

Reaktive E=C (*p-p*) π -Systeme

XIII *. [2 + 4]-Cycloadditionen mit Selenocarbonyldifluorid als Dienophil

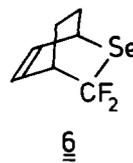
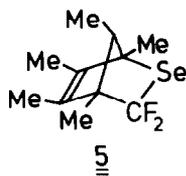
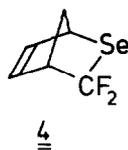
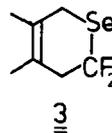
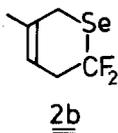
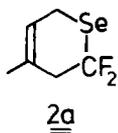
Joseph Grobe*, Duc Le Van und Joachim Welzel

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Strasse 8,
 D-4400 Münster (B.R.D.)*

(Eingegangen den 3. August 1987)

Abstract

The Diels–Alder adducts **2–6** are prepared in good yields (67–98%) by [2 + 4] cycloaddition of the selenocarbonyldifluoride $F_2C=Se$ (**1**) to a 1,3-diene e.g. isoprene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, cyclopentadiene, pentamethylcyclopentadiene and 1,3-cyclohexadiene. The only by-product, $(F_2CSe)_x$, is formed by the polymerization of **1**. The new compounds **2–6** are stable at room temperature; they have been characterized by elemental analysis (C, H) and by MS, NMR and IR spectroscopy.



* XII. Mitteilung: Vorstehende Arbeit [1].

Zusammenfassung

Die Umsetzungen von Selenocarbonyldifluorid $F_2C=Se$ (**1**) mit den 1,3-Dienen Isopren, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Cyclopentadien, Pentamethylcyclopentadien und 1,3-Cyclohexadien führen in guten Ausbeuten (67–98%) zu den Diels–Alder-Addukten **2–6** (s. Abstract). Als einziges Nebenprodukt entsteht $(F_2CSe)_x$ durch Polymerisation von **1**. Die neuen Verbindungen **2–6** sind bei Raumtemperatur beständig und werden durch analytische (C, H) und spektroskopische Untersuchungen (MS, NMR, IR) charakterisiert.

Einleitung

Die Nutzung von Verbindungen mit $C=E$ -Strukturelementen ($E = N, O, S$) für die Darstellung von Sechsring-Heterocyclen in Diels–Alder-analogen Reaktionen erlangt zunehmende Bedeutung [2]. In jüngster Zeit wurde dieses Syntheseprinzip auf weitere Heteroolefine wie Sila- [3], Germa- [4], Phospha- [5] und Arsaalkene [6] ausgedehnt. Die ersten erfolgreichen [2 + 4]-Cycloadditionen mit $C=Se$ -Verbindungen als Dienophilen wurden 1986 beschrieben. Es handelt sich dabei um: (i) Abfangreaktionen von Selenoaldehyden mit 1,3-Dienen [7] und (ii) [2 + 4]-Cycloadditionen von an Übergangsmetall koordinierten Selenoaldehyden bzw. -ketonen [8].

Eine direkte Umsetzung isolierter Selenocarbonyl-Derivative mit 1,3-Dienen ist allerdings bisher nicht bekannt. Ursache dafür dürfte die grosse Labilität der reaktiven $C=Se$ -Systeme sein. Eine erhöhte kinetische Stabilität erreicht man in der Regel durch Einführung sperriger oder elektronegativer Substituenten am sp^2 -hybridisierten C-Atom, z.B. t-Butyl, Mesityl bzw. Cl, F oder CF_3 .

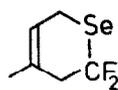
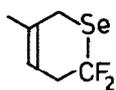
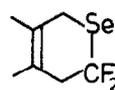
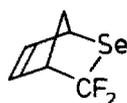
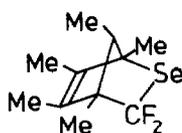
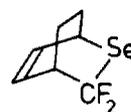
In Fortsetzung unserer Studien über die Eignung fluorhaltiger $E=C(p-p)\pi$ -Verbindungen [5d,6,9] als Dienophile berichten wir hier über Reaktionen des Selenocarbonyldifluorids $F_2C=Se$ (**1**) mit verschiedenen 1,3-Dienen.

Präparative Untersuchungen

Eine wichtige Voraussetzung für diese Untersuchungen ist die Gewinnung ausreichender Mengen des Selenocarbonyldifluorids $F_2C=Se$ (**1**). Seine Darstellung wurde vor einigen Jahren von Haas et al. [10] beschrieben und gelang durch kontrollierte Zersetzung von $B(SeCF_3)_3$ oder $Hg(SeCF_3)_2$. Beide Verfahren liefern neben **1** Polymere der Zusammensetzung $(F_2CSe)_x$ und/oder Bis(trifluormethyl)diselan als Nebenprodukte. Eine günstigere Methode ist die von uns entwickelte Thermolyse des Trimethylstannyl-(trifluormethyl)selans, die **1** in quantitativer Ausbeute und hoher Reinheit verfügbar macht (Gl. 1) [11].



1 wird in einer Falle bei $-196^\circ C$ kondensiert und mit einer Mischung aus Deuteriochloroform und überschüssigem 1,3-Dien unter rascher Erwärmung auf Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die zunächst gelbe Lösung (ca. 20% $F_2C=Se$) entfärbt sich rasch; anschliessende NMR-Kontrollmessungen (1H , ^{19}F)

2a2b3456

Verb.	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Ausb.	85	85	98	81	67

Fig. 1. Ergebnisse der Umsetzungen von **1** mit 1,3-Dienen.

bestätigen den Verbrauch der Reaktionspartner und die Bildung der [2 + 4]-Cycloaddukte. Für die 1,3-Diene Isopren, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Cyclopentadien, Pentamethylcyclopentadien und 1,3-Cyclohexadien ergeben sich unter vergleichbaren Bedingungen Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit, erkennbar an der Entfärbung der Lösungen. Während die Umsetzung von **1** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien bereits nach 4 s beendet ist, liegt bei der Reaktion mit 1,3-Cyclohexadien nach 10 min eine gerade nachweisbare Menge des Cycloadduktes **6** vor. Wie bei olefinischen Dienophilen lässt sich die Reaktion von **1** mit Cyclohexadien durch Zusatz der Lewis-Säure Aluminiumbromid erheblich beschleunigen, eine Massnahme, die allerdings mit Ausbeuteeinbußen verbunden ist, da der Katalysator auch die Polymerisation von **1** fördert. Mit AlBr_3 wird **6** innerhalb von 15 s in Ausbeuten von 67% gebildet. Für die Reaktivität der untersuchten 1,3-Diene gegenüber **1** ergibt sich folgende Abstufung: Cyclopentadien > 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Isopren > Pentamethylcyclopentadien > 1,3-Cyclohexadien. Der konkurrierende Prozess der Polymerisation von **1** nimmt erwartungsgemäss in dieser Reihe an Bedeutung zu. Die Tatsache, dass in keinem Fall [2 + 2]-Cycloaddukte aus **1** und den angebotenen Dien-Partnern entstehen, spricht für einen Synchron-Mechanismus der Reaktion und bestätigt die nahe Verwandtschaft der Fluorheteroalkene (hier: $\text{F}_2\text{C}=\text{Se}$) mit Olefinen. Figur 1 fasst die Ergebnisse der Umsetzungen schematisch zusammen.

Die Identität der Produkte **2–6** ist durch analytische (C, H) und spektroskopische Untersuchungen (MS, NMR, IR) eindeutig gesichert. Die Selenine **2** und **3** fallen als klare, hochsiedende Flüssigkeiten, die Selenabicyclen **4–6** als farblose, sublimierbare Feststoffe an. Sie sind bei Raumtemperatur unter Ausschluss von Licht längere Zeit

haltbar, zersetzen sich jedoch bei Erwärmung auf 65°C oder bei Bestrahlung unter Abscheidung von Selen und Bildung bisher nicht aufgeklärter Produktgemische.

Aus diesem Grund scheidet die Nutzung von $\text{Me}_3\text{SnSeCF}_3$ als Synthese-Äquivalent für $\text{F}_2\text{C}=\text{Se}$ (**1**) zur Darstellung der [2 + 4]-Cycloaddukte aus. Diese Alternative hat sich als Eintopf-Verfahren für die Synthese der Diels-Alder-Addukte von Fluorphospha- und -arsaalkenen gut bewährt [6,12].

Ein typisches Merkmal der [2 + 4]-Cycloaddition von Olefinen ist die Regiospezifität der Adduktbildung bei Verwendung unsymmetrisch substituierter Diene wie Isopren oder Piperlylen [13]. Deshalb beansprucht die Umsetzung von **1** mit Isopren besonderes Interesse; sie führt zu einem 80/20-Gemisch zweier Isomere **2a** und **2b**. Dem Hauptprodukt **2a** ist auf Grund der NMR-Daten die Struktur mit zum Se-Atom *para*-ständiger Methylgruppe zuzuordnen. Das Heteroalken $\text{F}_2\text{C}=\text{Se}$ zeigt also in Diels-Alder-Reaktionen eine mit Ethenderivaten vergleichbare Regiospezifität.

Spektroskopische Untersuchungen

Für die Charakterisierung der Cycloaddukte **2–6** erweist sich die NMR-Untersuchung als besonders hilfreich. Die Protonenresonanzspektren sind zwar kompliziert, besitzen aber typische Muster, die uns von den analogen Phospha- oder Arsa-Heterocyclen bekannt sind. Die ^{19}F -NMR-Spektren der CF_2 -Gruppe gehören generell zum AB-Typ, obwohl für die Mono- und Bicyclen sehr verschiedene Signalmuster resultieren. In den Seleninen **2** und **3** liegen wegen der Flexibilität der Ringe chemisch, aber nicht magnetisch äquivalente F-Kerne vor, so dass für beide die gleiche chemische Verschiebung resultiert. Die beobachteten Signalmuster (Triplets aus Multipletts) ergeben sich durch Kopplung mit den Protonen der benachbarten CH_2 -Gruppe und der weiteren C-Atome und sind charakteristisch für ein $J/\nu_0\delta$ -Verhältnis von etwa 5/1. Im Gegensatz dazu findet man bei den Bicyclen **4–6**

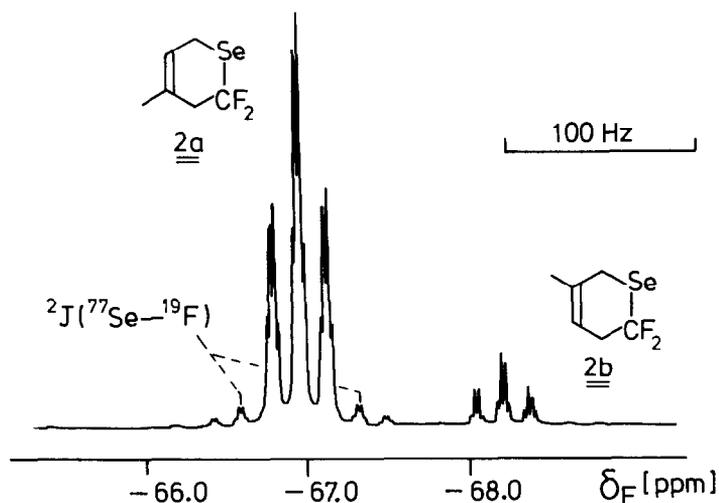


Fig. 2. ^{19}F -NMR-Spektren von **2a** und **2b**.

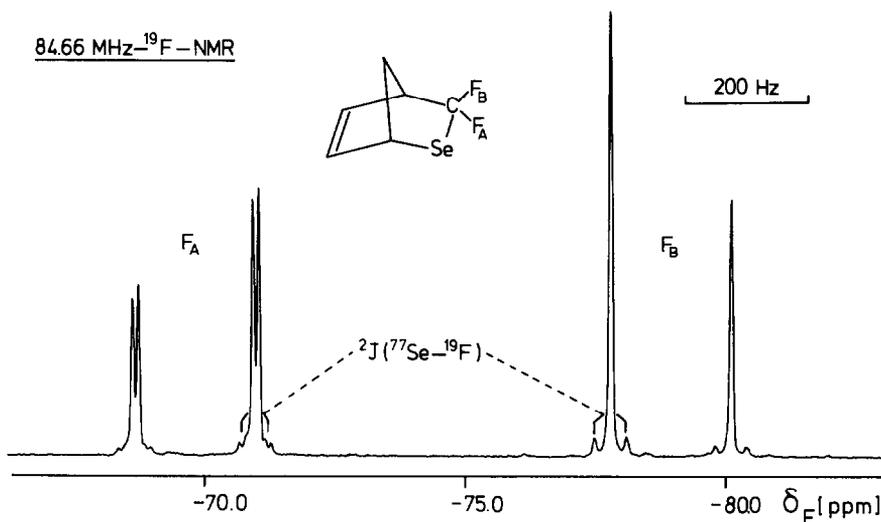


Fig. 3. ¹⁹F-NMR-Spektrum von 4.

typische AB-Signalmuster mit J_{AB} -Werten von 196 und 200 Hz, in denen bei 4 und 6 für das F-Atom F_A eine Dublettaufspaltung durch das benachbarte CH-Proton auffällt. Die Figuren 2 und 3 illustrieren die beiden Extremfälle des AB-Typs am Beispiel der Cycloaddukte 2 und 4. Mit Ausnahme des Isomeren 2b sind bei allen Verbindungen die ${}^2J(\text{SeF})$ -Kopplungen bestimmbar; sie sind für die Bicyclen zwischen 5 und 25 Hz kleiner als für die Monocyclen.

Die ¹³C-NMR-Spektren sichern die aus den ¹H- und ¹⁹F-Resonanzdaten gewonnenen Informationen zusätzlich ab und ermöglichen im Fall der isomeren Cycloaddukte 2a und 2b die eindeutige Zuordnung der Strukturen. Erst mit Hilfe der INEPT-Messtechnik gelingt die Klärung der Position der Methylgruppe in 2a und 2b.

Weitere Informationen zur Identität der Verbindungen 2–6 ergeben sich aus den Massenspektren. Bei den Seleninen 2 und 3 tritt das Molekülion M^+ als Basispeak auf, ein Beweis für die Stabilität der Monocyclen. Die Selenabicyclen 4–6 zeigen zwar eine ähnliche Fragmentierung (Abspaltung von CH₃, HF und HSe) wie 2 und 3, die M^+ -Ionen treten jedoch mit wesentlich geringerer Intensität (21–43%) auf. Basispeak sind die $[M - \text{CF}_2\text{Se}]^+$ -Ionen.

Die bandenreichen IR-Spektren stehen mit den übrigen Strukturdaten in Einklang; charakteristisch sind insbesondere die CF-Valenzschwingungen im Bereich von 1000 bis 1200 cm⁻¹.

Experimenteller Teil

Alle Operationen werden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mit Hilfe einer Standard-Hochvakuumapparatur durchgeführt. Die Ausgangsverbindung Trimethylstanny-trifluoromethylselen wird nach einer früher beschriebenen Methode dargestellt [14]; die 1,3-Diene sind im Handel erhältlich.

NMR-Spektren: Bruker Analytische Messtechnik WH 90, AM 300 und WP 80; Lösungsmittel: CDCl₃, Messtemperatur: 28 °C; 90 MHz ¹H-NMR relativ zu TMS,

84.66 MHz ^{19}F -NMR relativ zu CCl_3F , 75.43 MHz ^{13}C -NMR relativ zu TMS. Massenspektren: GC/MS-Kombination Varian 2700/MAT 111/Varian Computersystem 1400. Anregungsenergie: 80 eV; Daten bez. auf ^{80}Se . IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 683, KBr-Flüssigkeitszellen; Lösungsmittel: CCl_4 . Mikroanalyse: C, H, N-Analysator der Fa. Perkin-Elmer.

Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Cycloaddukte 2–6

3 mmol Trimethylstannyl-(trifluormethyl)silan werden bei 0.01 Torr durch ein mit Quarzwolle gefülltes Pyrolyserohr von 300 mm Länge und 20 mm Durchmesser gesaugt (Ofentemperatur: 180–200 °C). Nicht umgesetzte Ausgangsverbindung wird bei –78 °C abgefangen und erneut thermolysiert. Das Selenocarbonyldifluorid **1** scheidet sich als gelbes Kondensat in einer nachgeschalteten, auf –196 °C gekühlten Falle ab. Diese Kühlfalle dient auch als Reaktionsgefäß für die Umsetzung mit 1,3-Dienen und ist mit einem NMR-Röhrchen verbunden. Bei einer Pyrolysedauer von 2 h erhält man eine Ausbeute von ca. 1.2 mmol **1**. Die Identität und die Reinheit von **1** werden durch NMR-spektroskopische Untersuchung geprüft. Zur Synthese der [2 + 4]-Cycloaddukte **2–6** wird eine Mischung aus 1,3-Dien und Chloroform (20%ige Lösung; 2.5 mmol Dien) zu dem frisch hergestellten **1** (1.2 mmol) kondensiert. Man überführt das Reaktionsgemisch in das NMR-Röhrchen und schmilzt dieses ab. Anschliessend wird die Mischung unter kräftigem Schütteln rasch von –196 °C auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionszeit beträgt mit Ausnahme der Umsetzung von Cyclohexadien zwischen 4 und 15 s. Im Fall des Partners Cyclohexadien wird im Gefäß eine Spatelspitze wasserfreies Aluminiumbromid vorgelegt. Alle hier beschriebenen Selenaheterocyclen werden durch fraktionierte Kondensation gereinigt. Überschüssige 1,3-Diene werden in einer Falle bei –196 °C gesammelt. Zur Isolierung der Produkte **2–6** dienen folgende Kühlbäder:

Verb.	2	3	4	5	6
Bad. Temp. (°C)	–50	–40	–40	–10	–30

Die Ausbeuten der gewünschten Addukte (bezogen auf das eingesetzte Selenocarbonyl **1**) sind in Fig. 1 angegeben.

Analytische und spektroskopische Daten der Verbindungen 2–6

1,2,3,6-Tetrahydro-4-methyl-2,2-difluorselenin (2a). ^1H -NMR: δ 1.8 (s, CH_3), 2.7 (t, CH_2CF , $^3J(\text{FH})$ 14.4), 3.4 (m, CH_2Se), 5.7 (m, CH-olefinisch). ^{19}F -NMR: δ –66.9 (t, m, $^4J(\text{FH})$ 3.0, $^2J(\text{SeF})$ 64.0). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ 121.1 (t, C(2), $^1J(\text{FC})$ 285.5), 43.0 (t, C(3), $^2J(\text{FC})$ 23.9), 134.0 (t, C(4), $^3J(\text{FC})$ 4.4), 118.0 (s, C(5)), 20.6 (s, C(6)), 24.2 (s, C(7)). GC/MS: m/z 198 (100%, M^+), 183 (8%, $M^+ - \text{CH}_3$), 163 (6%, $M^+ - \text{CH}_3 - \text{HF}$), 134 (23%, $M^+ - \text{HF} - \text{C}_2\text{H}_5$), 117 (64%, $M^+ - \text{HSe}$), 97 (37%, $M^+ - \text{HSe} - \text{HF}$), 77 (38%, $M^+ - \text{HSe} - 2\text{HF}$), 68 (34%, C_5H_8^+). IR: $\nu(\text{cm}^{-1})$ 2980m, 2930s, 1490s, 1440s, 1385m, 1375m, 1325s, 1300m, 1250vs, 1170vs, 1150s, 1100vs, 1075vs, 1045vs, 1005vs, 975m, 892vs, 685m, 622m. Gef.: C, 36.02; H, 4.16. $\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_2\text{Se}$ (197.09) ber.: C, 36.56; H, 4.09%.

1,2,3,6-Tetrahydro-5-methyl-2,2-difluorselenin (2b). ^1H -NMR eignet sich nicht zur Unterscheidung von **2a** und **2b**; MS- und IR-Daten sind praktisch identisch mit denen von **2a**. ^{19}F -NMR: δ –68.2 (t, m, $^3J(\text{FH})$ 23.9, $^4J(\text{FH})$ 2.9). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:

δ 38.6 (t, C(3), $^2J(\text{FC})$ 23.9), 126.8 (t, C(4)), 119.8 (s, C(5)), 20.6 (s, C(6)), 23.7 (s, C(7)).

1,2,3,6-Tetrahydro-4,5-dimethyl-2,2-difluorselenin (3). $^1\text{H-NMR}$: δ 1.8 (s, CH_3), 2.7 (t, CH_2CF , $^3J(\text{FH})$ 14.4), 3.4 (s, br., CH_2Se). $^{19}\text{F-NMR}$: δ 64.3 (t, m, $^4J(\text{FH})$ 2.4, $^2J(\text{SeF})$ 66.0). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: δ 131.8 (t, C(2), $^1J(\text{FC})$ 283.9), 44.5 (t, C(3), $^2J(\text{FC})$ 22.3), 126.8 (t, C(4), $^3J(\text{FC})$ 4.3), 128.3 (s, C(5)), 26.3 (s, C(6)), 20.4 (s, C(7)), 18.8 (s, C(8)). GC/MS: m/z 212 (100%, M^+), 197 (29%, $M^+ - \text{CH}_3$), 177 (10%, $M^+ - \text{CH}_3 - \text{HF}$), 148 (12%, $M^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{HF}$), 131 (42%, $M^+ - \text{HSe}$), 111 (25%, $M^+ - \text{HSe} - \text{HF}$), 91 (22%, $M^+ - \text{HSe} - 2\text{HF}$), 82 (37%, $\text{C}_6\text{H}_{10}^+$). IR: ν (cm^{-1}), 3050m, 2930s, 2880m, 1450s, 1430m, 1390m, 1360m, 1340s, 1260m, 1250s, 1235s, 1210s, 1175vs, 1140vs, 1115s, 1095vs, 1065vs, 1035vs, 990vs, 940s, 880vs, 690m, 675m, 615s. Gef.: C, 39.15; H, 4.77. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_2\text{Se}$ (211.21) ber.: C, 39.82; H, 4.77%.

3,3-Difluor-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-en (4). $^1\text{H-NMR}$: δ 4.5 (m, C(1)-H), 3.2(d, m, C(4)-H, $^3J(\text{FH})$ 10.0), 6.8(m, C(5)-H), 6.0(m, C(6)-H), 2.2(AB-System, m, C(7)-H, $\delta(\text{H}_A)$ 2.3, $\delta(\text{H}_B)$ 2.1); $^{19}\text{F-NMR}$: AB-System, $\delta(\text{F}_A)$ -69.6(d, d, $^3J(\text{FH})$ 10.0), $\delta(\text{F}_B)$ -78.4 (d), $^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$ 196.0, $^2J(\text{SeF})$ 50.0. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: δ 52.6(s, C(1)), 149.6(t, C(3), $^1J(\text{FC})$ 295.0), 55.7(t, C(4), $^2J(\text{FC})$ 19.0), 130.9(d, C(5), $^3J(\text{FC})$ 6.5), 144.2(d, C(6), $^4J(\text{FC})$ 4.0), 51.8(s, C(7)). GC/MS: m/z 196(25%, M^+), 115(54%, $M^+ - \text{HSe}$), 95(16%, $M^+ - \text{HSe} - \text{HF}$), 66(100%, C_5H_6^+). IR: ν (cm^{-1}) 2980m, 2940m, 1340s, 1270vs, 1260s, 1170s, 1130vs, 1105s, 1075vs, 1030vs, 995m, 980s, 910m, 635m, 615m.

Die C/H-Analysen fallen trotz nachgewiesener Reinheit wahrscheinlich durch partielle Retrodien-Spaltung und Verlust von F_2CSe generell zu niedrig aus; Gef.: C, 30.50 bis 32.10; H, 2.54 bis 2.74. $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_2\text{Se}$ (194.96) ber.: C, 36.96; H, 3.10%. Die Reinheit von 4 wurde zusätzlich durch $^{77}\text{Se-NMR}$ bestätigt: δ 562.9, rel. zu $\text{H}_3\text{CSeSeCH}_3$, (t), $J(\text{SeF})$ 47 ± 2 .

3,3-Difluor-2-selenabicyclo[2.2.1]-1,4,5,6,7-pentamethylhept-5-en (5). $^1\text{H-NMR}$: δ 0.7 (d, C(1)- CH_3), 1.2 (d, C(4)- CH_3), 1.6 (d, C(5)- CH_3), 1.5 (d, C(6)- CH_3), 0.6 (d, C(7)- CH_3), 2.6 (m, C(7)-H). $^{19}\text{F-NMR}$: AB-System, $\delta(\text{F}_A)$ -75.1 (d), $\delta(\text{F}_B)$ -82.7(d), $^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$ 200.0, $^2J(\text{SeF})$ 40.0. GC/MS: m/z 266 (43%, M^+), 211 (2%, $M^+ - \text{CH}_3 - 2\text{HF}$), 185 (4%, $M^+ - \text{HSe}$), 136 (100%, $\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}^+$). IR: ν (cm^{-1}) 2980s, 2940s, 2920s, 2880m, 1660m, 1445s, 1380s, 1370m, 1315m, 1280m, 1185s, 1165vs, 1120vs, 1085s, 1075s, 1060vs, 1045vs, 1000s, 925vs, 730s, 665s, 450m. Gef.: C, 48.63; H, 5.93. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{F}_2\text{Se}$ (265.20) ber.: C, 49.82; H, 6.08%.

3,3-Difluor-2-selenabicyclo[2.2.2]oct-5-en (6). $^1\text{H-NMR}$: δ 4.1(s, br., C(1)-H), 3.2(s, br., C(4)-H), 6.2 (m, C(5)-H), 6.7 (m, C(6)-H), 1.5 (m, C(7)-H), 2.2 (m, br., C(8)-H). $^{19}\text{F-NMR}$: AB-System, $\delta(\text{F}_A)$ -63.5 (d, m), $\delta(\text{F}_B)$ -79.3 (d, m), $^2J(\text{F}_A\text{F}_B)$ 200.0, $^2J(\text{SeF})$ 60.0. GC/MS: m/z 210 (21%, M^+), 129 (8%, $M^+ - \text{HSe}$), 128 (13%, $M^+ - \text{H}_2\text{Se}$), 109 (2%, $M^+ - \text{HSe} - \text{HF}$), 80 (17%, C_6H_8^+), 79 (100%, C_6H_7^+). IR: ν (cm^{-1}) 3060m, 2966s, 2910m, 2880m, 2870s, 1465s, 1445s, 1370s, 1340s, 1320vs, 1280s, 1255s, 1035vs, 990vs, 955s, 885vs, 845vs, 720vs, 645s, 605s, 560m. Gef.: C, 39.00; H, 3.63. $\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_2\text{Se}$ (209.10) ber.: C, 40.21; H, 3.86%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Landesamt für Forschung Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

Literatur

- 1 Mitteilung XII: J. Grobe, D. Le Van, W. Meyring, B. Krebs und M. Dartmann, *J. Organomet. Chem.*, (vorstehende Arbeit); 340 (1988) 143.
- 2 S.M. Weinreb und R.R. Straub, *Tetrahedron*, 38 (1982) 3087.
- 3 P.R. Jones, T.F.O. Lim und R.A. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4970; N. Wiberg und H. Köpf, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 9.
- 4 N. Wiberg und Ch.K. Kim, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2980.
- 5 (a) R. Appel, F. Knoch und R. Zimmermann, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 814; (b) A. Meriem, J.P. Majoral, M. Revel und J. Navech, *Tetrahedron Lett.*, (1983) 1975; (c) Y.Y.C. Yeung Lam Ko und R. Carrié, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1640; R. Appel, J. Menzel und F. Knoch, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4068; (d) J. Grobe und D. Le Van, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 467.
- 6 J. Grobe und D. Le Van, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) 37.
- 7 G.A. Krafft und P.T. Meinke, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1314; G.W. Kirby und A.N. Trethewey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1152.
- 8 H. Fischer, U. Gerbing, J. Riede und R. Benn, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 80.
- 9 M. Binnewies, J. Grobe und D. Le Van, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 927.
- 10 A. Haas, B. Koch und N. Welcman, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 427 (1976) 114; A. Haas, A. Darmadi und B. Koch, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 526.
- 11 J. Grobe und D. Le Van, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 716; M. Binnewies, J. Grobe und D. Le Van, *Phosphorus and Sulfur*, 21 (1985) 349.
- 12 J. Grobe und D. Le Van, *Tetrahedron Lett.*, (1985) 3681.
- 13 J. Sauer und R. Sustmann, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 773.
- 14 P. Dehnert, J. Grobe und D. Le Van, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 41.