der letzten verlaufen alle Pyrolysen glatt und ohne nachweisbare Mengen an Zersetzungsprodukten. In  $\text{CFCl}_3$  an Tageslicht dimerisieren **1a** und **1b** in etwa 30 Minuten zu den *cis/trans*-2,4-Difluor-2,4-bis(perfluoralkyl)-1,3-diselenetanen (**2a–d**). Im Falle des weniger reaktiven **1c** kann erst nach ca. drei Tagen kein Monomer mehr nachgewiesen werden. In diese Reaktivitätsreihe fügt sich das bei

$20^\circ\text{C}$  nur langsam dimerisierende bzw. oligomerisierende  $(\text{CF}_3\text{Se})_2\text{C}=\text{Se}^{7c)}$  vollständig ein.

Das Gemisch aus **2a** und **2b** kann gaschromatographisch getrennt werden. Dabei erhält man **2a** als hellgelbe Flüssigkeit und **2b** als gelblichen, sehr flüchtigen kristallinen Feststoff. Die Unterscheidung der *cis*- und *trans*-Isomere erfolgte durch Analyse der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren und ist durch die Bestimmung der Kristallstruktur von **2b** abgesichert (vgl. Diskussion der NMR-Spektren und Kristallstruktur von **2b**).

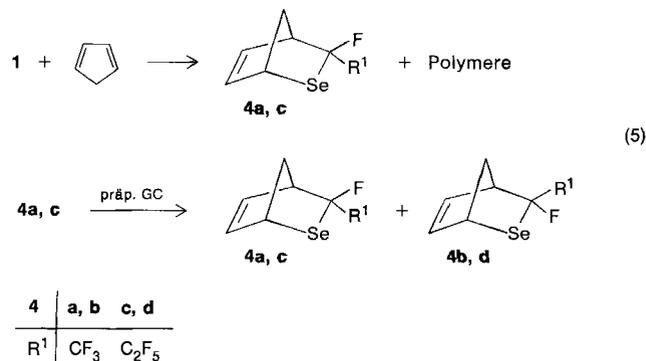
Beim Einsatz von zwei verschiedenen Selenocarbonylfluoriden erhält man gemäß (4) die unsymmetrisch substituierten 1,3-Diselenetane **3a–d**.



Zur Erhöhung der Ausbeuten hat es sich als vorteilhaft erwiesen, jeweils die weniger reaktive Komponente im Überschuß einzusetzen, da so die Bildung von symmetrischen Dimeren des labileren Monomers zumindest teilweise zurückgedrängt werden kann. **3a–d** können leicht gaschromatographisch von den gleichzeitig gebildeten symmetrischen Dimeren **2a–d** bzw.  $(\text{F}_2\text{CSe})_2$  abgetrennt werden. Alle perfluorierten 1,3-Diselenetane sind bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß stabil. Am Tageslicht zersetzen sie sich rasch unter Abscheidung von rotem Selen.

#### [4 + 2]-Cycloadditionen

[4 + 2]-Cycloadditionen sind in jüngster Zeit häufig zum chemischen Nachweis intermediär gebildeter Selenoaldehyde und -ketone genutzt worden<sup>6)</sup>. Die dienophilen Eigenschaften von  $\text{F}_2\text{CSe}$  wurden kürzlich von Grobe et al.<sup>10)</sup> eingehend untersucht. Da aufgrund der hohen Labilität von **1a** und **1b** eine vollständige spektroskopische Charakteri-



sierung nicht möglich war, wurden diese mit überschüssigem Cyclopentadien umgesetzt, um so den chemischen Nachweis für den monomeren Charakter von **1a** und **1b** zu erbringen. Die Reaktionen laufen augenblicklich – erkenntlich am Verschwinden der violetten Farbe von **1a** und **1b** – bereits beim Auftauen der Edukte ab. Hauptprodukt ist in beiden Fällen polymeres **1a** bzw. **1b** gemäß (5).

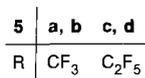
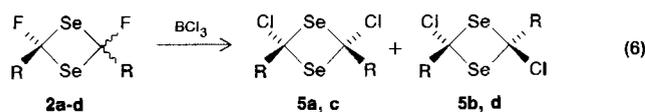
Daneben können an flüchtigen fluorhaltigen Produkten im Rohgemisch praktisch nur die *exo*-3-Fluor-*endo*-3-(perfluoralkyl)-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-ene **4a** und **4c** nachgewiesen werden. Die entsprechenden *endo*-3-Fluor-Isomere **4b** und **4d** entstehen zu jeweils weniger als 5%. (In Lit.<sup>1)</sup> haben wir dem Hauptprodukt der Umsetzung von **1a** mit Cyclopentadien in Anlehnung an Lit.<sup>10)</sup> irrtümlich die Struktur **4b** zugewiesen. Die genauere Analyse der NMR-Spektren belegt jedoch eindeutig, daß es sich um das Isomer **4a** handeln muß – s. unten.) Die Bildung von cyclischen Dimeren wird in keinem einzigen Fall beobachtet, was im Einklang mit den Untersuchungen an F<sub>2</sub>CSe steht<sup>10)</sup>. Bei der sich anschließenden gaschromatographischen Aufarbeitung des Rohproduktes wurde schließlich eine partielle Umlagerung von **4a** in **4b** bzw. **4c** in **4d** beobachtet.

**4a** und **4b** bzw. **4c** und **4d** können an Hand ihrer <sup>19</sup>F- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren unterschieden werden. Für die Größe der Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J(F,H) wurde eine ähnliche Abhängigkeit vom Torsionswinkel gefunden wie für die entsprechende homonucleare Protonenkopplung, die durch die Karplus-Kurve beschrieben wird<sup>11)</sup>.

Demnach ist für Fluoratome in einer *exo*-Position ein größerer Wert für die Kopplung mit dem benachbarten Brückenkopfproton zu erwarten als für solche in einer *endo*-Position. Die gefundenen Werte von 8.6 Hz (**4a**) und 7.9 Hz (**4c**) sind gut mit denen in anderen bicyclischen Systemen vergleichbar<sup>11b,12)</sup>. Die dort gemessenen Werte für *endo*-Fluorderivate von etwa 2 Hz konnten in den vorliegenden Fällen nicht aufgelöst werden. Es ist jedoch davon auszugehen, daß sie deutlich kleiner als 8.6 bzw. 7.9 Hz sind.

#### Umsetzungen mit BCl<sub>3</sub>

Mit überschüssigem BCl<sub>3</sub> können im geschlossenen System selektiv die Ringfluoratome der symmetrischen Dimeren **2a–d** gegen Chlor substituiert werden (6).



Dabei erhält man sowohl aus reinem **2a** als auch aus reinem **2b** jeweils Gemische von *cis/trans*-2,4-Dichlor-2,4-bis(trifluormethyl)-1,3-diselenetan (**5a,b**) (aus **2a** **5a:5b** = ca. 3:1; aus **2b** **5a:5b** = ca. 5:2 nach <sup>19</sup>F-NMR).

Die Reaktion verläuft daher wahrscheinlich über ionische Zwischenstufen. Ähnliche Mechanismen wurden auch für den Halogenaustausch in Difluormethylaminen<sup>13)</sup> und par-

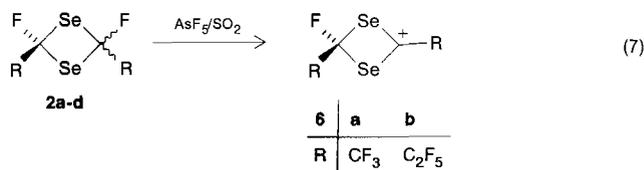
tiell fluorierten Ethern<sup>14)</sup> formuliert. Hier wie dort findet der Halogenaustausch nur an den zum Heteroatom  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffen statt, da nur an dieser Stelle eine Stabilisierung des kationischen Übergangszustandes durch  $p_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Rückbindungen der freien Elektronenpaare des Heteroatoms möglich ist. Somit wird auch verständlich, warum an den Perfluoralkyl-Substituenten in **2a–d** kein Austausch beobachtet wird. Allerdings sind sämtliche Teilschritte der Reaktion schnell gegenüber der NMR-Zeitskala. Daher können bei Versuchen in NMR-Rohren weder die angenommenen ionischen Zwischenstufen noch monosubstituierte Produkte nachgewiesen werden.

Während (F<sub>2</sub>CSe)<sub>2</sub> von überschüssigem BCl<sub>3</sub> bereits ab 6°C innerhalb weniger Minuten quantitativ umgesetzt wird, ist für die Perfluoralkyl-substituierten Derivate **2a–d** eine Reaktionstemperatur von 70–80°C und eine Verlängerung der Reaktionszeit auf mehrere Tage nötig. Dabei läuft der Halogenaustausch an *cis*-Isomeren signifikant schneller als an *trans*-Isomeren ab. Dieser Umstand wurde zur Reindarstellung von **2d** genutzt, welches sich gaschromatographisch nicht von **2c** abtrennen ließ. Bricht man die Umsetzung eines 1:1-Gemisches von **2c** und **2d** mit BCl<sub>3</sub> nach 5 Tagen ab, so enthält das Reaktionsgemisch neben **5c,d** im Verhältnis von ca. 5:1 nur noch **2d**, das nach gaschromatographischer Aufarbeitung als blaßgelbe Flüssigkeit isoliert werden kann.

**5a,b** und **5c,d** sind intensive gelbe, nicht trennbare, flüssige Isomerengemische mit einem unangenehmen stechenden Geruch. Die Farbe der Gemische ändert sich mit der Temperatur nicht. Am Tageslicht jedoch beobachtet man nach kurzer Zeit einen Wechsel zu fluoreszierend grün, bevor sie sich unter Abscheidung von elementarem Selen zersetzen.

#### Umsetzungen mit AsF<sub>5</sub>

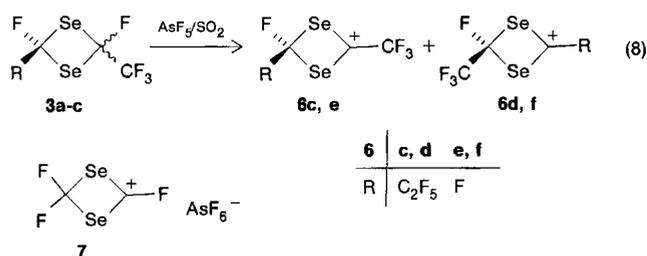
Die symmetrischen Dimeren **2a–d** reagieren mit AsF<sub>5</sub> in SO<sub>2</sub> glatt zu den entsprechenden 4-Fluor-2,4-bis(perfluoralkyl)-1,3-diselenetan-2-ylum-hexafluoroarsenaten (**6a,b**).



Der kationische Charakter der Produkte kann eindeutig aus den NMR-Spektren abgeleitet werden (vgl. Diskussion der NMR-Spektren). Darüber hinaus führen die Umsetzungen von *cis*- und *trans*-Isomeren zu identischen Carbenium-Ionen. Im Falle einer Adduktbildung des Typs [R<sub>i</sub>C(F)Se]<sub>2</sub> · AsF<sub>5</sub>, in dem F als F<sup>-</sup> nicht vollständig vom Ring abgelöst wird, wäre die Konfiguration des Adduktes abhängig von der des eingesetzten 1,3-Diselenetans, weshalb für *cis*- und *trans*-Isomere verschiedene Addukte zu erwarten wären.

Beim Einsatz von unsymmetrisch substituierten 1,3-Diselenetanen ist prinzipiell die Bildung von verschiedenen

Kationen denkbar, je nachdem von welcher Seite des Rings  $F^-$  abstrahiert wird (8).



Tatsächlich erhält man aus **3a** die beiden Carbenium-Ionen **6e** und **6f** im Verhältnis 2:1. Die Reaktion eines Gemisches aus **3b** und **3c** führt jedoch praktisch ausschließlich zum Kation **6d**. Zusätzliche Signale in den  $^{19}\text{F}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren legen zwar auch die Bildung von **6c** nahe, ein eindeutiger Nachweis über die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten konnte jedoch aufgrund der geringen Konzentration in Lösung (< 5%) nicht erbracht werden.

Sämtliche Umsetzungen laufen spontan und quantitativ bereits beim Auftauen der Reaktanden ab. Die umgehend aufgenommenen NMR-Spektren bei  $-60^\circ\text{C}$  ergeben keine Hinweise auf Neben- oder Zersetzungsprodukte. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man zunächst gelbe Pulver, die sich jedoch bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten zu roten Ölen zersetzen. Diese gegenüber 1,3-Dithietan-2-ylum-Ionen<sup>15,16</sup> erhöhte Labilität ist auf die unterschiedlichen  $\pi$ -Donoreigenschaften der Chalkogenatome im Ring zurückzuführen. Aufgrund seiner Größe und des erhöhten Bindungsabstandes zum benachbarten kationischen Kohlenstoff bildet Selen weniger effektive  $p_\pi-p_\pi$ -Rückbindungen als Schwefel. Unterstellt man, daß die beiden Chalkogenatome im Ring den Hauptbeitrag zur Stabilisierung durch Ladungsverteilung im Kation leisten, wird unmittelbar deutlich, warum die selenhaltigen Carbenium-Ionen reaktiver sind als die Schwefelanaloga.

Während **6a–f** sich selbst bei  $-60^\circ\text{C}$  gut in  $\text{SO}_2$  lösen, erhält man aus  $(\text{F}_2\text{CSe})_2$  und  $\text{AsF}_5$  einen gelben, in  $\text{SO}_2$  nur schwer löslichen Feststoff, der sich bei Raumtemperatur rasch zu einem roten Öl zersetzt.  $^{19}\text{F}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren bei  $-60^\circ\text{C}$  deuten auf die Bildung des erwarteten 2,4,4-Trifluor-1,3-diselenetan-2-ylum-hexafluoroarsenates (**7**) hin (vgl. Diskussion der NMR-Spektren), allerdings war wegen der geringen Konzentration in Lösung die Bestimmung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten selbst mit Hilfe von Polarisationstransfermethoden nicht möglich. Erst durch Zusatz von  $\text{CD}_3\text{CN}$  ist es gelungen, den Feststoff zu lösen. Die mit dieser Lösung erhaltenen NMR-Spektren bestätigen lediglich die Bruttozusammensetzung eines Produktes der Formel  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Se}_2 \cdot \text{AsF}_6$ , sind aber ansonsten nicht mit den für **7** zu erwartenden Daten zu vereinbaren. Die endgültige Klärung dieses Problems bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

## Diskussion der NMR-Spektren

### a) 1,3-Diselenetane

Untersuchungen an polyfluorierten 1,3-Dithietanen ergaben zwei Unterscheidungsmerkmale für die Zuordnung

*cis*- und *trans*-ständiger Fluoratome am Ring: 1) die  $^{19}\text{F}$ -Resonanzen von Ringfluoratomen in *trans*-Isomeren sind um ca. 10–20 ppm hochfeldverschoben gegenüber denen in *cis*-Isomeren, und 2) die Kopplungskonstante dieser Ringfluoratome über vier Bindungen ist in *trans*-Isomeren größer als in *cis*-Isomeren<sup>15–17</sup>. Dabei können 2-substituierte 2,4,4-Trifluor-1,3-dithietane als intramolekulare *cis/trans*-Isomere interpretiert werden. Die untersuchten 1,3-Diselenetane verhalten sich völlig analog (Tab. 1). Man findet für alle Isomerenpaare Verschiebungsdifferenzen für *cis*- und *trans*-ständige Ringfluoratome von 12–13 ppm. Lediglich für **2e** und **2f** ist der Wert mit 17.3 ppm etwas größer.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) und Kopplungskonstanten [Hz] von **2a–f** und **3a–d**

Nr.	$\delta$ (CF) <i>cis</i>	$\delta$ (CF) <i>trans</i>	$ \Delta(\delta) $	$^4J$ (F,F) <i>cis</i>	$^4J$ (F,F) <i>trans</i>
<b>2a, b</b>	–129.0	–141.0	12.0	n.b.	41.0
<b>2c, d</b>	–125.5	–138.1	12.6	n.b.	n.b.
<b>2e, 2f</b>	–54.9	–72.2	17.3	4.6	n.b.
<b>3a</b>	$\text{F}^2$ : –35.1	$\text{F}^1$ : –47.0	11.9	1.6	35.0
<b>3b, c</b>	$\text{F}^1$ : –128.3	$\text{F}^1$ : –141.2	12.9		
	$\text{F}^2$ : –126.5	$\text{F}^2$ : –138.1	11.6	ca. 12	42.4
<b>3d</b>	$\text{F}^2$ : –34.7	$\text{F}^1$ : –47.7	13.0	2.9	35.0

n.b. = nicht bestimmbar (vgl. Anmerkungen im Text).

Einen ähnlichen, aber um den Faktor 10 kleineren Effekt kann man auch bei direkt am Ring gebundenen  $\text{CF}_x$ -Fragmenten beobachten. Wenngleich die zur Verfügung stehenden Daten sicherlich noch nicht die für eindeutige Aussagen erforderliche Signifikanz aufweisen, so stellen sie doch im Moment das einzige Merkmal zur Unterscheidung der chlorierten 1,3-Diselenetane **5** dar.

Die Kopplungskonstanten  $^4J(\text{F},\text{F})$  von **3** können den Spektren erster Ordnung direkt entnommen werden und weisen den erwarteten Trend auf: Die hochfeldverschobenen Signale der *trans*-Isomere besitzen Werte von 35–42 Hz, während sie für *cis*-Isomere maximal 12 Hz betragen.

Schwieriger stellt sich die Situation bei den symmetrischen Dimeren **2** dar, da es sich in allen Fällen um Spektren höherer Ordnung handelt. Von diesen konnten zwei (**2b** und **2e**) nach den Regeln von Harris<sup>18</sup> für ein  $\text{AA}'\text{X}_n\text{X}'_n$ -Spinsystem berechnet werden, wobei sich für  $^4J(\text{F},\text{F})$  die erwarteten Werte ergaben. **2a** und **2f** stellen zwei Beispiele von sogenannten „deceptively simple spectra“ dar. Da das Spektrum von **2a** praktisch nur aus einem Dublett und einem Quartett besteht, muß es sich um zwei unabhängige, nicht miteinander koppelnde  $\text{AX}_3$ -Systeme handeln mit  $J_{\text{AA}'}$ ,  $J_{\text{AX}'} \rightarrow 0$  (Sonderfall B<sup>18</sup>). Mit der Randbedingung ( $N \approx L$ )  $|J_{\text{AA}'}| \gg 0$  kann lediglich eine Obergrenze von etwa 1 Hz für die gesuchte Kopplungskonstante angegeben werden, was dem erwarteten Wert für ein *cis*-Isomer entspricht. Bei **2f** wird der Übergang zu einem  $\text{A}_2\text{X}_{2n}$ -System beobachtet (Sonderfall A,  $|J_{\text{AA}'}| \gg L$ <sup>18</sup>). Hier setzt die Bestimmung von  $^4J(\text{F},\text{F})$  das Auffinden der sehr intensitätsschwachen soge-

nannten „outer lines“ voraus, was im vorliegenden Fall neben der Vielzahl von  $^{13}\text{C}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -Satelliten nicht möglich war. Die Berechnung für **2c** und **2d** scheiterten an der Speicherkapazität der zur Verfügung stehenden Rechneranlage. Insgesamt kann jedoch festgestellt werden, daß sich für die untersuchten 1,3-Diselenetane ähnliche Unterscheidungsmerkmale für *cis*- und *trans*-Isomere ergeben wie für die analogen Thioverbindungen: Die Signale *trans*-ständiger Ringfluoratomere erscheinen im  $^{19}\text{F}$ -NMR hochfeldverschoben gegenüber denen *cis*-ständiger und besitzen die größere Kopplungskonstante  $^4J(\text{F},\text{F})$ .

### b) 1,3-Diselenetan-2-ylum-Ionen

1,3-Diselenetane haben gegenüber den analogen Thioderivaten den Vorteil, daß sämtliche Atome im Molekül über NMR-aktive und relativ leicht meßbare Nuclide verfügen. Dieser Umstand gestattet einen umfassenden Einblick in die Bindungsverhältnisse der Carbenium-Ionen **6**. So werden in allen Fällen die Signale der Ringselenatome in den  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren zu tiefem Feld verschoben, was auf eine Ladungsverteilung durch  $p_\pi$ - $p_\pi$ -Rückbindungen über die freien Elektronenpaare des Selen zurückzuführen ist. Ähnliche Effekte wurden auch für 1,3-Dithietan-Ionen diskutiert, da im 2,4,4-Trifluor-1,3-dithietan-2-ylum-Ion ein gegenüber der Ausgangsverbindung  $(\text{F}_2\text{CS})_2$  um 13,9 pm verkürzter C—S-Bindungsabstand gefunden wird<sup>19,20</sup>. Das Ausmaß der Tieffeldverschiebung in den  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren von **6** hängt entscheidend vom  $\pi$ -Donorvermögen des Substituenten in 2-Position ab. In den 2-Perfluoralkyl-substituierten Carbenium-Ionen **6a–e** müssen die beiden Selenatome allein die Ladungsverteilung übernehmen, was eine Verschiebung um 410–475 ppm zur Folge hat. In **6f** trägt auch das Fluor in 2-Position zur Delokalisierung der Ladung bei, weshalb der Shift nur noch 201 ppm beträgt. In dieses Bild fügt sich auch das postulierte **7** ein, für das eine chemische Verschiebung von  $\delta = 1334$  bzw. eine Tieffeldverschiebung von 185 ppm in bezug auf  $(\text{F}_2\text{CSe})_2$  gefunden wird. Andererseits sind in den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren gerade die zum kationischen Zentrum  $\alpha$ -ständigen Fluoratomere in **6f** und **7** besonders stark entschirmt (**6f**: +118,3 ppm, **7**: +102 ppm). Ein Vergleich mit dem zu **7** analogen Thioderivat (+67,25 ppm<sup>15</sup>) belegt zudem die unterschiedliche  $\pi$ -Donorfähigkeit der Chalkogenatome im Ring. Da diese, wie bereits erwähnt, bei Selen schwächer ausgeprägt ist als bei Schwefel, muß das Fluoratom in **7** einen stärkeren Beitrag zur Ladungsverteilung leisten, was eine Verringerung der Elektronendichte und damit eine zusätzliche Tieffeldverschiebung zur Folge hat.

Die Signale des kationischen Zentrums in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **6a** und **6b** sowie **6d–6f** liegen bei  $\delta = 245–256$ , was in etwa dem Bereich von 1,3-Dithietan-Kationen entspricht<sup>15,16</sup>. Die Konstitution der angegebenen Produkte wurde in allen Fällen durch selektive  $^{19}\text{F}$ -Entkopplung der Signale des kationischen Kohlenstoffs eindeutig bewiesen.

### Kristallstrukturanalyse von **2b**

Zur Absicherung der nach den NMR-Daten getroffenen Strukturzuordnungen bestimmten wir exemplarisch die Kri-

stallstruktur von **2b**. Wegen der Flüchtigkeit der Substanz gelang die Herstellung eines geeigneten Einkristalls jedoch erst durch eine gesteuerte, langsame Rekrystallisation bei tiefen Temperaturen<sup>21</sup>. Das Ergebnis der Analyse ist in Abb. 1 wiedergegeben. Wie erwartet handelt es sich bei **2b** um das *trans*-Isomer von  $[\text{CF}_3\text{C}(\text{F})\text{Se}]_2$ . Das Molekül besitzt ebenso wie die beiden bisher untersuchten 1,3-Diselenetane ( $\text{R}_2\text{CSe}_2$  ( $\text{R} = \text{F}$ <sup>22</sup>,  $\text{CH}_3\text{CO}$ <sup>23</sup>)) einen planaren Kohlenstoff-Selen-Vierling mit der kristallographisch bedingten Punktgruppe  $C_i$ . Der Winkel  $\text{Se}-\text{C}-\text{Se}'$  ist mit  $97,7^\circ$  etwas kleiner als in  $(\text{F}_2\text{CSe})_2$ , und demzufolge findet man auch einen etwas kürzeren Se—Se-Abstand von 294,3 pm. Dieser Wert, der näher an dem einer Se—Se-Einfachbindung (234 pm<sup>24</sup>) als an der Summe der van-der-Waals-Radien (400 pm<sup>25</sup>) liegt, kann einer bindenden Wechselwirkung über die 4s- und 4p-Orbitale des einen Selenatoms mit den 4d-Orbitalen des anderen Selenatoms zugeschrieben werden<sup>22</sup>. Darüber hinaus ergeben sich keine außergewöhnlichen Bindungsabstände und -winkel im Molekül.

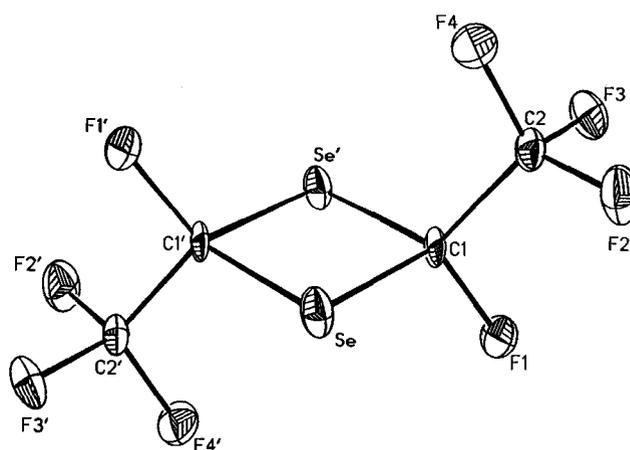


Abb. 1. ORTEP-Plot von **2b**

### Experimenteller Teil

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen werden unter Argon (99,994proz., über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  bzw. Molekularsieb getrocknet) gehandhabt. Die Ausgangsverbindungen  $\text{Hg}(\text{SeR})_2$  ( $\text{R}_f = \text{CF}_3$ <sup>26</sup>,  $\text{C}_2\text{F}_5$ <sup>27</sup>,  $\text{C}_3\text{F}_7$ <sup>28</sup>) wurden nach Literaturverfahren hergestellt. — IR: Bruker FT-Spektrometer JFS 85. Feste Substanzen als KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten, Gase in einer 10-cm-Gasküvette mit KBr-Fenstern. Schwache Banden und Schultern werden nicht aufgeführt. — NMR: Bruker WP 80- ( $^1\text{H}$  und  $^{19}\text{F}$ , Lock  $\text{CDCl}_3$ ), HX 60- ( $^{19}\text{F}$ , Lock  $\text{C}_6\text{F}_6$ ), WM 250-Spektrometer (hochaufgelöste sowie Heterokern-Spektren, Lock  $\text{CDCl}_3$ ). Interne Standards:  $^1\text{H}$ : TMS,  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77,0$ ),  $^{19}\text{F}$ :  $\text{CFCl}_3$ ,  $^{77}\text{Se}$ :  $\text{CH}_3\text{SeCH}_3$ . Bei  $^{13}\text{C}$ -Tiefentemperaturmessungen wurden die externen deuterierten Lockverbindungen als Standard verwendet, und  $\delta$  wurde anschließend auf TMS umgerechnet. Negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung. — Spektrensimulationen: WM 250-Spektrometer mit Computer ASPECT 2000 und Programm PANIC 85 der Fa. Bruker. — MS: Varian MAT CH 5, 70 eV, Emission 100  $\mu\text{A}$ . Bei Fragmenten mit Isotopenverteilungsmuster wird nur der intensivste Peak aufgeführt.

**Achtung:** Sämtliche Ausgangs- und Endprodukte, insbesondere die verwendeten Quecksilberverbindungen, besitzen einen extrem

unangenehm, an der Kleidung lange anhaftenden Geruch sowie vermutlich ein beträchtliches toxikologisches Gefährdungspotential. Bei der Versuchsdurchführung, vor allem aber bei der Aufarbeitung der Reaktionsrückstände, ist daher auf absolute Sauberkeit zu achten! Alle Reaktionen sollten nur in einem leistungsstarken Abzug durchgeführt werden.

**A. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Perfluoralkanselenocarbonylfluoriden:** In einem 250-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Magnetrührer, Rückflußkühler sowie Tropftrichter (Teflonventil) mit Druckausgleich, werden im laufenden Argonstrom eine überschüssige Menge Diethylaluminiumiodid oder Aluminiumtriiodid, gelöst in 100 ml Octamethylcyclotetrasiloxan, vorgelegt. Im Tropftrichter wird die angegebene Menge  $\text{Hg}(\text{SeR}_1)_2$  in etwa 30 ml Octamethylcyclotetrasiloxan (gegebenenfalls erwärmen) gelöst. Die Apparatur wird über den Rückflußkühler, eine Glasfalle und eine U-Rohr-Falle mit Umwegleitung und Teflonventilen mit einer Stockschen Vakuumapparatur verbunden. Der Rückflußkühler wird mit einem Kryostat auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. Die Glasfalle wird mit einem Ethanol/fl. Stickstoff-Kältebad (genaue Badtemperaturen sind bei den jeweiligen Versuchsbeschreibungen angegeben), die geschlossene U-Rohr-Falle mit Stickstoff gekühlt. Die gesamte Apparatur wird über die Umwegleitung der U-Rohr-Falle vorsichtig evakuiert. Letztere sollte bis zum Beginn der Quecksilbersalzzugabe geschlossen bleiben, da sonst bereits während des Evakuierungsvorgangs von Kühler und Glasfalle nicht zurückgehaltenes Siloxan und eventuell Diethylaluminiumiodid kondensieren, und so das gewünschte Produkt zusätzlich verunreinigen. Während des Evakuierens sind Siedeverzüge zu vermeiden.

Bei ca.  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr beginnt das Lösemittel zunächst zu schäumen, und kurze Zeit später heftig zu sieden. Zu diesem Zeitpunkt wird die U-Rohr-Falle geöffnet, deren Umwegleitung geschlossen, und gleichzeitig mit der Zugabe der Quecksilbersalzlösung begonnen. Dabei beobachtet man die Bildung eines zunächst gelblichen, später gelbschwarzen Niederschlags, und der Lösungsmittelrückfluß im Kühler wird augenblicklich gestoppt. Kurz darauf kondensiert in der auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Falle die entsprechende, intensiv farbige Selenocarbonyl-Verbindung. Die Quecksilbersalzlösung ist zügig zuzutropfen, da sich sonst über dem Reaktionsgemisch kein ausreichender Partialdampfdruck der Selenocarbonyl-Verbindung bildet. Dies führt vermutlich bereits im Reaktionskolben zu einer Oligomerisierung und somit zu einer Minderung der Ausbeute; besonders für die außerordentlich reaktiven, aber weniger flüchtigen Derivate **1a, b**. Zu rasche Zugabe führt vor allem bei  $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$  zu einer starken Überhitzung des Reaktionsmediums; daraus resultiert eine starke Verunreinigung der Produkte. Bei optimaler Reaktionsführung kondensiert in der  $-196^\circ\text{C}$ -Falle kontinuierlich die monomere Selenocarbonyl-Verbindung.

**Trifluormethanselenocarbonylfluorid (1a):** Wie in Vorschrift A angegeben, werden 8,0 g (13,4 mmol)  $\text{Hg}(\text{SeC}_2\text{F}_5)_2$  mit 5,7 g (14,0 mmol)  $\text{AlI}_3$  oder 5,4 ml (40,3 mmol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$  umgesetzt. In der auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten U-Rohr-Falle kondensiert **1a** als dunkelviolettes Produkt. Ausb. 2,10 g (44%). Das gummiartige, farblose Polymer ist in evakuierten Glasgefäßen tagelang haltbar, zersetzt sich aber langsam an Luft unter Selenabscheidung. Das i. Vak. von flüchtigen Bestandteilen befreite Polymer wird durch Erhitzen mit einem Bunsenbrenner oder Heißluftgebläse rückstandsfrei depolymerisiert. Das flüchtige **1a** kondensiert i. Vak. in einem mit  $[\text{D}_8]$ Toluol beschicktem 10-mm-NMR-Rohr. Es wird abgeschmolzen und NMR-spektroskopisch untersucht. Wie aus dem  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ermittelbar, beträgt die Ausb. an **1a** etwa 15%. Der Rest (85%) besteht aus dessen cyclischem Dimeren. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $-50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta = 60,2$  (q,  $^3J = 16,9$  Hz; 1F, CF),  $-71,3$

(d, 3F,  $\text{CF}_3$ ). —  $^{77}\text{Se}$ -NMR ( $-50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta = 1560$  (d,  $^2J = 314,7$  Hz). — Da **1a** bei  $-50^\circ\text{C}$  innerhalb von 30 min dimerisiert bzw. polymerisiert, konnte eine zusätzliche Charakterisierung nicht vorgenommen werden.

**Pentafluorethanselenocarbonylfluorid (1b):** Wie angegeben werden 10,0 g (14,4 mmol)  $\text{Hg}(\text{SeC}_3\text{F}_7)_2$  mit 11,0 ml (82,0 mmol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$  umgesetzt. Damit größere Mengen **1b** nicht in der Glasfalle kondensieren, wird nur auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt. Dies hat zur Folge, daß Lösemittel,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$  und flüchtige Nebenprodukte in der auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten U-Rohr-Falle kondensieren und **1b** stärker verunreinigen. Es ist violett und polymerisiert ähnlich rasch wie **1a**. Wie oben angegeben wird ein 10-mm-NMR-Rohr mit **1b** beschickt und durch das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum charakterisiert. Ausb. an Polymer 2,53 g (38,5%). —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $-50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta = 73,6$  (m, 1F, CF),  $-87,7$  (m, 3F,  $\text{CF}_3$ ),  $-113,3$  (m, 2F,  $\text{CF}_2$ ),  $^2J(\text{Se}-\text{CF}) = \text{ca. } 320$  Hz. — Die Messung wird durch Bildung von Polymer bzw. Kristallisation von cyclischem Dimeren gestört. Relativ breite Signale ( $\omega_{1/2} = \text{ca. } 20$  Hz) verbieten die Angaben von  $^{19}\text{F}$ - $^{19}\text{F}$ -Kopplungskonstanten. Aus dem Satellitenspektrum konnte  $^2J(\text{Se}-\text{CF})$  näherungsweise ermittelt werden.

**(Trifluormethylseleno)selenocarbonylfluorid (1c):** Gemäß Vorschrift A werden 25,0 g (50,3 mmol)  $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$  mit 14,0 ml (104,0 mmol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$  umgesetzt. Die Badtemperatur der Ethanol/ $\text{N}_2$ -Mischung beträgt  $-80^\circ\text{C}$ . In der auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten U-Rohr-Falle kondensieren zunächst  $\text{F}_2\text{CSe}$ , etwas  $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$  und erst gegen Ende der Reaktion orangefarbenes **1c**. Mittels fraktionierter Kondensation erhält man zunächst reines  $\text{F}_2\text{CSe}$ . Ausb. 4,29 g (33%). Den verunreinigten Rückstand läßt man vollständig bei  $20^\circ\text{C}$  polymerisieren und erhält nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile einen blaßgelben, gummiartigen Feststoff. Ausb. 0,86 g (6,6%). Dieser wird — wie bereits angegeben — depolymerisiert und **1c** in ein NMR-Rohr übergeführt. Das bei  $-50^\circ\text{C}$  orange und bei  $20^\circ\text{C}$  dunkelrote Monomer enthält noch 10%  $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$  und 10% einer nicht identifizierten Substanz. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $-50^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 118,0$  (q,  $^4J = 12,2$  Hz; 1F, CF),  $-35,1$  (d, 3F,  $\text{CF}_3\text{Se}$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $-50^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 124,1$  (d,  $^3J = 4,2$  Hz, von q,  $J = 337,9$  Hz, 1C,  $\text{CF}_3$ ),  $198,1$  (d,  $J = 445,8$  Hz, 1C,  $\text{FC}=\text{Se}$ ). —  $^{77}\text{Se}$ -NMR ( $-50^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 863$  (d,  $^2J = 129,7$  Hz, 1 Se,  $\text{SeCF}_3$ ),  $1327$  (d,  $^2J = 286,5$  Hz, 1 Se,  $\text{Se}=\text{CF}$ ).

**B. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von perfluorierten 1,3-Diselenetanen:** Die gemäß Vorschrift A synthetisierten Selenocarbonyl-Verbindungen **1a–c** werden als Rohprodukt in eine Glasfalle mit Teflonventil auf etwa 30 ml  $\text{CFCl}_3$  kondensiert. Etwaige polymere Rückstände werden durch Erhitzen depolymerisiert und hinzukondensiert. Unter fließend heißem Wasser wird der Inhalt der Glasfalle möglichst rasch unter kräftigem Schütteln auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt. Die anfangs tiefvioletten Lösungen von **1a** bzw. **1b** verfärben sich am Tageslicht in etwa 30 min gelb. Anschließend werden Lösemittel und Produkt umkondensiert. Sollte ein polymerer Rückstand verbleiben, so ist er wie angegeben aufzuarbeiten. Die Produktfalle wird an drei hintereinander geschalteten Fallen ( $-50$ ,  $-50$  und  $-196^\circ\text{C}$ ) angeschlossen und die Lösung im dynamischen Vak. fraktionierend kondensiert. Dabei sammeln sich die 1,3-Diselenetane in den beiden auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlten Fallen. Dieser Vorgang ist mindestens einmal zu wiederholen. Das so gewonnene Rohprodukt wird anschließend gaschromatographisch gereinigt. Um Verluste zu vermeiden, muß die Auffangfalle auf mindestens  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt werden.

**cis/trans-2,4-Difluor-2,4-bis(trifluormethyl)-1,3-diselenetan (2a, b):** Gemäß Vorschrift A werden 8,0 g (13,4 mmol)  $\text{Hg}(\text{SeC}_2\text{F}_5)_2$  mit 5,4 ml (40,3 mmol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$  umgesetzt. Wie in B angegeben wird aufgearbeitet. Das erhaltene cis/trans-Gemisch wird gaschro-

matographisch aufgetrennt. Trennparameter: 4.5 m × 6 mm Marlophen 814, 20% auf Chromosorb P NAW 60–80 mesh, 75°C, Helstrom: 80 ml/min.

**2a:** Hellgelbe Flüssigkeit, Ausb. 0.66 g (14%), Schmp. –61 bis –59°C. – IR:  $\tilde{\nu} = 1290$  (s), 1274 (vs), 1211 (vs), 1173 (s), 1077 (m), 1046 (m), 946 (m), 907 (vs), 843 (m), 725 (m), 712 (vs), 578 (m). –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -81.0$  [d,  $^3J(\text{CF}_3-\text{CF}) = 9.8$  Hz; 6F,  $\text{CF}_3$ ], –129.0 (q, 2F, CF). –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 66.8$  [d,  $J = 307$ , von q,  $^2J(\text{CF}-\text{CF}_3) = 40.0$ , von d,  $^3J(\text{CF},\text{CF}) = 2.5$  Hz; 2C, CF], 120.9 (q,  $J = 281.0$  Hz, von m, 2C,  $\text{CF}_3$ ). –  $^{77}\text{Se}$ -NMR:  $\delta = 874.6$  [t,  $^2J(\text{Se}-\text{CF}) = 148.4$ , von sept,  $^3J(\text{Se},\text{CF}_3) = 7.5$  Hz, 2 Se]. – MS:  $m/z$  (%) = 360 (23) [ $\text{M}^+$ ], 180 (100) [ $\text{CF}_3\text{CSeF}^+$ ], 161 (52) [ $\text{CF}_2\text{CSe}^+$ ], 142 (4) [ $\text{CF}_2\text{CSe}^+$ ], 130 (8) [ $\text{F}_2\text{CSe}^+$ ], 111 (88) [ $\text{FCSe}^+$ ], 92 (2) [ $\text{CSe}^+$ ], 80 (8) [ $\text{Se}^+$ ], 69 (23) [ $\text{CF}_2^+$ ].

$\text{C}_4\text{F}_8\text{Se}_2$  (358.0) Ber. C 13.42 Gef. C 13.2, 13.3

**2b:** Blaßgelbe Kristalle, Ausb. 0.84 g (17%), Schmp. 27–28°C. – IR:  $\tilde{\nu} = 1285$  (vs), 1227 (vs), 1192 (vs), 1069 (s), 909 (s), 847 (m), 714 (s), 668 (m). –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -82.5$  (m, 6F,  $\text{CF}_3$ ), –141.0 (m, 2F, CF). Berechnete Kopplungskonstanten:  $^3J(\text{CF}-\text{CF}_3) = 13.1$ ,  $^4J(\text{CF},\text{CF}) = 41.0$ ,  $^5J(\text{CF},\text{CF}_3) = 1.0$  Hz. –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 67.9$  [d,  $J = 307.0$ , von q,  $^2J(\text{CF}-\text{CF}_3) = 41.8$ , von d,  $^3J(\text{CF},\text{CF}) = 14.4$  Hz, 2C, CF], 120.1 (q,  $J = 281.0$  Hz, von m, 2C,  $\text{CF}_3$ ). –  $^{77}\text{Se}$ -NMR:  $\delta = 875.3$  [t,  $^2J(\text{Se}-\text{CF}) = 139.4$ , von sept,  $^3J(\text{Se},\text{CF}_3) = 7.4$  Hz, 2 Se]. – MS:  $m/z$  (%) = 360 (28) [ $\text{M}^+$ ], 180 (100) [ $\text{CF}_3\text{CSeF}^+$ ], 161 (50) [ $\text{CF}_3\text{CSe}^+$ ], 142 (5) [ $\text{CF}_2\text{CSe}^+$ ], 130 (8) [ $\text{F}_2\text{CSe}^+$ ], 111 (83) [ $\text{FCSe}^+$ ], 92 (2) [ $\text{CSe}^+$ ], 80 (7) [ $\text{Se}^+$ ], 69 (20) [ $\text{CF}_2^+$ ], 50 (2) [ $\text{CF}_2^+$ ].

$\text{C}_4\text{F}_8\text{Se}_2$  (358.0) ber. C 13.42 Gef. C 13.4, 13.0

Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2b** enthalten die Tabellen 2–4.

*cis/trans-2,4-Difluor-2,4-bis(pentafluorethyl)-1,3-diselenetan (2c,d):* Wie bei **2a,b** angegeben werden 6.5 g (9.3 mmol)  $\text{Hg}(\text{SeC}_3\text{F}_7)_2$  mit 7.2 ml (53.7 mmol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$  umgesetzt. Aufarbeitung und gaschromatographische Reinigung wie oben. Ein Isomerenmisch aus **2c** und **2d** im ungefähren Verhältnis 1:1 wird aus dem Rohprodukt isoliert. Sämtliche Daten werden für **2c** aus dem Gemisch ermittelt; die für **2d** werden für die reine, auf chemischem Weg abgetrennte Verbindung (s. unten bei **5c,d**) angegeben. Diese stimmen mit denen, die für **2d** im Gemisch gemessen werden, vollständig überein.

**2c,d:** Hellgelbe Flüssigkeit, Ausb. 1.05 g (25%). – IR:  $\tilde{\nu} = 1333$  (s), 1246 (vs), 1212 (vs), 1171 (vs), 1082 (vs), 1041 (s),

Tab. 2. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **2b**<sup>a)</sup>

Formel  $\text{C}_4\text{F}_8\text{Se}_2$ , Molmasse 358.0, Kristallgröße  $0.42 \times 0.29 \times 0.17$  mm  
 $a = 749.3(3)$ ,  $b = 637.7(2)$ ,  $c = 927.9(3) \cdot 10^8$  pm,  $\beta = 112.68(3)^\circ$   
 $V = 4.091(3) \cdot 10^8$  pm<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}} = 2.096$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 8.24$  mm<sup>-1</sup>  
 $\lambda = 71.069 \cdot 10^8$  pm, Mo- $K_{\alpha}$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 2$   
 Absorptionskorrektur empirisch, verwendete Programme und Rechner SHELXTL-PLUS (V 4.0) MicroVAX II Nicolet R 3m/V-Röntgenvierkreisdiffraktometer, Meßtemperatur: 125 K, Art der Abtastung: Wyckoff,  $(\sin \Theta / \lambda)_{\text{max}} = 0.54$   
 gemessene Reflexe: 1216, davon beobachtet: 1034 [ $F_o \geq 4\sigma(F)$ ]  
 Parameterzahl 64,  $R^b = 0.047$ ,  $R_w^c = 0.047$   
 max./min. Transmission 1.000/0.291  
 max. Restelektronendichte  $1.02$  e/Å<sup>3</sup> (0.95 Å von Se)

<sup>a)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320175, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. – <sup>b)</sup>  $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ . – <sup>c)</sup>  $R_w = [\sum w |F_o| - |F_c|]^2 / \sum w |F_o|^2$ ;  $w^{-1} = [\sigma^2(F_o) + 0.0005 \cdot F_o^2]$ .

855 (s), 846 (s), 797 (m), 728 (m), 714 (vs), 642 (s). – MS:  $m/z$  (%) = 460 (15) [ $\text{M}^+$ ], 341 (2) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{F}_5$ ], 230 (69) [ $\text{C}_2\text{F}_5\text{CSeF}^+$ ], 211 (40) [ $\text{C}_2\text{F}_5\text{CSe}^+$ ], 161 (19) [ $\text{CF}_3\text{CSe}^+$ ], 142 (8) [ $\text{CF}_2\text{CSe}^+$ ], 111 (100) [ $\text{FCSe}^+$ ], 100 (3) [ $\text{C}_2\text{F}_4^+$ ], 93 (2) [ $\text{C}_3\text{F}_3^+$ ], 80 (8) [ $\text{Se}^+$ ], 69 (23) [ $\text{CF}_2^+$ ], 31 (3) [ $\text{CF}^+$ ].

$\text{C}_6\text{F}_{12}\text{Se}_2$  (458.0) Ber. C 15.74 Gef. C 15.6, 15.7

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [ $\text{pm}^2$ ] für **2b**

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Se	5759(1)	1118(1)	1503(1)	194(2)*
C(1)	6563(6)	408(7)	-211(5)	160(12)*
C(2)	7014(6)	2299(7)	-1009(5)	183(13)*
F(1)	8186(4)	-798(4)	270(3)	230(9)*
F(2)	8522(4)	3357(5)	-21(3)	288(10)*
F(3)	7444(5)	1700(5)	-2219(3)	262(10)*
F(4)	5504(4)	3595(5)	-1548(4)	282(11)*

\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

Tab. 4. Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] für **2b**

Se-C(1)	195.9 (5)	Se-C(1')	195.0 (4)
C(1)-C(2)	152.0 (7)	C(1)-F(1)	136.0 (5)
C(1)-Se'	195.0 (4)	C(2)-F(2)	133.2 (5)
C(2)-F(3)	133.8 (6)	C(2)-F(4)	133.3 (5)
C(1)-Se-C(1')	82.3(2)	Se-C(1)-C(2)	114.1 (3)
Se-C(1)-F(1)	112.3(3)	C(2)-C(1)-F(1)	105.6 (4)
Se-C(1)-Se'	97.7(2)	C(2)-C(1)-Se'	114.2 (2)
F(1)-C(1)-Se'	113.1(3)	C(1)-C(2)-F(2)	110.8 (3)
C(1)-C(2)-F(3)	110.7(4)	F(2)-C(2)-F(3)	107.9 (4)
C(1)-C(2)-F(4)	111.0(4)	F(2)-C(2)-F(4)	108.5 (4)
F(3)-C(2)-F(4)	107.8(3)		

**2c:**  $^{19}\text{F}$ -NMR (Gemisch):  $\delta = -79.3$  (m, 6F,  $\text{CF}_3$ ), –120.3 (m, 4F,  $\text{CF}_2$ ), –125.5 (m, 2F, CF). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (Gemisch):  $\delta = 70.3$  [d,  $J = 301.7$ , von t,  $^2J(\text{CF}-\text{CF}_2) = 35.3$  Hz, 2C, CF], 109.8 (t,  $J = 261.0$  Hz, von m, 2C,  $\text{CF}_2$ ), 118.8 [q,  $J = 288.3$ , von t,  $^2J(\text{CF}_3-\text{CF}_2) = 36.1$  Hz, 2C,  $\text{CF}_3$ ]. –  $^{77}\text{Se}$ -NMR (Gemisch):  $\delta = 888$  [t,  $^2J(\text{Se}-\text{CF}) = 147$  Hz, von m, 2 Se].  $^4J(\text{Se},\text{CF}_3) = 14.6$  und  $^3J(\text{Se},\text{CF}_2) = 18.4$  Hz aus  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum.

**2d** (rein): Hellgelbe Flüssigkeit, aus der Umsetzung mit  $\text{BCl}_3$  (s. bei **5c,d**), Schmp. 12–13°C. – IR:  $\tilde{\nu} = 1335$  (s), 1224 (s), 1194 (s), 1173 (s), 1084 (s), 1042 (m), 855 (m), 845 (m), 713 (vs), 642 (m). –  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -79.3$  (m, 6F,  $\text{CF}_3$ ), –121.4 (m, 4F,  $\text{CF}_2$ ), –138.1 (m, 2F, CF). –  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 71.3$  [d,  $J = 304.5$ , von t,  $^2J(\text{CF}-\text{CF}_2) = 35.1$ , von d,  $^3J(\text{CF},\text{CF}) = 14.0$  Hz, 2C, CF], 109.9 (t,  $J = 260.5$  Hz, von m, 2C,  $\text{CF}_2$ ), 118.8 (q,  $J = 288.3$  Hz, von t,  $^2J(\text{CF}_3-\text{CF}_2) = 36.1$  Hz, 2C,  $\text{CF}_3$ ). –  $^{77}\text{Se}$ -NMR:  $\delta = 892$  [t,  $^2J(\text{Se}-\text{CF}) = 145$  Hz, von m, 2 Se].  $^4J(\text{Se},\text{CF}_3) = 14.6$  und  $^3J(\text{Se},\text{CF}_2) = 12.0$  Hz aus  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum.

$\text{C}_6\text{F}_{12}\text{Se}_2$  (458.0) Ber. C 15.74 Gef. 15.6, 15.7

*cis/trans-2,4-Difluor-2,4-bis(trifluormethylseleno)-1,3-diselenetan (2e,f):* Ein Isomerenmisch erhält man bei Bestrahlung von **1c**, gelöst in  $\text{CFCl}_3$ , in einem 10-mm-NMR-Röhrchen mit Sonnenlicht

(72 h). Anschließend wird fraktioniert kondensiert. Die orangefarbene Flüssigkeit riecht äußerst unangenehm und zersetzt sich beim Versuch einer gaschromatographischen Trennung. Alle Messungen wurden am Gemisch durchgeführt. Das Isomeren-Verhältnis beträgt **2e:2f** = 3:1 (aus  $^{19}\text{F}$ -NMR). — IR:  $\tilde{\nu}$  = 1050  $\text{cm}^{-1}$  (s, br), 1094 (s), 1016 (m), 997 (m), 749 (m), 734 (m). — MS:  $m/z$  (%) = 518 (4) [ $\text{M}^+$ ], 369 (14) [ $\text{M}^+ - \text{SeCF}_3$ ], 329 (3) [ $\text{M}^+ - \text{Se}_2\text{CF}$ ], 260 (32) [ $\text{CF}_3\text{SeCSeF}^+$ ], 191 (12) [ $\text{Se}_2\text{CF}^+$ ], 172 (5) [ $\text{Se}_2\text{C}^+$ ], 160 (7) [ $\text{Se}_2^+$ ], 130 (3) [ $\text{F}_2\text{CSe}^+$ ], 111 (100) [ $\text{SeCF}^+$ ], 80 (5) [ $\text{Se}^+$ ], 69 (29) [ $\text{CF}_3^+$ ].

**2e:**  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta$  = -35.7 (m, 6F,  $\text{CF}_3$ ), -54.9 (m, 2F, CF). Berechnete Kopplungskonstanten:  $^4J(\text{CF},\text{CF})$  = 4.6,  $^4J(\text{CF} - \text{SeCF}_3)$  = 6.7,  $^6J(\text{CF},\text{SeCF}_3)$  = 1.7 Hz. —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 55.7 (d,  $J$  = 362.6, von d,  $^3J(\text{CF},\text{CF})$  = 5.3 Hz, von m, 2C, CF), 123.9 (q,  $J$  = 336.1 Hz, 2C,  $\text{CF}_3$ ). —  $^{77}\text{Se}$ -NMR:  $\delta$  = 836 (m, 2 Se,  $\text{CF}_3\text{Se}$ ), 1215 [t,  $^2J(\text{Se} - \text{CF})$  = 120.0, von sept,  $^4J(\text{Se},\text{CF}_3)$  = 12 Hz, 2 Se, C - Se - C].

**2f:**  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta$  = -34.7 (m, 6F,  $\text{CF}_3$ ), -72.2 (m, 2F, CF). —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 58.8 [d,  $J$  = 357.2, von d,  $^3J(\text{CF},\text{CF})$  = 8.7 Hz, von m, 2C, CF], 123.9 (q,  $J$  = 336.1 Hz, 2C,  $\text{CF}_3$ ). —  $^{77}\text{Se}$ -NMR:  $\delta$  = 839 (m, 2 Se,  $\text{CF}_3\text{Se}$ ), 1198 [t,  $^2J(\text{Se} - \text{CF})$  = 117.1, von sept,  $^4J(\text{Se},\text{CF}_3)$  = 14 Hz, 2 Se].

$\text{C}_4\text{F}_8\text{Se}_4$  (515.9) Ber. C 9.31 Gef. C 9.1, 9.2

C. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von unsymmetrisch substituierten 1,3-Diselenetanen: Versuchsaufbau und -durchführung entsprechen der Synthese von **1** (siehe A). Hierbei wird ein Gemisch unterschiedlicher Quecksilbersalze eingesetzt. Wenn keine Monomeren mehr in die auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlte U-Rohr-Falle kondensieren, wird die Reaktion abgebrochen und der Inhalt rasch durch Erwärmen mit einem Heißluftgebläse in eine zweite Falle auf  $\text{CFCl}_3$  kondensiert. Diese Lösung wird dem Tageslicht ausgesetzt, bis die violette Farbe der Monomeren verschwindet. Nach Entfärbung werden die flüchtigen Bestandteile in eine Glasfalle mit Teflonventil kondensiert und der polymere Rückstand durch Erhitzen depolymerisiert. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis kein Rückstand zurückbleibt. Nach Entfernen des Lösemittels i. Vak. wird der Rückstand an einer Stockschen Vakuumapparatur vorfraktioniert und anschließend gaschromatographisch gereinigt.

2,2,4-Trifluor-4-(trifluormethyl)-1,3-diselenetan (**3a**): Gemäß Arbeitsvorschrift C werden 15.2 g (30.6 mmol)  $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ , 10.1 g (16.9 mmol)  $\text{Hg}(\text{SeC}_2\text{F}_5)_2$  und 20.1 ml (149.0 mmol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$  umgesetzt und die Reaktionsprodukte auf 30 g  $\text{CFCl}_3$  kondensiert. Trennparameter: 4.5 m  $\times$  6 mm-Säule, Marlophen 814, 20% auf Chromosorb P NAW 60–80 mesh,  $100^\circ\text{C}$ , He-Strom: 80 ml/min. Ausb. 0.44 g (4.2%), gelbe Flüssigkeit, Schmp.  $-122$  bis  $-120^\circ\text{C}$ . Zusätzlich entstehen 0.96 g **2a,b** und 1.60 g  $(\text{F}_2\text{CSe})_2$ . — IR:  $\tilde{\nu}$  = 1282  $\text{cm}^{-1}$  (vs), 1214 (s), 1177 (s), 1108 (s), 1046 (s), 924 (vs), 845 (s), 718 (vs). —  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta$  = -47.0 [d,  $^2J(\text{F}^1,\text{F}^2)$  = 125.9, von d,  $^4J(\text{F}^1,\text{F}^3)$  = 35.0 Hz, 1F,  $\text{CF}^2\text{F}^2$ ], -35.1 [d, von q,  $^5J(\text{F}^2,\text{CF}_3)$  = 2.6, von d,  $^4J(\text{F}^2,\text{F}^3)$  = 1.6 Hz, 1F,  $\text{CF}^2\text{F}^1$ ], -137.1 [d von q,  $^3J(\text{F}^3,\text{CF}_3)$  = 13.3 Hz, von d, 1F, CF], -80.7 (d von d, 3F,  $\text{CF}_3$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 68.5 [d,  $J$  = 301.4, von q,  $^2J(\text{F}_3\text{C} - \text{CF})$  = 42.0, von d,  $^3J(\text{F}^1\text{C},\text{CF})$  = 14.8 Hz, 1C, CF], 86.9 [t,  $J$  = 345.2, von d,  $^3J(\text{F}^3\text{C},\text{CF}_2)$  = 7.6 Hz, 1C,  $\text{CF}_2$ ], 121.3 [q,  $J$  = 280.4, von d,  $^2J(\text{F}^2\text{C} - \text{CF}_3)$  = 38.2, von d,  $^4J(\text{F}^2\text{C},\text{CF}_3)$  = 11.4 Hz, 1C,  $\text{CF}_3$ ]. —  $^{77}\text{Se}$ -NMR:  $\delta$  = 1039 [d,  $^2J(\text{F}^1,\text{Se})$  = 70.5, von d,  $^2J(\text{F}^2,\text{Se})$  = 78.7, von d,  $^2J(\text{F}^3,\text{Se})$  = 131.2, von q,  $^3J(\text{CF}_3,\text{Se})$  = 8.5 Hz, 2 Se]. — MS:  $m/z$  (%) = 310 (26) [ $\text{M}^+$ ], 260 (12) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_2$ ], 180 (24) [ $\text{CF}_3\text{CSeF}^+$ ], 161 (24) [ $\text{CF}_3\text{Se}^+$ ], 142 (3) [ $\text{CF}_2\text{CSe}^+$ ], 130 (100) [ $\text{F}_2\text{CSe}^+$ ], 111 (81) [ $\text{FCSe}^+$ ], 92 (5) [ $\text{CSe}^+$ ], 80 (28) [ $\text{Se}^+$ ], 69 (24) [ $\text{CF}_3^+$ ], 50 (8) [ $\text{CF}_2^+$ ].

$\text{C}_3\text{F}_6\text{Se}_2$  (307.9) Ber. C 11.70 Gef. C 11.3, 11.6

cis/trans-2,4-Difluor-2-(pentafluorethyl)-4-(trifluormethyl)-1,3-diselenetan (**3b,c**): Wie vorstehend ausgeführt, wird die Lösung von 8.0 g (13.4 mmol)  $\text{Hg}(\text{SeC}_2\text{F}_5)_2$  und 50.0 g (71.8 mmol)  $\text{Hg}(\text{SeC}_3\text{F}_7)_2$  in 100 ml Octamethylcyclotetrasiloxan zu einer Lösung von 40.0 ml (298.0 mmol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$  in 100 ml Octamethylcyclotetrasiloxan getropft. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt nach Vorschrift C. Das Rohprodukt wird gaschromatographisch gereinigt: 4.5 m  $\times$  6 mm-Säule, Marlophen 814, 20% auf Chromosorb P NAW 60–80 mesh,  $85^\circ\text{C}$ , He-Strom: 80 ml/min. Eine Auftrennung des Isomerengemisches gelang nicht, so daß alle Messungen am Gemisch vorgenommen werden. Ausb. 2.69 g (25%), blaßgelbe Flüssigkeit, Isomerenverhältnis **3b:3c** = 1:1 bis 2:3 (aus  $^{19}\text{F}$ -NMR). Zusätzlich werden 5.42 g **2c,d** erhalten. — IR:  $\tilde{\nu}$  = 1338  $\text{cm}^{-1}$  (m), 1284 (s), 1250 (m), 1218 (s), 1197 (s), 1174 (vs), 1085 (s), 1043 (m), 930 (m), 858 (s), 835 (m), 727 (m), 712 (vs). — MS:  $m/z$  (%) = 410 (22) [ $\text{M}^+$ ], 230 (59) [ $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CSeF}^+$ ], 211 (23) [ $\text{C}_2\text{F}_5\text{Se}^+$ ], 180 (37) [ $\text{CF}_3\text{CSeF}^+$ ], 161 (36) [ $\text{CF}_3\text{CSe}^+$ ], 142 (6) [ $\text{CF}_2\text{CSe}^+$ ], 130 (6) [ $\text{CF}_2\text{Se}^+$ ], 119 (2) [ $\text{C}_2\text{F}_5^+$ ], 111 (100) [ $\text{CFSe}^+$ ], 100 (3) [ $\text{C}_2\text{F}_4^+$ ], 93 (3) [ $\text{C}_3\text{F}_3^+$ ], 80 (6) [ $\text{Se}^+$ ], 69 (25) [ $\text{CF}_3^+$ ], 31 (17) [ $\text{CF}^+$ ].

**3b:**  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta$  = -79.1 (m, 3F,  $\text{CF}_3$ ), -80.8 (m, 3F,  $\text{CF}_3\text{CF}_2$ ), -120.0 (m, 2F,  $\text{CF}_2$ ), -126.5 [m,  $^4J(\text{FC},\text{CF})$  = ca. 12 Hz, 1F,  $\text{CF} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ ], -128.3 (m, 1F,  $\text{CF} - \text{CF}_3$ ). —  $^{77}\text{Se}$ -NMR:  $\delta$  = 881 (t von m, 2 Se). Kopplungskonstanten wurden aus den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren ermittelt:  $^2J(\text{Se} - \text{CF} - \text{CF}_3)$  = ca. 146,  $^2J(\text{Se} - \text{CF} - \text{CF}_2\text{CF}_3)$  = ca. 152,  $^3J(\text{Se},\text{CF}_2)$  ca. 12,  $^4J(\text{Se},\text{CF}_2\text{CF}_3)$  = 7.4,  $^3J(\text{Se},\text{CF}_3)$  = 14.8 Hz.

**3c:**  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta$  = -79.0 [d,  $^3J(\text{FC} - \text{CF}_3)$  = 13.2 Hz, 3F,  $\text{CF}_3$ ], -82.4 [d,  $^4J(\text{CF}_3\text{CF}_2 - \text{CF})$  = 11.9 Hz, 3F,  $\text{CF}_3\text{CF}_2$ ], -121.2 [d,  $^3J(\text{FC} - \text{CF}_2)$  = 18.5, von d,  $^5J(\text{FC},\text{CF}_2)$  = 1.3 Hz, 2F,  $\text{CF}_2$ ], -138.1 [d,  $^4J(\text{FC},\text{CF})$  = 42.4 Hz, von t, von q, 1F,  $\text{FC} - \text{CF}_2\text{CF}_3$ ], -141.2 (d von q von t, 1F,  $\text{FC} - \text{CF}_3$ ). —  $^{77}\text{Se}$ -NMR:  $\delta$  = 884 (t von m). Kopplungskonstanten wurden aus  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren bestimmt:  $^2J(\text{Se} - \text{CF} - \text{CF}_3)$  = ca. 140,  $^2J(\text{Se} - \text{CF} - \text{CF}_2\text{CF}_3)$  = ca. 142,  $^3J(\text{Se},\text{CF}_2)$  = 11.6,  $^3J(\text{Se} - \text{CF} - \text{CF}_3)$  = 14.3,  $^4J(\text{Se},\text{CF}_2\text{CF}_3)$  = 6.4 Hz.

Das linienreiche  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Gemisches gestattete keine eindeutigen Signalzuordnungen bzw. Angaben von Kopplungskonstanten. Auf die zeitaufwendige Aufnahme teilentkoppelter Spektren wurde verzichtet. Nachfolgende Absorptionsbereiche können ungefähr angegeben werden.  $\delta$  = 68 bis 70 (CF), 108 bis 110 ( $\text{CF}_2$ ), 118 bis 121 ( $\text{CF}_3$ ).

$\text{C}_5\text{F}_{10}\text{Se}_2$  (408.0) Ber. C 14.72 Gef. C 14.4, 14.4

2,2,4-Trifluor-4-(pentafluorethyl)-1,3-diselenetan (**3d**): Wie vorstehend angegeben, werden 8.2 g (16.5 mmol)  $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ , 10.0 g (14.4 mmol)  $\text{Hg}(\text{SeC}_3\text{F}_7)_2$  und 10.0 ml (74.6 mmol)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$  umgesetzt und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Ausb. 1.06 g (10%), gelbe Flüssigkeit, Schmp.  $-47$  bis  $-46^\circ\text{C}$ . Zusätzlich werden erhalten 0.92 g **2c,d** und 0.44 g  $(\text{F}_2\text{CSe})_2$ . — IR:  $\tilde{\nu}$  = 1335  $\text{cm}^{-1}$  (s), 1224 (vs), 1198 (vs), 1172 (vs), 1107 (vs), 1095 (vs), 1083 (vs), 1040 (s), 861 (s), 824 (s), 722 (vs), 642 (m), 622 (m). —  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta$  = -34.7 [d,  $^2J(\text{F}^1,\text{F}^2)$  = 126.9 Hz, von m, 1F,  $\text{CF}^2\text{F}^1$ ], -47.7 [d von d,  $^4J(\text{F}^3,\text{F}^1)$  = 35.0 Hz, 1F,  $\text{CF}^1\text{F}^2$ ], -79.4 [d,  $^4J(\text{F}^3,\text{CF}_3)$  = 11.9, von d,  $^6J(\text{F}^2,\text{CF}_3)$  = 2.1 Hz, 3F,  $\text{CF}_3$ ], -119.5 [d,  $^3J(\text{F}^3,\text{CF}_2)$  = 18.7, von d,  $^5J(\text{F}^2,\text{CF}_2)$  = 4.3 Hz, 2F,  $\text{CF}_2$ ], -136.0 [d,  $^4J(\text{F}^2,\text{F}^3)$  = 2.9 Hz, von t von q von d, 1F,  $\text{CF}^3 - \text{C}_2\text{F}_5$ ]. —  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  = 71.8 [d,  $J$  = 296.4, von t,  $^2J(\text{CF} - \text{CF}_2)$  = 33.4 Hz, von m, 1C, CF], 87.9 (t,  $J$  = 347.6 Hz, br, 1C,  $\text{CF}^1\text{F}^2$ ), 110.2 (t,  $J$  = 261.0 Hz, von m, 1C,  $\text{CF}_2$ ), 118.8 [q,  $J$  = 289.2 Hz, von t,  $^2J(\text{F}_2\text{C} - \text{CF}_3)$  = 36.1 Hz, 1C,  $\text{CF}_3$ ]. —  $^{77}\text{Se}$ -NMR:  $\delta$  = 1047 [d,  $^2J(\text{Se},\text{F}^3)$  = ca. 134, von d,  $^2J(\text{Se},\text{F}^2)$  = 77.1, von d,  $^2J(\text{Se},\text{F}^1)$  = 70.0, von t,  $^3J(\text{Se},\text{CF}_2)$  = ca. 13, von q,  $^4J(\text{Se},\text{CF}_3)$  = 14.0 Hz]. — MS:  $m/z$  (%) = 360 (23) [ $\text{M}^+$ ], 310 (12) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3$ ], 230 (20)

## Darstellung von (Perfluoralkyl)halogeno-1,3-diselenetanen

[C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CSeF<sup>+</sup>], 211 (17) [C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>CSe<sup>+</sup>], 172 (4) [CSe<sub>2</sub><sup>+</sup>], 161 (15) [CF<sub>3</sub>Se<sup>+</sup>], 142 (7) [CF<sub>2</sub>CSe<sup>+</sup>], 130 (96) [F<sub>2</sub>CSe<sup>+</sup>], 111 (100) [FCSe<sup>+</sup>], 80 (23) [Se<sup>+</sup>], 69 (35) [CF<sub>3</sub><sup>+</sup>], 50 (7) [CF<sub>2</sub><sup>+</sup>].

C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>Se<sub>2</sub> (358.0) Ber. C 13.42 Gef. C 13.4, 13.3

## [4 + 2]-Cycloadditionen

*exo-3-Fluor- und endo-3-Fluor-3-(trifluormethyl)-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-en (4a, 4b)*: Aus 7.5 g (12.6 mmol) Hg(SeC<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 10.0 ml (74.6 mmol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlI wird – wie in A angegeben – **1a** hergestellt und in eine Falle, die 1.3 g (19.7 mmol) Cyclopentadien, gelöst in 5 ml *n*-Pentan bzw. CFC<sub>3</sub>, enthält, kondensiert. Beim Ausfrieren der Cyclopentadienlösung ist darauf zu achten, daß sie die Wände der Falle zu möglichst großen Teilen bedeckt; andernfalls benötigt das Auftauen so viel Zeit, daß **1a** polymerisiert, bevor es mit Cyclopentadien reagieren kann. Wenn kein **1a** mehr kondensiert, wird die Reaktion abgebrochen und der Inhalt möglichst schnell auf 20°C erwärmt. Dabei muß ständig intensiv geschüttelt werden. Die Reaktion ist bereits bei sehr tiefen Temperaturen nach wenigen Sekunden beendet, erkennbar an der augenblicklichen Entfärbung der Lösung. Alle flüchtigen Komponenten des Gemisches werden in eine auf –196°C gekühlte Falle i. Vak. kondensiert. Ein <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum dieses Rohgemisches zeigt, daß praktisch ausschließlich das Isomer **4a** entstanden ist. Der Anteil an **4b** ist kleiner als 5%. Weitere fluorhaltige Stoffe sind nicht entstanden. Die Reinigung erfolgt mittels präparativer Gaschromatographie. Dabei lagert **4a** teilweise in **4b** um. Eine Trennung der Isomeren ist unter den genannten Bedingungen nicht möglich, so daß sämtliche Analysen mit dem Gemisch durchgeführt wurden. Trennparameter: 4.5 m × 6 mm-Säule, OV 101, 10% auf Chromosorb P AW 45–60 mesh, 130°C, He-Strom: 80 ml/min. Ausb. 0.35 g (5.75%), farbloses Öl. Isomerenverhältnis aus <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum **4a:4b** = ca. 5:4. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1338 cm<sup>-1</sup> (m), 1310 (s), 1270 (s), 1255 (s), 1192 (vs), 1168 (vs), 1105 (m), 1088 (m), 1060 (m), 1045 (m), 1020 (m), 1008 (s), 972 (s), 911 (s), 895 (m), 799 (m), 774 (s), 747 (s), 720 (vs). – **4a**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.1 und 2.4 (AB-System, m, 2H, H<sup>7a</sup>, H<sup>7b</sup>), 3.5 [d, <sup>3</sup>J(F,H<sup>4</sup>) = 8.6 Hz, von m, 1H, H<sup>4</sup>], 4.7 (s, br, 1H, H<sup>1</sup>), 6.0 (s, br, 1H, H<sup>6</sup>), 6.7 (m, 1H, H<sup>5</sup>). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = –74.1 [d, <sup>3</sup>J(FC–CF<sub>3</sub>) = 11.3 Hz, 3F, CF<sub>3</sub>], –145.6 (m, 1F, CF). – **4b**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.0 und 2.2 (AB-System, m, 2H, H<sup>7a</sup>, H<sup>7b</sup>), 3.6 (m, 1H, H<sup>4</sup>), 4.6 (s, br, 1H, H<sup>1</sup>), 6.1 (m, 1H, H<sup>6</sup>), 6.9 (m, 1H, H<sup>5</sup>). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = –74.2 [d, <sup>3</sup>J(FC–CF<sub>3</sub>) = 11.6 Hz, 3F, CF<sub>3</sub>], –158.3 (q, 1F, CF). – MS: *m/z* (%) = 246 (25) [M<sup>+</sup>], 177 (2) [M<sup>+</sup> – CF<sub>3</sub>], 165 (53) [M<sup>+</sup> – HSe], 145 (28) [M<sup>+</sup> – HSe – HF], 114 (4) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>], 96 (15) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>F<sup>+</sup>], 77 (13) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 69 (12) [CF<sub>3</sub><sup>+</sup>], 66 (100) [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>], 51 (10) [C<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 50 (5) [CF<sub>2</sub><sup>+</sup>], 39 (24) [C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>].

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>F<sub>4</sub>Se (245.1) Ber. C 34.31 H 2.44  
Gef. C 34.7, 34.7 H 2.5, 2.5

*exo-3-Fluor- und endo-3-Fluor-3-(pentafluorethyl)-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-en (4c,d)*: Wie bei **4a,b** angegeben, werden 6.0 g (8.6 mmol) Hg(SeC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>)<sub>2</sub> mit 17.2 ml (51.4 mmol) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlI umgesetzt. Das sich bildende **1b** wird in einer auf –196°C gekühlten Falle kondensiert, die 1.0 g (15.1 mmol) Cyclopentadien, gelöst in CFC<sub>3</sub>, enthält. Nach beendeter Reaktion wird der Inhalt der Falle unter kräftigem Schütteln möglichst schnell auf 20°C erwärmt. Unter den flüchtigen, kondensierbaren Substanzen befinden sich **4c,d** als einzige <sup>19</sup>F-haltige Species, wobei der Anteil von **4d** weniger als 5% beträgt. Das Isomeregemisch kann von den übrigen flüchtigen Produkten gaschromatographisch abgetrennt werden. Dabei wird unter den angegebenen Bedingungen eine teilweise Umlagerung von **4c** zu **4d** beobachtet. Alle Analysen werden mit dem Isomeregemisch durchgeführt. Trennparameter: 4.5 ml × 6 mm-Säule, OV 101, 10% auf Chromosorb P AW 45–60 mesh, 130°C, He-Strom: 80 ml/min. Ausb. 0.22 g (4.3%), farbloses Öl; Isomerenver-

hältnis **4a:4b** = ca. 7:2 (aus <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum). – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1340 cm<sup>-1</sup> (m), 1330 (m), 1255 (m), 1210 (s, br), 1187 (m), 1150 (m), 1090 (m), 1068 (m), 1011 (m), 902 (m), 855 (m), 837 (m), 765 (m), 742 (m), 729 (m), 731 (m). – **4c**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.1 und 2.4 (AB-System, m, 2H, H<sup>7a</sup>, H<sup>7b</sup>), 3.5 [d, <sup>3</sup>J(F,H<sup>4</sup>) = 7.9 Hz, von m, 1H, H<sup>4</sup>], 4.7 (s, br, 1H, H<sup>1</sup>), 5.9 (s, br, 1H, H<sup>6</sup>), 6.7 (m, 1H, H<sup>5</sup>). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = –80.7 [d, <sup>4</sup>J(FC,CF<sub>3</sub>) = 13.0 Hz, von m, 3F, CF<sub>3</sub>], –110.4 und –118.6 [AB-System, <sup>2</sup>J(F<sup>a</sup>,F<sup>b</sup>) = 280.3, <sup>3</sup>J(F<sup>a</sup>,CF) = 15.7, <sup>3</sup>J(F<sup>b</sup>,CF) = 13.2 Hz, 2F, F<sup>a</sup> und F<sup>b</sup> in CF<sub>2</sub>], –144.5 (m, 1F, CF). – **4d**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.0 und 2.2 (AB-System, m, 2H, H<sup>7a</sup>, H<sup>7b</sup>), 3.8 (s, br, 1H, H<sup>4</sup>), 4.6 (s, br, 1H, H<sup>1</sup>), 6.0 (m, 1H, H<sup>6</sup>), 6.8 (m, 1H, H<sup>5</sup>). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = –79.7 [d, <sup>4</sup>J(F,CF<sub>3</sub>) = 12.9 Hz, von m, 3F, CF<sub>3</sub>], –109.3 und –119.8 [AB-System, <sup>2</sup>J(F<sup>a</sup>,F<sup>b</sup>) = 278.0, <sup>3</sup>J(F<sup>a</sup>,CF) = 12.9, <sup>3</sup>J(F<sup>b</sup>,CF) = 12.9 Hz, 2F, F<sup>a</sup> und F<sup>b</sup> in CF<sub>2</sub>], –156.8 (m, 1F, CF). – MS: *m/z* = 296 (53) [M<sup>+</sup>], 215 (48) [M<sup>+</sup> – HSe], 177 (7) [M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>], 146 (50) [M<sup>+</sup> – HSe – CF<sub>3</sub>], 127 (9) [C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup>], 111 (11) [FCSe<sup>+</sup>], 80 (11) [Se<sup>+</sup>], 77 (13) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 66 (100) [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>], 51 (11) [C<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>].

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>F<sub>6</sub>Se (295.1) Ber. C 32.57 H 2.03  
Gef. C 32.4, 32.5 H 1.9, 1.9

*cis/trans-2,4-Dichlor-2,4-bis(trifluormethyl)-1,3-diselenetan (5a,b)*

**a) Aus reinem 2a**: In eine sorgfältig ausgeheizte Falle mit Young-Hahn werden nacheinander 2.5 g (7.0 mmol) **2a** und 5.9 g (50.4 mmol) BCl<sub>3</sub> kondensiert. Das Gemisch wird auf 70–80°C (48 h) erwärmt, und anschließend wird die Hauptmenge Borhalogenide durch fraktionierende Kondensation mittels drei hintereinander geschalteter Fallen mit Badtemperaturen von 0, –60 und –196°C abgetrennt. Der Rückstand wird mit wenig Wasser hydrolysiert, danach mit *n*-Pentan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird dann mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und durch Destillation i. Vak. gereinigt. Ausb. 2.13 g (78%), gelbe Flüssigkeit, Sdp. 68°C/22 Torr. Isomerenverhältnis aus <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum **5a:5b** = 3:1.

**b) Aus reinem 2b**: Wie vorstehend angegeben, werden 2.8 g (7.8 mmol) **2b** mit 6.8 g (58.0 mmol) BCl<sub>3</sub> umgesetzt. Da **2b** wesentlich reaktionsträger ist als **2a**, muß die Reaktionsdauer auf 10 Tage ausgedehnt werden, um vergleichbare Umsätze zu erzielen. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Ausb. 2.50 g (82%), gelbe Flüssigkeit, Sdp. 71°C/24 Torr. Isomerenverhältnis aus <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum **5a:5b** = ca. 5:2. Alle Analysen werden mit dem Gemisch durchgeführt. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1238 cm<sup>-1</sup> (vs), 1203 (vs), 1183 (vs), 888 (m), 846 (m), 802 (vs), 698 (vs), 690 (vs), 549 (m). – **5a**: <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = –77.3 (s, 6F, CF<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 31.4 [q, <sup>2</sup>J(CCl–CF<sub>3</sub>) = 42.0 Hz, 2C, CCl], 122.2 (q, *J* = 278.5, 2C, CF<sub>3</sub>). – <sup>77</sup>Se-NMR:  $\delta$  = 982 [sept, <sup>3</sup>J(Se,CF<sub>3</sub>) = 4.7 Hz; 2Se]. – **5b**: <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = –78.8 (s, 6F, CF<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 30.9 (s, {<sup>19</sup>F}, 2C, CCl), 122.2 (q, *J* = 278.5 Hz, 2C, CF<sub>3</sub>). – <sup>77</sup>Se-NMR:  $\delta$  = 988 (s, {<sup>19</sup>F}, 2Se). – MS: *m/z* (%) = 392 (48) [M<sup>+</sup>], 357 (24) [M<sup>+</sup> – Cl], 196 (90) [CF<sub>3</sub>CSeCl<sup>+</sup>], 161 (64) [CF<sub>3</sub>CSe<sup>+</sup>], 142 (12) [CF<sub>2</sub>CSe<sup>+</sup>], 127 (100) [ClCSe<sup>+</sup>], 111 (44) [FCSe<sup>+</sup>], 92 (10) [CSe<sup>+</sup>], 80 (16) [Se<sup>+</sup>], 69 (60) [CF<sub>3</sub><sup>+</sup>], 47 (15) [CCl<sup>+</sup>], 35 (8) [Cl<sup>+</sup>].

C<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>Se<sub>2</sub> (390.9) Ber. C 12.29 Cl 18.14  
Gef. C 12.2, 12.4 Cl 18.2, 18.1

*cis/trans-2,4-Dichlor-2,4-bis(pentafluorethyl)-1,3-diselenetan (5c,d)*: In ein ausgeheiztes Carius-Rohr mit Teflonventil werden nacheinander 2.9 g (6.3 mmol) eines 9:11-Gemisches von **2c,d** und 11.0 g (93.9 mmol) BCl<sub>3</sub> kondensiert. Die Edukte werden bei 80°C getempert, und anschließend wird die Hauptmenge an Borhalogeniden durch fraktionierende Kondensation (Badtemperaturen 0, –75 und –196°C) abgetrennt. Der Rückstand wird – wie angegeben – aufgearbeitet und das Rohprodukt mittels Vakuumde-

stillation gereinigt. Man erhält ein Gemisch aus **5c,d** und nicht umgesetztem **2d**. Letzteres läßt sich auf einer 3 m × 6 mm-Säule (OV 101, 10% auf Chromosorb PAW 60–80 mesh, 120°C, He-Strom: 80 ml/min) abtrennen. Physikalische Daten für **2d** siehe dort. Ausb. 1.67 g (54%), gelbe Flüssigkeit, Sdp. 55°C/5 Torr, Isomerenverhältnis aus <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum **5c:5d** = ca. 5:1. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1325 cm<sup>-1</sup> (s), 1232 (s), 1210 (s), 1183 (s), 1175 (s), 1155 (s), 1062 (s), 833 (m), 796 (m), 710 (m), 691 (s). – **5c**: <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -75.8 (s, 6F, CF<sub>3</sub>), -112.6 (s, br, 4F, CF<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 32.1 [t, <sup>2</sup>J(CCl–CF<sub>2</sub>) = 34.2 Hz, 2C, CCl], 111.7 [t,  $J$  = 263.0, von q, <sup>2</sup>J(CF<sub>2</sub>–CF<sub>3</sub>) = 38.7 Hz, 2C, CF<sub>2</sub>], 119.0 [q,  $J$  = 289.6, von t, <sup>2</sup>J(CF<sub>3</sub>–CF<sub>2</sub>) = 36.6 Hz, 2C, CF<sub>3</sub>]. – <sup>77</sup>Se-NMR:  $\delta$  = 1009 [sept, <sup>4</sup>J(Se,CF<sub>3</sub>) = 15.7, von quint, <sup>3</sup>J(Se,CF<sub>2</sub>) = 7.8 Hz, 2 Se]. – **5d**: <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -75.8 (s, 6F, CF<sub>3</sub>), -113.7 (s, br, 4F, CF<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 31.7 [t, <sup>2</sup>J(CCl–CF<sub>2</sub>) = 30.5 Hz, 2C, CCl], 111.5 [t,  $J$  = 261.3, von q, <sup>2</sup>J(CF<sub>2</sub>–CF<sub>3</sub>) = 36.2 Hz, 2C, CF<sub>2</sub>], 119.1 [q,  $J$  = 289.0, von t, <sup>2</sup>J(CF<sub>3</sub>–CF<sub>2</sub>) = 36.2 Hz, 2C, CF<sub>3</sub>]. – <sup>77</sup>Se-NMR:  $\delta$  = 1013 [sept, <sup>4</sup>J(Se,CF<sub>3</sub>) = 15.8, von quint, <sup>3</sup>J(Se,CF<sub>2</sub>) = 8.8 Hz, 2 Se]. – MS:  $m/z$  (%) = 492 (15) [M<sup>+</sup>], 457 (16) [M<sup>+</sup> – Cl], 246 (29) [C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CSeCl<sup>+</sup>], 211 (39) [C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>CSe<sup>+</sup>], 161 (20) [CF<sub>3</sub>CSe<sup>+</sup>], 142 (20) [CF<sub>2</sub>CSe<sup>+</sup>], 127 (100) [ClCSe<sup>+</sup>], 111 (21) [FCSe<sup>+</sup>], 92 (3) [CSe<sup>+</sup>], 80 (10) [Se<sup>+</sup>], 69 (45) [CF<sub>3</sub><sup>+</sup>], 50 (3) [CF<sub>2</sub><sup>+</sup>], 47 (5) [CCl<sup>+</sup>].

C<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>10</sub>Se<sub>2</sub> (490.9) Ber. C 14.68 Cl 14.44  
Gef. C 14.1, 14.5 Cl 14.3, 14.3

D. Allgemeine Arbeitsvorschrift für Umsetzungen von 1,3-Diselenetanen 2 mit AsF<sub>5</sub> in flüssigem Schwefeldioxid: Alle Umsetzungen werden in einer Glasfalle mit Teflonventil und angeschmolzenem 8-mm-Glasrohr durchgeführt. In diese Falle werden an einer Stockschen Vakuumapparatur 2 und etwa 2–3 ml SO<sub>2</sub> kondensiert. Das Gemisch wird bei 20°C homogenisiert und anschließend langsam auf -196°C gekühlt. Nachdem ein geringer Überschuß AsF<sub>5</sub> zukondensiert worden ist, erwärmt man die Probe unter Schütteln auf -60°C. Dabei tritt ein Farbwechsel nach gelb bzw. gelborange ein. Die Lösung wird rasch in das 8-mm-Rohr dekantiert, das dann abgeschmolzen wird. Für NMR-spektroskopische Untersuchungen werden die Proben in einem 10-mm-NMR-Rohr zentriert (Teflonband, Parafilm) sowie mit (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO als externem Lock und CFCl<sub>3</sub> als externem Standard versehen. Alle Messungen erfolgen bei -60°C.

4-Fluor-2,4-bis(trifluormethyl)-1,3-diselenetan-2-ylidium-hexafluoroarsenat(V) (**6a**): Wie in D angegeben, werden 0.55 g (1.5 mmol) **2a,b** mit 0.3 g (1.8 mmol) AsF<sub>5</sub> in sorgfältig getrocknetem SO<sub>2</sub> umgesetzt. Die orangefarbene Lösung enthält als einziges Reaktionsprodukt **6a**, das nur in Lösung bei tiefer Temperatur beständig ist. Die Reaktionen mit den isomeren reinen Verbindungen **2a** bzw. **2b** führen zu übereinstimmenden NMR-Spektren. Sie werden analog durchgeführt und hier nicht zusätzlich beschrieben. Alle Umsetzungen verlaufen quantitativ. – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -63.9 (s, 3F, C<sup>+</sup>–CF<sub>3</sub>); -73.5 [d, <sup>3</sup>J(CF<sub>3</sub>–CF) = 13.4 Hz; 3F, CF<sub>3</sub>]; -145.0 (m, 1F, CF). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 78.0 [d,  $J$  = 350.4, von q, <sup>2</sup>J(FC–CF<sub>3</sub>) = 45.2 Hz, 1C, CF], 117.7 [q,  $J$  = 284.8, von d, <sup>2</sup>J(CF<sub>3</sub>–CF) = 27.1 Hz, 1C, CF<sub>3</sub>–CF], 118.8 (q,  $J$  = 280.3 Hz, 1C, C<sup>+</sup>–CF<sub>3</sub>), 255.6 [q, <sup>2</sup>J(C<sup>+</sup>–CF<sub>3</sub>) = 47.5, von d, <sup>3</sup>J(C<sup>+</sup>,CF) = 6.8 Hz, 1C, C<sup>+</sup>]. – <sup>77</sup>Se-NMR:  $\delta$  = 1327 [d, <sup>2</sup>J(Se,F) = 109.8 Hz, von m, 2 Se].

4-Fluor-2,4-bis(pentafluorethyl)-1,3-diselenetan-2-ylidium-hexafluoroarsenat(V) (**6b**): Wie angegeben reagieren 0.54 g (1.2 mmol) **2c,d** mit 0.24 g (1.4 mmol) AsF<sub>5</sub> in SO<sub>2</sub> quantitativ zu **6b**. – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -76.9 [d, <sup>4</sup>J(CF<sub>3</sub>,CF) = 9.3 Hz, 3F, CF<sub>3</sub>], -80.0 (s, 3F, C<sup>+</sup>–CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), -110.9 (m, 2F, C<sup>+</sup>–CF<sub>2</sub>), -117.6 [d, <sup>3</sup>J(CF<sub>2</sub>–CF) = 16.5 Hz, 2F, FC–CF<sub>2</sub>], -139.8 (s, br, 1F, CF). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 80.0 [d,  $J$  = 350.4, von t, <sup>2</sup>J(FC–CF<sub>2</sub>) = 36.2 Hz,

1C, CF], 108.4 (t,  $J$  = 269.0 Hz, von m, 1C, CF<sub>2</sub>–CF), 111.4 [t,  $J$  = 264.5, von q, <sup>2</sup>J(CF<sub>2</sub>–CF<sub>3</sub>) = 38.4 Hz, 1C, C<sup>+</sup>–CF<sub>2</sub>], 115.7 [q,  $J$  = 287.1, von t, <sup>2</sup>J(CF<sub>3</sub>–CF<sub>2</sub>) = 31.6 Hz, 1C, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>C<sup>+</sup>], 117.1 [q,  $J$  = 287.1, von t, <sup>2</sup>J(CF<sub>3</sub>–CF<sub>2</sub>) = 32.8 Hz, 1C, CF<sub>3</sub>–CF<sub>2</sub>CF], 245.9 [t, <sup>2</sup>J(C<sup>+</sup>–CF<sub>2</sub>) = 36.2 Hz, 1C, C<sup>+</sup>]. – <sup>77</sup>Se-NMR:  $\delta$  = 1365 [d, <sup>2</sup>J(Se–CF) = 109.8 Hz, 2 Se].

4-Fluor-4-(pentafluorethyl)-2-(trifluormethyl)-1,3-diselenetan-2-ylidium-hexafluoroarsenat(V) (**6c**) und 4-Fluor-2-(pentafluorethyl)-4-(trifluormethyl)-1,3-diselenetan-2-ylidium-hexafluoroarsenat(V) (**6d**): Setzt man 0.75 g (1.8 mmol) eines Gemisches aus **3b** und **3c** mit 0.38 g (2.2 mmol) AsF<sub>5</sub> in SO<sub>2</sub> um, so erhält man als Hauptprodukt **6d**. Die zusätzlich beobachteten Signale in den NMR-Spektren können dem isomeren Kation von **6c** zugeordnet werden. Das Isomerenverhältnis **6c:6d** beträgt etwa 1:20. – **6c**: <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -64.2 (s, 3F, C<sup>+</sup>–CF<sub>3</sub>), -77.0 [d, <sup>4</sup>J(CF<sub>3</sub>,CF) = 9.8 Hz, 3F, CF–CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>], -118.4 [d, <sup>3</sup>J(CF<sub>2</sub>–CF) = 15.6 Hz, 2F, CF<sub>2</sub>], CF-Signal infolge geringer Konzentration oder zufälliger Isochronie nicht identifizierbar. – <sup>13</sup>C-NMR: Die Aufnahme eines NMR-Spektrums war wegen der geringen Konzentration nicht möglich. – <sup>77</sup>Se-NMR:  $\delta$  = 1334 [d, <sup>2</sup>J(Se–CF) = 103.8 Hz, 2 Se]. – **6d**: <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -73.6 [d, <sup>3</sup>J(CF<sub>3</sub>–CF) = 12.8 Hz, 3F, CF<sub>3</sub>CF], -80.0 (s, br, 3F, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>), -111.3 (m, 2F, CF<sub>2</sub>), -142.6 (q, 1F, CF<sub>3</sub>CF). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 78.7 [d,  $J$  = 352.6, von q, <sup>2</sup>J(CF–CF<sub>3</sub>) = 43.0 Hz, 1C, CF], 111.4 [t,  $J$  = 257.7, von q, <sup>2</sup>J(CF<sub>2</sub>–CF<sub>3</sub>) = 43.0 Hz, 1C, CF<sub>2</sub>], 115.6 [q,  $J$  = 286.6, von t, <sup>2</sup>J(CF<sub>3</sub>–CF<sub>2</sub>) = 31.6 Hz, 1C, C<sup>+</sup>–CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>], 117.6 [q,  $J$  = 287.7, von d, <sup>2</sup>J(CF<sub>3</sub>–CF) = 24.9 Hz, 1C, CF<sub>3</sub>–CF], 256.1 [t, <sup>2</sup>J(C<sup>+</sup>–CF<sub>2</sub>) = 33.9, von d, <sup>3</sup>J(C<sup>+</sup>–Se–CF) = 6.8 Hz, 1C, C<sup>+</sup>]. – <sup>77</sup>Se-NMR:  $\delta$  = 1358 [d, <sup>2</sup>J(Se–CF) = 97.7 Hz, 2 Se].

4,4-Difluor-2-(trifluormethyl)-1,3-diselenetan-2-ylidium-hexafluoroarsenat (**6e**) und 2,4-Difluor-4-(trifluormethyl)-1,3-diselenetan-2-ylidium-hexafluoroarsenat (**6f**): Die Umsetzung von 0.41 g (1.3 mmol) **3a** mit 0.23 g (1.4 mmol) AsF<sub>5</sub> in SO<sub>2</sub> nach D führt zu **6e** und **6f** im Isomerenverhältnis 2:1. <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch können Neben- bzw. Zersetzungsprodukte mit einem Anteil von etwa 5–10% nachgewiesen werden. – **6e**: <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -62.2 (s, br, 3F, CF<sub>3</sub>), -67.2 (s, 2F, CF<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 87.5 (t,  $J$  = 393.3 Hz, 1C, CF<sub>2</sub>), 118.8 (q,  $J$  = 280.3 Hz, 1C, CF<sub>3</sub>), 251.8 (s, 1C, C<sup>+</sup>, Nachweis durch <sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F}). – <sup>77</sup>Se-NMR:  $\delta$  = 1447 [t, <sup>2</sup>J(Se–CF<sub>2</sub>) = 91.9 Hz, 2 Se]. – **6f**: <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = +118.3 (s, 1F, C<sup>+</sup>–CF), -73.3 [d, <sup>3</sup>J(CF<sub>3</sub>–CF) = 11.8 Hz, 3F, CF–CF<sub>3</sub>], -157.2 (q, 1F, CF–CF<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 245.7 (s, 1C, C<sup>+</sup>, Nachweis durch <sup>13</sup>C{<sup>19</sup>F}). Zu geringe Probenkonzentration erlaubte keine Messung der anderen C-Atome. – <sup>77</sup>Se-NMR:  $\delta$  = 1240 [d, <sup>2</sup>J(Se–C<sup>+</sup>–F) = 189.2, von d, <sup>2</sup>J(Se–CF) = 97.9 Hz, 2 Se].

Umsetzungen von 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-diselenetan mit AsF<sub>5</sub>: Nach dem Auftauen eines Gemisches aus 0.43 g (1.7 mmol) (F<sub>2</sub>CSe)<sub>2</sub> und 0.30 g (1.8 mmol) AsF<sub>5</sub> in SO<sub>2</sub> entsteht sofort ein gelber Feststoff, der sich auch bei -20°C nicht in SO<sub>2</sub> löst. Nach Zugabe von ca. 1 ml CD<sub>3</sub>CN erhält man bei -50°C eine intensiv gelbe Lösung, von der sämtliche NMR-Spektren aufgenommen werden konnten. Ein nach etwa 2.5 h Meßzeit bei -50°C aufgenommenes Kontrollspektrum zeigte eine etwa 50proz. Zersetzung der Probe. – <sup>19</sup>F-NMR (-40°C):  $\delta$  = -2.2 [d,  $J$ (CF<sup>a</sup>CF<sup>b</sup>) = 20.7 Hz, 1F, CF], -31.4 [d,  $J$ (F<sup>a</sup>–C–F<sup>b</sup>) = 229.6 Hz, 1F, CF<sup>a</sup>F<sup>b</sup>], -42.6 (d von d, 1F, CF<sup>a</sup>F<sup>b</sup>). – <sup>13</sup>C-NMR (-40°C):  $\delta$  = 113.2 [d,  $J$ (C–F<sup>a</sup>) = 327.8, von d,  $J$ (C–F<sup>b</sup>) = 366.4 Hz, 1C, CF<sub>2</sub>], 165.4 (d,  $J$  = 323.4 Hz, 1C, CF). – <sup>77</sup>Se-NMR (-40°C):  $\delta$  = 794 [d,  $J$ (Se<sup>1</sup>,F<sup>a</sup>) = 29.2, von d,  $J$ (Se<sup>1</sup>,F<sup>b</sup>) = 121.1 Hz, 1 Se, Se<sup>1</sup>], 884 [d,  $J$ (Se<sup>2</sup>,F) = 45.1, von d,  $J$ (Se<sup>2</sup>,F<sup>a</sup>) = 63.7, von d,  $J$ (Se<sup>2</sup>,F<sup>b</sup>) = 95.5 Hz, 1 Se, Se<sup>2</sup>].

Eine weitere Probe wurde analog präpariert und ohne CD<sub>3</sub>CN-Zusatz vermessen. Bedingt durch den ausgefallenen Feststoff und

## Darstellung von (Perfluoralkyl)halogeno-1,3-diselenctanen

die geringe Konzentration in Lösung erhält man  $^{19}\text{F}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren mit sehr breiten Linien und einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis. Die Aufnahme eines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums war nicht möglich. —  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $-60^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -67$  (s, br,  $\text{F}^1$ ),  $+102$  (s, br,  $\text{F}^2$ ), Integral  $\text{F}^1:\text{F}^2 = 1.7:1$ . —  $^{77}\text{Se}$ -NMR ( $-60^\circ\text{C}$ ):  $\delta = \text{ca. } 1334$  (m).

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 122057-95-8 / **1b**: 128685-27-8 / **1c**: 122057-97-0 / **2a**: 122057-96-9 / **2b**: 122058-00-8 / **2c**: 128685-28-9 / **2d**: 128685-29-0 / **2e**: 122057-98-1 / **2f**: 122058-01-9 / **3a**: 128685-30-3 / **3b**: 128708-30-5 / **3c**: 128685-31-4 / **3d**: 128685-32-5 / **4a**: 122058-02-0 / **4b**: 122057-99-2 / **4c**: 128685-33-6 / **4d**: 128685-34-7 / **5a**: 128685-35-8 / **5b**: 128685-36-9 / **5c**: 128685-37-0 / **5d**: 128685-38-1 / **6a**: 128685-40-5 / **6b**: 128685-42-7 / **6c**: 128685-44-9 / **6d**: 128685-46-1 / **6e**: 128685-48-3 / **6f**: 128685-50-7 /  $\text{Hg}(\text{SeC}_2\text{F}_3)_2$ : 6123-60-0 /  $\text{Hg}(\text{SeC}_3\text{F}_7)_2$ : 92382-57-5 /  $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ : 870-61-1 /  $\text{BCl}_3$ : 10294-34-5 /  $\text{AsF}_5$ : 7784-36-3 / Cyclopentadien: 542-92-7

<sup>1)</sup> Kurzmitteilung: A. Haas, M. Spehr, *Chimia* **42** (1988) 265.

<sup>2a)</sup> F. S. Guziec jr., *Organoselenium Chemistry* (D. Liotta, Ed.), S. 277, Wiley, New York 1987. — <sup>2b)</sup> F. S. Guziec jr., *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* (S. Patai, Ed.), Bd. 2, S. 215, Wiley, Chichester 1987.

<sup>3)</sup> T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly, F. S. Guziec jr., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 539; T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly, F. S. Guziec jr., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 2079.

<sup>4)</sup> Vgl. z. B. R. J. Shine, *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology* (D. L. Klayman, W. H. H. Günther, Eds.), S. 280, Wiley-Interscience, New York 1973.

<sup>5)</sup> Vgl. z. B. H. Fischer, S. Zeuner, K. Gerbing, J. Riede, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **377** (1989) 105, und dort zitierte Literatur.

<sup>6)</sup> P. T. Meinke, G. A. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8671, 8679; G. W. Kirby, A. N. Trethewey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1988**, 1913; M. Segi, T. Nakajima, S. Suga, S. Murai, I. Ryo, A. Ogawa, N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1976; M. Segi, T. Koyama, T. Nakajima, S. Suga, S. Murai, N. Sonoda, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 2095; J. Nakayama, K. Akimoto, M.

Hoshino, *J. Phys. Org. Chem.* **1** (1988) 53; G. Erker, R. Hock, R. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 624; K. Okuma, J. Sakata, Y. Tachibana, T. Honda, H. Ohta, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 6652.

<sup>7a)</sup> A. Haas, B. Koch, N. Welcman, *Chem.-Ztg.* **98** (1974) 511. — <sup>7b)</sup> A. Haas, B. Koch, N. Welcman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **427** (1976) 114. — <sup>7c)</sup> A. Darmadi, A. Haas, B. Koch, *Z. Naturforsch., Teil B*, **35** (1980) 526. — <sup>7d)</sup> F. Fockenberger, A. Haas, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 413. — <sup>7e)</sup> J. Grobe, D. Le Van, *Angew. Chem.* **96** (1984) 716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 710.

<sup>8)</sup> D. Christen, H. Oberhammer, W. Zeil, A. Haas, A. Darmadi, *J. Mol. Struct.* **66** (1980) 203.

<sup>9)</sup> J. Grobe, M. Hegemann, D. Le Van, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 148.

<sup>10)</sup> J. Grobe, D. Le Van, J. Welzel, *J. Organomet. Chem.* **340** (1988) 153.

<sup>11a)</sup> M. S. Gropinathan, P. T. Narasimhan, *Mol. Phys.* **21** (1974) 1141. — <sup>11b)</sup> K. L. Williamson, Y. F. Li, F. H. Hal, S. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5678. — <sup>11c)</sup> M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 11.

<sup>12)</sup> J. W. Emsley, L. Phillips, V. Wray, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectr.* **10** (1976) 222; 230.

<sup>13)</sup> G. Pawelke, F. Heyder, H. Bürger, *J. Fluorine Chem.* **20** (1982) 53.

<sup>14)</sup> M. Brandwood, P. L. Coe, J. C. Tattow, *J. Fluorine Chem.* **6** (1975) 37.

<sup>15)</sup> A. Waterfeld, R. Mews, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4997.

<sup>16)</sup> A. Haas, W. Wanzke, *Chem. Ber.* **120** (1987) 429.

<sup>17)</sup> R. C. Long, J. H. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 1563.

<sup>18)</sup> R. K. Harris, *Can. J. Chem.* **42** (1964) 2275.

<sup>19)</sup> J. Antel, K. Harms, P. G. Jones, R. Mews, G. M. Sheldrick, A. Waterfeld, *Chem. Ber.* **118** (1985) 5006.

<sup>20)</sup> I. Hargittai, *J. Mol. Struct.* **54** (1979) 287.

<sup>21)</sup> R. Boese, D. Bläser, *J. Appl. Cryst.* **22** (1989) 394.

<sup>22)</sup> T. Wehrung, H. Oberhammer, A. Haas, B. Koch, N. Welcman, *J. Mol. Struct.* **35** (1976) 253.

<sup>23)</sup> R. Kivekas, T. Laitalainen, T. Simonen, *Acta Chem. Scand., Part B*, **40** (1986) 98.

<sup>24)</sup> L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 2. Aufl., S. 218, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

<sup>25)</sup> Lit. <sup>24)</sup>, S. 249.

<sup>26)</sup> J. W. Dale, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2939.

<sup>27)</sup> N. Welcman, H. Reger, *J. Chem. Soc.* **1965**, 7511.

<sup>28)</sup> H. J. Emeléus, N. Welcman, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1268.

[183/90]