

Journal of Organometallic Chemistry, 327 (1987) 7-15
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne - Printed in The Netherlands

**ORGANYLSELENOACETYLENE UND SELENOCYANATE;
⁷⁷Se- UND ¹³C-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN
UND ⁷⁷Se-¹³C-SPIN-KOPPLUNGSKONSTANTEN**

HELMUT POLESCHNER,

*Institut für Pflanzenschutzforschung der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der D.D.R.,
Stahnsdorfer Damm 81, 1532 Kleinmachnow (D.D.R.)*

REINER RADEGLIA*,

*Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Akademie der Wissenschaften der D.D.R.,
Rudower Chaussee 5, 1199 Berlin (D.D.R.)*

MATTHIAS KUPRAT, ANDREAS M. RICHTER und EGON FANGHÄNEL

*Sektion Chemie der Technischen Hochschule "Carl Schorlemmer" Merseburg,
Otto-Nuschke-Str. 4200 Merseburg (D.D.R.)*

(Eingegangen den 8. Dezember 1986)

Summary

⁷⁷Se and ¹³C NMR chemical shifts and ⁷⁷Se-¹³C spin-spin coupling constants of mono- and bis(organylseleno)acetylenes and organyl selenocyanates are shown. The changes of ⁷⁷Se chemical shifts caused by variation of the organyl groups are well reflected by known increments. The $\delta(^{77}\text{Se})$ and $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ values of the investigated compounds are discussed in relation to the corresponding alkyl- and vinyl-selenides. The $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ values of the selenoacetylenes and selenocyanates as well as alkyl- and vinyl-selenides are linearly dependent (i) on $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ values of the corresponding hydrocarbons, hydrogen cyanide respectively and (ii) on the product of the *s*-characters of the coupled Se and C atoms. These linear correlations prove the predominance of the Fermi contact term for changes of the one-bond ⁷⁷Se-¹³C couplings in dependence on hybridization.

Zusammenfassung

Es werden die ⁷⁷Se- und ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen sowie die ⁷⁷Se-¹³C-Spin-Spin-Kopplungskonstanten von Mono- und Bis(organylseleno)acetylenen und Organylselenocyanaten mitgeteilt. Die durch Variation der Organylreste hervorgerufenen ⁷⁷Se-Verschiebungsänderungen werden in guter Übereinstimmung

durch bekannte Inkremente wiedergegeben. Die $\delta(^{77}\text{Se})$ - und $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ -Werte der untersuchten Verbindungen werden in Beziehung zu entsprechenden Alkyl- und Vinylseleniden diskutiert. Die $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ -Werte der Selenoacetylene und Selenocyanate sowie von Alkyl- und Vinylseleniden hängen linear (i) von der $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Daten der entsprechenden Kohlenwasserstoffe bzw. Cyanwasserstoff und (ii) vom Produkt der *s*-Charaktere der miteinander koppelnden Se- und C-Atome ab. Diese Korrelationen beweisen die Dominanz des Fermi-Kontakt-Terms für Änderungen der $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$ -Kopplung über eine Bindung in Abhängigkeit von der Hybridisierung.

Während über ^{77}Se -NMR-Verschiebungsdaten zahlreicher Verbindungen bereits zusammenfassend berichtet wurde [1–3], sind nur wenige Arbeiten, die Selenoacetylene erwähnen, bekannt [4–7]. Ähnlich ist die Situation im Hinblick auf $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten unter Beteiligung *sp*-hybridisierter C-Atome [5,8]. Aus diesem Grunde liegt bisher auch keine Untersuchung von $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ -Daten in Abhängigkeit vom *s*-Charakter der miteinander koppelnden Se- und C-Atome vor (vgl. aber [9]).

Wir teilen deshalb in dieser Mitteilung unsere Ergebnisse zur NMR-spektroskopischen Untersuchung der Selenoacetylene 1–7 und Selenocyanate 8,9 mit und diskutieren unter Berücksichtigung von Literaturergebnissen insbesondere den Einfluss der Hybridisierung des Kohlenstoffs auf die $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten. Die gemessenen Spektrparameter sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

^{77}Se -NMR-chemische Verschiebungen

Die Abstufungen der ^{77}Se -Verschiebungswerte der Selenoacetylene beim Ersatz der Methylgruppe (1) durch den Ethyl- (2) n-Propyl- (3) und Benzylrest (4) bzw. beim Austausch der Ethyl- (6) gegen die Phenylgruppe (7) werden in guter Übereinstimmung durch die von Selenoanisol [10] bzw. Dimethylselenid [1] abgeleiteten Inkremente beschrieben (Et 125, n-Pr 88, Bz 173, Et \rightarrow Ph 80 ppm). Die gleiche gute Übereinstimmung mit den Inkrementen für den Ersatz der Methylgruppe durch den Phenylrest von 200 ppm [1] zeigen die Selenocyanate (8 \rightarrow 9).

Die Verschiebungsänderungen in der Reihe 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 stehen im Einklang mit dem entschirmenden β -Effekt und dem wieder hochfeldverschiebenden γ -Effekt [11]. Figur 1 stellt die $\delta(^{77}\text{Se})$ -Werte, die durch Hybridisierungsänderung des mit Selen verbundenen C-Atoms jeweils vergleichbarer Strukturen resultieren, dar. Der Übergang von den Alkyl- zu den Vinyl-Typen zeigt die mit der Elektronegativitätszunahme des C-Atoms zu erwartende Tieffeldverschiebung (vgl. [12]), wie sie auch für die $^{13}\text{CH}_3$ -Signale der mitabgebildeten Kohlenwasserstoffe zu verzeichnen ist. Abweichend von der weitere Elektronegativitätssteigerung tritt jedoch im Falle der Acetylene Hochfeldverschiebung sogar über die Werte der Alkylselenide hinaus ein, analog verhalten sich die $^{13}\text{CH}_3$ -Verschiebungen. Die zunehmende Abschirmung der CH_3 -Gruppe beim Übergang z.B. von Propan/Propen zum Propin wird auf den von der Dreifachbindung ausgehenden Anisotropieeffekt zurückgeführt [13]. Einerseits legt der gleiche Gang von $\delta(^{77}\text{Se})$ und $\delta(^{13}\text{CH}_3)$ in Fig. 1 den Schluss nahe, dass dieser Anisotropieeffekt auch die Hochfeldlage der ^{77}Se -Resonanzen der Selenoacetylene hervorruft, andererseits deuten die grösseren ^{77}Se -Verschiebungsbeträge

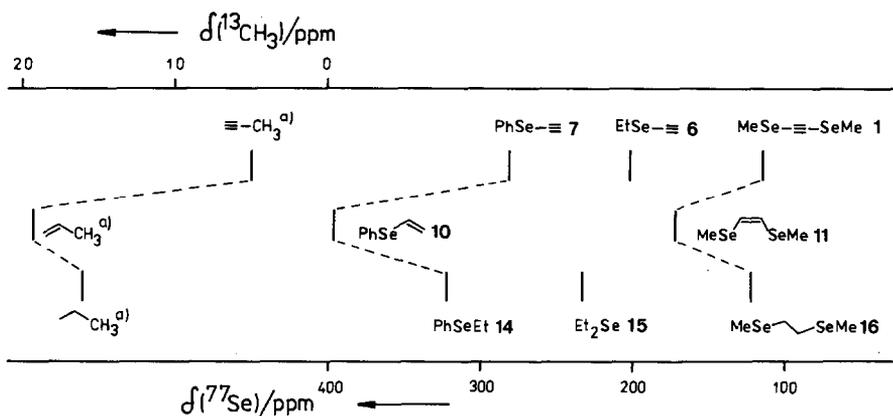


Fig. 1. Einfluss von Alkyl-, Vinyl- und Ethynyl-Typ-Substitution auf die ^{77}Se - und $^{13}\text{CH}_3$ -NMR-chemischen Verschiebungen ausgewählter Verbindungen (Literaturdaten: (a) [13], 10 [14,3], 11, 16 [16], 14 [10], 15 [15,1]).

auf weitere Beiträge hin, deren Berechnung einer theoretischen Studie vorbehalten bleiben muss.

^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen

Die Ethylselenogruppe bewirkt in α -Position des Acetyls Hochfeld- und in β -Stellung Tieffeldverschiebung der ^{13}C -Signale (α -6.8, β 16.7 mit 71.9 ppm für C_2H_2 [13]) und zieht somit eine wesentlich grössere Verschiebungsdifferenzierung nach sich als die Ethylthiogruppe (α 0.9, β 9.7 ppm [13]). Tendenziell ähnliche Abstufungen beobachtet man in PhXR und $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{X}$ mit $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ [17,18], die hinsichtlich des direkt am Chalkogenatom gebundenen Kohlenstoffes (C_α) mit dem Schweratomeffekt des Selen in Einklang stehen [18]. Die $^{13}\text{C}_{sp}$ -Verschiebungen der Selenoacetylene und Selenocyanate werden durch Substituentenwechsel am Selen nur unwesentlich variiert (1-4, 6-7, 8-9).

^{77}Se - ^{13}C -Kopplungskonstanten

Für ^{77}Se - ^{13}C -Kopplungskonstanten über eine Bindung ist an zahlreichen Verbindungen ein negatives Vorzeichen ermittelt worden [19-21], vgl. auch [1,22]; die folgende Diskussion bezieht sich jedoch auf die Absolutbeträge. Selenoacetylene weisen $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ -Werte um 190 Hz auf, die damit deutlich über den für $\text{Se}-\text{C}_{sp^2}$ - (um 90-155 Hz [6,13,16,23,24]) bzw. $\text{Se}-\text{C}_{sp^3}$ -Strukturen (um 40-80 Hz [1,6,11,14, 21,22]) ermittelten Daten liegen, erreichen jedoch nicht die Grösse der für Selenoketone bekannten Kopplungskonstanten (um 215 Hz [22,25]). Die Selenocyanate liegen mit ca. 240 Hz ihrerseits noch deutlich darüber und werden lediglich von COSe (289.9 Hz) und F_2CSe (263.3 Hz) übertroffen [25]. Aufgrund der für die einzelnen Verbindungstypen voneinander separierten Grössenbereiche stellt der Parameter $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ neben der ^{77}Se -NMR-chemischen Verschiebung eine wertvolle strukturanalytische Messgrösse dar.

Die $^2J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten über die Dreifachbindung der Seleno-

(Fortsetzung s. S. 12)

TABELLE 1

^{77}Se - UND ^{13}C -NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (in ppm) (gegen Me_2Se bzw. TMS) UND ^{77}Se - ^{13}C -KOPPLUNGSKONSTANTEN J (in Hz) (Absolutbeträge)

Verbindung	$\delta(\text{Se})$	$\delta(-\text{C}\equiv)$	$\delta(\text{C}(1))$	$\delta(\text{C}(2))$	$\delta(\text{C}(4))$	$\delta(\text{C}(4))$	$\delta(\text{C}(5))$
$^1\text{CH}_3\text{SeC}\equiv\text{CSeCH}_3$ (1)	114.4	80.81 192.4 (1J) 35.7 (2J)	10.61 59.1 (1J)				
$^2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SeC}\equiv\text{CSeC}_2\text{H}_5$ (2)	231.8	80.85 193.4 (1J) 36.1 (2J)	23.61 56.2 (1J)	15.56			
$^3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SeC}\equiv\text{CSeC}_3\text{H}_7$ (3)	191.7	80.32 193.4 (1J) 36.1 (2J)	32.16 57.6 (1J)	23.34	13.97		
$^4\text{C}_6\text{H}_5\text{SeC}\equiv\text{CSeC}_6\text{H}_5$ (4)	283.2	84.06 197.8 (1J) 39.1 (2J)	33.72 54.9 (1J)	137.30	128.30	128.83	127.23

$ \begin{array}{c} \text{1} \\ \text{CH}_3\text{SeC}\equiv\text{C} \\ \alpha \quad \beta \\ \text{2} \\ \text{3} \quad \text{4} \\ \text{5} \end{array} $ (5)	88.4	71.98 (C _α), 98.23 (C _β) 187.5 (J) ^a	9.62 57.6 (J)	123.43	131.29	128.14	127.91
$ \begin{array}{c} \text{2} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{SeC}\equiv\text{CH} \\ \text{(6)} \end{array} $	201.7	65.11 190.2 (J)	22.43 53.1 (J)	15.63			
$ \begin{array}{c} \text{3} \quad \text{2} \\ \text{4} \\ \text{1} \\ \alpha \quad \beta \\ \text{SeC}\equiv\text{CH} \\ \text{(7)} \end{array} $	281.5	64.52 (C _α) 184.0 (J)	132.52 88.5 (J)	129.43 ^b	129.31 ^b	127.20	
$ \begin{array}{c} \text{1} \\ \text{CH}_3\text{SeC}\equiv\text{N} \\ \text{(8)} \end{array} $	133.1	102.79 237.8 (J)	8.86 52.3 (J)				
$ \begin{array}{c} \text{3} \quad \text{2} \\ \text{4} \\ \text{1} \\ \text{SeC}\equiv\text{N} \\ \text{(9)} \end{array} $	328.5	101.82 239.3 (J) ^c	121.77 89.1 (J)	132.25	130.02	129.32	

^a 187.4 Hz [5,9]. ^b Zuordnung austauschbar. ^c 242.0 Hz [8].

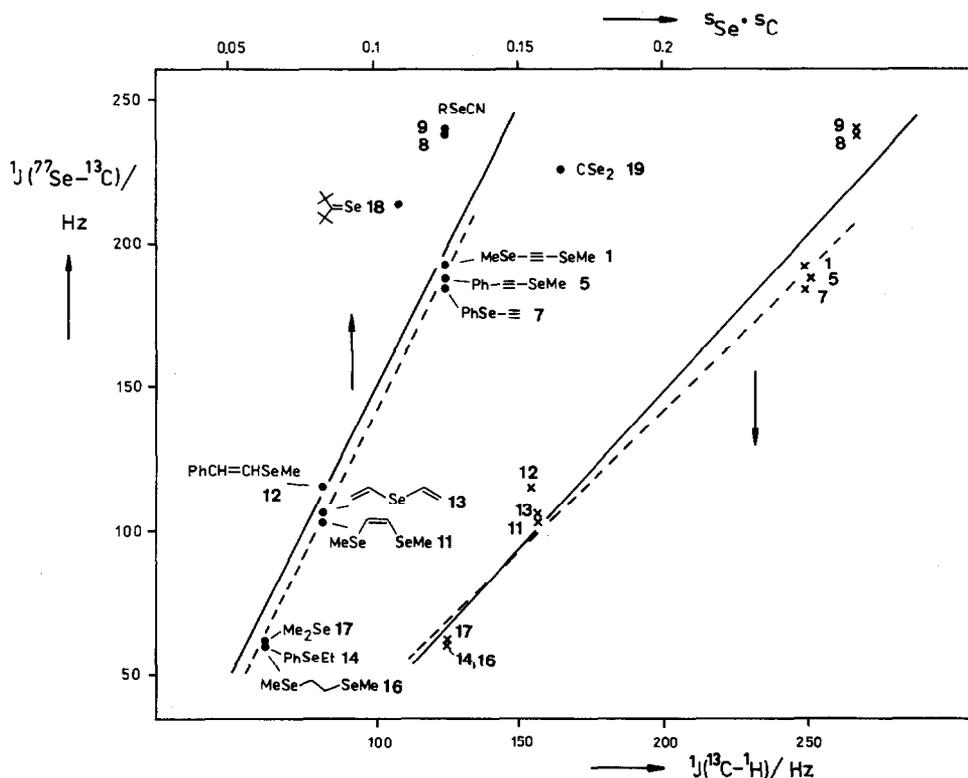


Fig. 2. Lineare Korrelationen zwischen den $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ -Daten der angegebenen Verbindungen und (1) den $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Werten der entsprechenden Kohlenwasserstoffe bzw. Cyanwasserstoff (\times — — — \times Tab. 2, Gl. 1; \times — — — \times Tab. 2, Gl. 2) sowie (2) dem Produkt der s -Charaktere der miteinander koppelnden Se- und C-Atome (\bullet — — — \bullet Tab. 2, Gl. 3, \bullet — — — \bullet Tab. 2, Gl. 4) ($^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ -Literaturdaten: 11, 16 [16], 12 [5], 13, 14 [17], 17 [1], 18 [22], 19 [25], $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Werte [13]).

acetylene sind mit Werten um 36 Hz die grössten bisher bekannten (entsprechende 2J -Vergleichsdaten finden sich in [1,6,13,16,20,21,26,27]).

Zur genaueren Charakterisierung des qualitativ zu konstatierenden Zusammenhangs zwischen Molekülstruktur und Grösse der $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten über eine Bindung haben wir die $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ -Werte für ausgewählte Selenoacetylene bzw. Selenocyanate sowie Vinyl- und Alkylselenide mit den $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ -Daten der den Selenverbindungen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe bzw. Cyanwasserstoff [13] verglichen. Wie Fig. 2 ausweist, besteht unter Einbeziehung von jeweils drei Alkyl-, Vinyl- und Ethinylseleniden eine gute lineare Korrelation, die unter Beteiligung der Selenocyanate in etwas verringerter Güte bestehen bleibt (s. Tab. 2). Da $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplungen über eine Bindung ausschliesslich durch die Fermi-Kontaktwechselwirkung zustande kommen, gelten derartige Korrelationen als Beweis dafür, dass für Änderungen von $^1J(\text{X}-^{13}\text{C})$ — hier also $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ — ebenfalls dieser Kopplungsmechanismus entscheidend ist [28,29]. Danach sollte Linearität auch zwischen $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$ und dem Produkt der s -Anteile der Hybridorbitale von miteinander koppelnden Se- und C-Atomen bestehen. Diese Erwartung wird unter der Annahme reiner sp -, sp^2 - bzw. sp^3 -Hybridisierung der C- bzw. Se-Atome durch

TABELLE 2

LINEARE KORRELATIONSGLEICHUNGEN DER FORM $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}) = aX + b$, KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN r , ANZAHL n UND ANGABE DER BETEILIGTEN VERBINDUNGEN

Gl.	X	a	b	r	n
1	$^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$	0.977	-53.6	0.9871	9 (1,5,7,10-15)
2	$^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$	1.097	-71.0	0.9823	11 (1,5,7-15)
3 ^a	$s_{\text{Se}} s_{\text{C}}$	2007.48	-61.6	0.9958	9 (1,5,7,10-15)
4	$s_{\text{Se}} s_{\text{C}}$	1995.03	-51.8	0.9186	13 (1,5,7-17)

^a Setzt man für X nur s_{C} ein, resultiert der Anstieg $a = 501.87$.

die Korrelation in Fig. 2/Tab. 2 vollauf bestätigt. Diese ist insofern erstaunlich, als zwischen den einzelnen Verbindungsklassen beträchtliche Geometrieunterschiede bestehen (Rolle der lone pairs bei Spin-Spin-Wechselwirkungen). In diese Korrelation fügen sich – wenn auch mit grösserer Streuung – die Selenocyanate **8**, **9** das Selenoketon **18** und Kohlenstoffdiselenid **19** ein.

Die aufgefundenen linearen Beziehungen insgesamt legen den Schluss nahe, dass der Fermi-Kontaktbeitrag für die $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$ -Kopplung über eine Bildung bestimmend ist. Zu vergleichbaren Aussagen gelangt die Arbeit [9]. Man vergl. auch die Diskussion zu Selenoketonen [22,25], die Ergebnisse theoretischer Untersuchungen an Selenophen und dem Selenopyryliumion [30,31] sowie zu $^1J(^{13}\text{C}-^{13}\text{C})$ von Acetylenen [32]. Die Beteiligung von Nicht-Fermi-Kontaktbeiträgen zur $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$ -Kopplung, die für Selenophen und das Selenopyryliumion berechnet wurde [30,31], spiegelt sich in den nicht unerheblichen Absolutgliedern der Gleichungen in Tab. 2 wider.

Diese Beiträge sollten für die betrachteten Verbindungsklassen – mit Einschränkung für die stärker abweichenden Verbindungen **8**, **9**, **18** und **19** – annähernd konstant sein.

Experimenteller Teil

Die Messung der ^{77}Se -NMR-Spektren erfolgte mit einem Bruker-WP 200-Spektrometer bei 38.3 MHz in CDCl_3 als Lösungsmittel. Die ^{77}Se -chemischen Verschiebungen sind auf Dimethylselenid, zu 60 Vol.-% gelöst in CDCl_3 , bezogen [33]. Mit diesem Standardsystem ergab die Messung einer gesättigten Lösung von H_2SeO_3 in H_2O (5 mm Röhrchen in einem 10 mm Röhrchen mit der Me_2Se -Lösung) eine von der Lit. 1 (1282 ppm) abweichende Verschiebung von 1311 ppm, womit unsere früher angegebene ^{77}Se -chemischen Verschiebungen [34–36] um 29 ppm zu tieferem Feld zu korrigieren sind. Die $^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten wurden den ^{13}C -NMR-Spektren entnommen, die bei 25.15 MHz mit einem JEOL-Spektrometersystem JNM-PFT-100 gemessen worden sind.

Die Synthese der Acetylene **1–4**, **6** erfolgte in Anlehnung an [37,38] durch Selenierung von Natriumacetylid, anschliessender Alkylierung zum Alkylselenoacetylen (auf dieser Stufe Isolierung von **6**) und nachfolgender Disproportionierung durch Natriumethylat. Analog wurde die Verbindung **5** ausgehend von Phenyl-

acetylen erhalten. Die Darstellung des Phenylselenoacetylens **7** erfolgte nach [39], die der Selenocyanate **8** und **9** nach [40].

Literatur

- 1 C. Rodger, N. Sheppard, H.C.E. McFarlane und W. McFarlane in R.K. Harris und B.E. Mann (Hrsg.), *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978, S. 402, ($^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})\text{Me}_2\text{Se}$: 62 Hz).
- 2 H. Iwamura und W. Nakanishi, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, 39 (1981) 795; *C.A.* 96 (1982) 5748 s.
- 3 M. Baiwir, *Proc. Int. Conf. Org. Chem. Selenium Tellurium 4th*, 1983, 406; *C.A.* 102 (1985) 196500 s.
- 4 R.B. Valeev, G.A. Kalabin und D.F. Kushnarev, *Zh. Org. Khim.*, 16 (1980) 2482.
- 5 J.E. Trend, Ph. D. Thesis, Wisconsin Univ. (1976); zit. nach [3] bzw. [6], ($^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}) \text{PhCH}=\text{CHSeMe}$: 115.5 Hz).
- 6 W. Nakanishi, Y. Ikeda und H. Iwamura, *Org. Magn. Reson.*, 20 (1982) 117.
- 7 I. Johanssen, L. Henriksen und H. Eggert, *J. Org. Chem.*, 51 (1986) 1657.
- 8 G.A. Kalabin und D.F. Kushnarev, *Zh. Strukt. Khim.*, 20 (1979) 617.
- 9 K. Kamińska-Trela, Z. Biedrzycka, R. Machinek, B. Knieriem und W. Lüttke, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 53.
- 10 D.H. O'Brien, N. Dereu, C.-K. Huang, K.J. Irgolic und F.F. Knapp, Jr., *Organometallics*, 2 (1983) 305, ($\delta(^{77}\text{Se}) \text{PhSeEt}$: 322 ppm).
- 11 J.A. Anderson, J.D. Odom und A.J. Zozulin, *Organometallics*, 3 (1984) 1458.
- 12 W. Gombler, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 535.
- 13 H.O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, New York, 1984, ($\delta(^{13}\text{C})\text{CH}_3$ (ppm), Propan: 16.1; Propin: 5.0; $^1J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ (Hz), CH_4 : 125, C_2H_6 : 124.9, C_2H_4 : 156.4; C_2H_2 : 249, $\text{PhC}\equiv\text{CH}$: 251, HCN : 267, $\text{PhCH}=\text{CH}_2$: 154 (*cis*)).
- 14 D.F. Kushnarev, G.A. Kalabin, T.G. Mannafov, V.A. Mullin, M.F. Larin und V.A. Pestunovich, *Zh. Org. Khim.*, 12 (1976) 1482, ($\delta(^{77}\text{Se}) \text{PhSeCH}=\text{CH}_2$: 395 ppm).
- 15 W. McFarlane und R.J. Wood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1397 ($\delta(^{77}\text{Se}) \text{Et}_2\text{Se}$: 233 ppm).
- 16 D.J. Gulliver, E.G. Hope, W. Levason, S.G. Murray, D.M. Potter und G.L. Marshall, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2 (1984) 429 ($\text{MeSeCH}_2\text{SeMe}$, $\delta(^{77}\text{Se})$: 121 ppm, $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$: 60.5 Hz; $\text{MeSeCH}=\text{CHSeMe}$, $\delta(^{77}\text{Se})$: 172 ppm, $^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C})$: 103 Hz).
- 17 W.M. Bzesovsky, D.F. Kushnarev, B.A. Trofimov, G.A. Kalabin, N.K. Gusarova und G.G. Efremova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1981) 2507, ($^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}) \text{PhSeCH}_2\text{CH}_3$: 60.4 Hz; $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Se}$: 106.3 Hz).
- 18 Lit. 13 S. 155.
- 19 W. McFarlane, D.S. Rycroft und C.J. Turner, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 86 (1977) 457.
- 20 P. Sandor und L. Radics, *Org. Magn. Reson.*, 16 (1981) 148.
- 21 V. Galasso, M.L. Martin, M. Trierweiler, F. Frunguelli und A. Taticchi, *J. Mol. Struct., Theochem.*, 90 (1982) 53.
- 22 E.R. Cullen, F.S. Guziec, Jr., C.J. Murphy, T.C. Wong und K.K. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7055; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2 (1982) 473; T.C. Wong, F.S. Guziec, Jr. und C.A. Moustakis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2 (1983) 1471, ($^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}) \begin{matrix} \text{t-Bu} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{t-Bu} \end{matrix} =\text{Se}$: 213.6 Hz.).
- 23 T. Laitalainen und E. Rahkamaa, *Org. Magn. Res.*, 20 (1982) 102.
- 24 C.O. Meese und W. Walter, *Magn. Reson. Chem.*, 23 (1985) 327.
- 25 W. Gombler, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1561, ($^1J(^{77}\text{Se}-^{13}\text{C}) \text{CSe}_2$: 226.1 Hz).
- 26 W. Nakamishi und Y. Ikeda, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 56 (1983) 1661.
- 27 G.P. Mullen, N.P. Luthra, R.B. Dunlap und J.D. Odom, *J. Org. Chem.*, 50 (1985) 3811.
- 28 R. Radeaglia, *Z. Chem.*, 21 (1981) 365.
- 29 D. Steinborn, R. Taube, R. Radeaglia und W. Höbold, *J. Organomet. Chem.*, 210 (1981) 139.
- 30 M.A. Natiello, G.E. Scuseria und R.H. Contreras, *J. Mol. Struct., Theochem.*, 105 (1983) 233.
- 31 P. Sandor und L. Radics, *J. Mol. Struct., Theochem.*, 133 (1985) 125.
- 32 K. Kamińska-Trela, Z. Biedrzycka, R. Machinek, B. Knieriem und W. Lüttke, *Org. Magn. Reson.*, 22 (1984) 317.
- 33 N.P. Luthra, R.B. Dunlap und J.D. Odom, *J. Magn. Reson.*, 52 (1983) 318.
- 34 H. Poleschner, R. Radeaglia und H. Meyer, *Org. Magn. Reson.*, 22 (1984) 480.

- 35 H. Poleschner, J. Böttiger und E. Fanghänel, *Synthesis*, 1984 667.
- 36 H. Poleschner und R. Radeglia, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.
- 37 L. Brandsma, H.J.T. Bos und J.F. Arens, in H.G. Viehe, (Hrsg.), *Chemistry of Acetylenes*, Kap. 11, *Acetylenic Ethers and Thioethers*, M. Dekker, New York, 1969.
- 38 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, 1971.
- 39 L. Chierichi und P. Montanari, *Gazz. Chim. Ital.*, 86 (1956) 1269; *C.A.* 53 (1959) 2139 c.
- 40 H. Rheinboldt, in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1955, Bd. 9, S. 939 bzw. 943, 4. Aufl.