

Reaktive E=C(*p-p*) π -Systeme

XXII *. Trifluormethylselenocarbonylfluorid: Darstellung und Reaktionen mit 1,3-Dienen sowie sekundären Aminen

Joseph Grobe *, Duc Le Van und Joachim Welzel

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

(Eingegangen den 9. November 1989)

Abstract

The red-violet trifluoromethylselenocarbonylfluoride $\text{Se}=\text{C}(\text{F})\text{CF}_3$ (**1**) is produced quantitatively by thermal 1,2-elimination of Me_3SnF from trimethylstannylpentafluoroethylselenane $\text{Me}_3\text{SnSeC}_2\text{F}_5$ (**2**) at 300°C and 10^{-2} torr. **1** is less inert than the related selenocarbonyldifluoride $\text{Se}=\text{CF}_2$ and shows a strong dienophilicity. The reactions of **1** with 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, isoprene, cyclopentadiene, pentamethylcyclopentadiene and 1,3-cyclohexadiene, respectively, afford the corresponding Diels–Alder adducts **3–7** in high yields (70–98%).

Compound **1** reacts with secondary amines, such as dimethyl-, diethyl- or di-isopropylamine and pyrrolidine to give trifluoromethyl selenocarbonylamides $\text{F}_3\text{CC}(\text{Se})\text{NR}_2$ (**8–11**). All the new compounds of this study (**2–11**) have been characterized by elemental analysis (C, H, N) and spectroscopic investigations (MS, IR, NMR).

Zusammenfassung

Das rotviolette Trifluormethylselenocarbonylfluorid $\text{Se}=\text{C}(\text{F})\text{CF}_3$ (**1**) entsteht quantitativ aus Trimethylstannyl(pentafluorethyl)selan $\text{Me}_3\text{SnSeC}_2\text{F}_5$ (**2**) durch thermische 1,2-Eliminierung von Me_3SnF bei 300°C und 10^{-2} Torr. **1** erweist sich als weniger inert als das verwandte Selenocarbonyldifluorid und verfügt über eine hohe Dienophilie. Die Reaktionen von **1** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Isopren, Cyclopentadien, Pentamethylcyclopentadien bzw. 1,3-Cyclohexadien liefern in guten Ausbeuten (70–98%) die entsprechenden Diels–Alder Addukte **3–7**.

Mit sekundären Aminen, z.B. Dimethyl-, Diethyl- oder Di-isopropylamin sowie Pyrrolidin, reagiert **1** unter Bildung der entsprechenden Trifluormethylseleno-

* XXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

carboxylamide $F_3CC(Se)NR_2$ (**8–11**). Alle neuen Verbindungen der vorliegenden Untersuchung (**2–11**) wurden elementaranalytisch (C, H, N) und spektroskopisch (MS, IR, NMR) charakterisiert.

Einleitung

Organoselenverbindungen, insbesondere Selenocarbonylderivate, finden wegen ihres Anwendungspotentials reges Interesse und sind Gegenstand aktueller theoretischer und präparativer Arbeiten [2,3]. Zur Realisierung inerte Verbindungen mit dem Strukturelement $>C=Se$ kamen bisher folgende Methoden zum Einsatz:

- (a) Die kinetische Stabilisierung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten [4,5],
- (b) die Koordination labiler Selenocarbonyle an Komplexfragmente [6,7],
- (c) die Verknüpfung des sp^2 -C-Atoms mit mesomeriefähigen Substituenten, z.B. NR_2 , OR, SR, SeR [8,9],
- (d) die Nutzung des stabilisierenden Effektes elektronegativer Substituenten (Halogene oder perhalogenierte Alkylreste) [10,11].

Das letztgenannte Verfahren (d) erweist sich als besonders effektiv mit Fluor- bzw. Perfluoralkylsubstituenten, da der Perfluoreffekt [12] für eine erhebliche Stabilisierung des σ -Bindungsgerüsts sorgt, ohne die Reaktivität der CSe-Doppelbindung wesentlich zu beeinträchtigen. Auf diese Weise resultieren metastabile, isolierbare Systeme, die in Lösung charakterisiert und für chemische Synthesen nutzbar gemacht werden können. Dieses Prinzip wurde in den letzten Jahren ausgiebig bei der Untersuchung von $E=C(p-p)\pi$ -Systemen des Phosphors und Arsens verwendet [13]. Im Fall der Fluorphosphaalkene ergab sich dabei ein bemerkenswerter Unterschied im chemischen Verhalten zwischen Vertretern des Typs $R_F P=CF_2$ und $R_F P=C(F)CF_3$ [14]. Nach dem eingehenden Studium des Selenocarbonyldifluorids [15] war deshalb das Derivat Trifluormethylselenocarbonylfluorid $Se=C(F)CF_3$ (**1**) für uns von besonderem Interesse. Die vorliegende Arbeit berichtet über die Darstellung von **1** sowie über seine Reaktionen mit 1,3-Dienen bzw. sekundären Aminen.

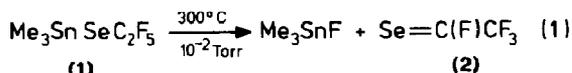
Darstellung und spektroskopische Untersuchung des Trifluormethylselenocarbonylfluorids **1**

Zur Erzeugung von **1** dient das Verfahren der thermischen Me_3SnF -Eliminierung aus Trimethylstannyl-perfluoralkyl-Elementverbindungen, das sich bei der Darstellung von Phospha- und Arsaalkenen sowie von Selenocarbonyldifluorid vielfach bewährt hat [13,15]. Geeignete Vorstufe für **1** ist also die Zinnverbindung $Me_3SnSeC_2F_5$ (**2**), die analog zum CF_3Se -Derivat [16] durch Spaltung des Diselans $(SeC_2F_5)_2$ mit Me_3SnH zugänglich ist.

Bei der Einwirkung von Trimethylstannan auf Bis(pentafluorethyl)diselan beobachtet man bereits bei $20^\circ C$ eine exotherme Reaktion, die von einer fortschreitenden Trübung des Gemisches begleitet ist. Offensichtlich schliesst sich an die Spaltung der SeSe-Bindung unter Bildung von $Me_3SnSeC_2F_5$ und $HSeC_2F_5$ gleich die Zersetzung der Zinnverbindung zu Me_3SnF und $Se=C(F)CF_3$ an. Diese Vermutung wird nach Reinisolierung von **2** durch Verfolgung der bei Raumtemperatur

ablaufenden Reaktion ebenso bestätigt wie bei der massenspektrometrischen Untersuchung. Bei Elektronenstossionisierung enthält das Spektrum weder den Molekülpeak von **2** noch Fragmentationen mit $m/z > 185$. Auf Grund der Isotopenverteilung ist dem höchsten Peak das Ion $[\text{Me}_3\text{SnFH}]^+$ zuzuordnen. Basispeak des Spektrums ist das Ion des erwarteten Selenocarbonylderivats $[\text{Se}=\text{C}(\text{F})\text{CF}_3]^+$.

Zur Darstellung von **1** wird **2** bei $300^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr durch ein Thermolyserrohr gesaugt. Dabei läuft die in Gl. 1 angegebene Reaktion ab.



Das Trimethylfluorstannan schlägt sich als weisses Polyaddukt hinter der Heizzone nieder, während sich das leichtflüchtige **1** mit flüssigem Stickstoff als rotviolett Glas in einer nachgeschalteten Kühlfalle kondensieren lässt. Die Ausbeute an **1** beträgt bereits nach einem Pyrolysedurchgang über 70% der Theorie; die Me_3SnF -Eliminierung erfolgt also wesentlich leichter als bei den Vorstufen $\text{Me}_3\text{SnE}(\text{R}_\text{F})_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$). Das auf diese Weise erzeugte Selenocarbonyl **1** fällt in reiner Form an und erweist sich bei niedrigem Druck als ausreichend stabil für massen- und IR-spektroskopische Untersuchungen in der Gasphase. Basispeak des Massenspektrums ist das Molekülion $[\text{Se}=\text{C}(\text{F})\text{CF}_3]^+$, dessen Auftrittspotential mit 10.6 eV im erwarteten Bereich [17] liegt. Das IR-Gasspektrum von **1** zeigt eine Serie von Banden mittlerer, hoher und sehr hoher Intensität zwischen 750 und 1295 cm^{-1} (Tab. 1); es wird dominiert von den besonders starken CF-Valenzbanden zwischen 1000 und 1300 cm^{-1} . Die Komplexität des Spektrums ist durch starke Kopplungen zwischen den Grundschiwingungen bedingt, da $\nu(\text{C}=\text{Se})$ wie beim $\text{Se}=\text{CF}_2$ [18] in der gleichen Grössenordnung wie CF-Valenzfrequenzen liegt. Die Zuordnung setzt daher eine Normalkoordinatenanalyse auf der Basis von IR- und Raman-Daten voraus.

Für die NMR-Untersuchungen wird **1** mit Chloroform- d_1 oder Dichlormethan- d_2 verdünnt. Die beim Aufschmelzen resultierenden etwa 30%igen Lösungen sind bei -50°C mehrere Stunden haltbar, so dass ausser ^{19}F - auch ^{13}C -NMR-Messungen problemlos möglich sind (Tab. 1). Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt zwei Signalgruppen bei -71.2 (d, CF_3) bzw. $+66.1$ ppm (q, CF). Im Vergleich zu den Fluorphosphaalkenen fällt die extreme Tieffeldlage des CF-Signals auf, die evtl. Rückschlüsse auf die Bindungssituation in der $\text{C}=\text{Se}$ -Gruppe zulässt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet sich die Resonanz des sp^2 -C-Atoms bei tieferem Feld (δ_{C} 192.0 ppm, Fig. 1)

Tabelle 1

Spektroskopische Charakterisierung des Trifluormethylselenocarbonylfluorids (**1**)

MS ^a	$m/z = 180$ (M^+ , AP = 10.6 eV, 100), 161 ($M^+ - \text{F}$, 19), 130 ($M^+ - \text{CF}_2$, 31), 111 ($M^+ - \text{CF}_3$, 56), 80 ($M^+ - \text{C}_2\text{F}_4$, 11).
IR (Gas, KBr)	$\nu(\text{cm}^{-1})$ 1295 (vs), 1280 (vs), 1220–1200 (vs), 1180–1170 (vs), 1100 (m), 1095 (m), 1085 (m), 1055 (m), 1010 (s), 1005 (s), 905 (m), 750 (m).
^{19}F -NMR ^b	δ_{F} -71.2 (d, 3F, CF_3 , $^3J(\text{FF})$ 16.8), $+66.1$ (q, 1F, CF, $^3J(\text{FF})$ 16.8).
^{13}C -NMR ^b	δ_{C} 119.4 (dq, CF_3 , $^1J(\text{FC})$ 278.0, $^2J(\text{FC})$ 55.0), 192.0 (dq, CF, $^1J(\text{FC})$ 396.0, $^2J(\text{FC})$ 43.0).
^{77}Se -NMR ^c	δ_{Se} 1560 (d, $^2J(\text{SeF})$ 315.0).

^a MS: 70 eV; in () hinter der Massenzahl: Zuordnung zu Fragment und relative Häufigkeit. ^b Lösungsmittel: CD_2Cl_2 , Messtemperatur: -50°C , δ_{F} rel. zu CCl_3F , δ_{C} rel. zu TMS. ^c Lit. [19].

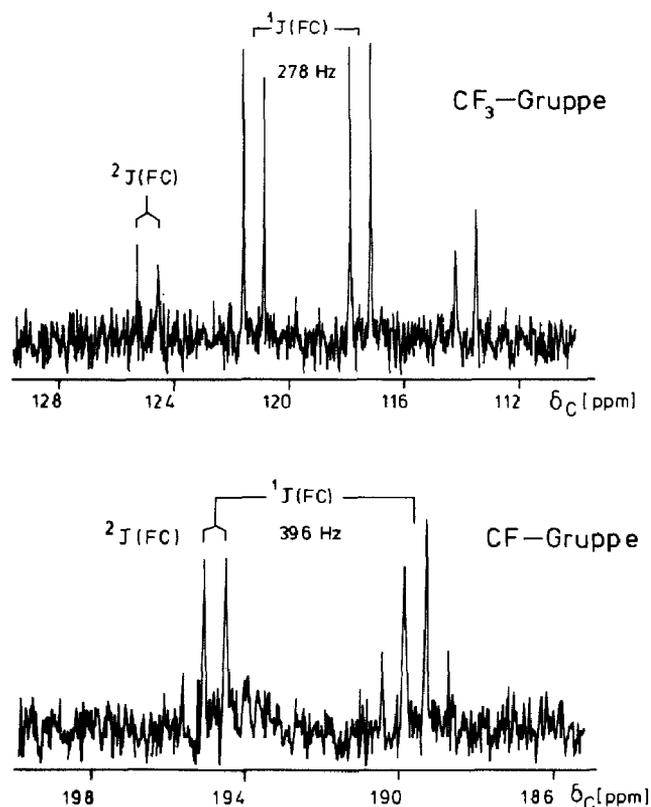


Fig. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Se}=\text{C}(\text{F})\text{CF}_3$ (**1**).

als die der CF_3 -Gruppe (δ_{C} 119.4 ppm); die zugehörige $^1\text{J}(\text{FC})$ -Kopplung ist mit 396 Hz wesentlich grösser als die des CF_3 -Substituenten (278 Hz).

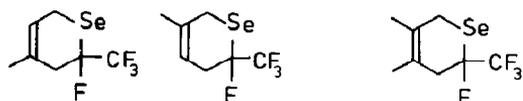
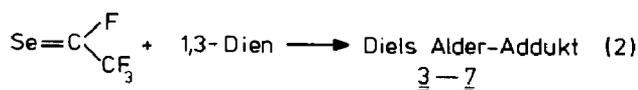
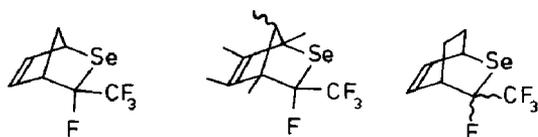
In einer Notiz berichteten vor kurzem Haas und Spehr [19] ebenfalls über die Darstellung von **1**. Sie nutzten dazu die Reaktion von $\text{Hg}(\text{SeC}_2\text{F}_5)_2$ mit Diethylaluminiumiodid Et_2AlI bzw. mit Aluminiumiodid AlI_3 . Bei diesem Prozess fällt **1** im Gemisch mit kleinen Mengen von Verunreinigungen, u.a. der Lewis-Säure Et_2AlI , an, die Anlass zu einer raschen Polymerisation von **1** sind. Die Erzeugung von **1** durch Depolymerisation von $(\text{SeCFCF}_3)_n$ gelingt nur in mässigen Ausbeuten (13% d. Th.) [19].

Die voneinander unabhängig in zwei Arbeitsgruppen erzielten Ergebnisse stimmen gut überein, wie ein Vergleich der in Tab. 1 zusammengefassten NMR-Daten mit den Angaben von Haas et al. [19] zeigt. Die vorliegende Arbeit ergänzt die Literaturinformationen durch Ergebnisse der massen- und IR-spektroskopischen Untersuchung sowie um die ^{13}C -Daten von **1**.

Das Selenocarbonyl **1** ist deutlich weniger inert als $\text{Se}=\text{CF}_2$. So führt rasches Erwärmen einer CDCl_3 -Lösung von **1** von -40°C auf Raumtemperatur in wenigen Minuten zu unlöslichen, farblosen Polymeren $(\text{SeCFCF}_3)_x$. Dimere treten dabei nicht auf, sind aber in Übereinstimmung mit Literaturbefunden [19] durch thermische Depolymerisation des Feststoffes als Gemisch aus *cis*- und *trans*-2,4-Difluor-2,4-bis(trifluormethyl)-1,3-diselenetan (47/53) zugänglich.

Trifluormethylselenocarbonylfluorid 1 als Dienophil

Zur Untersuchung der dienophilen Eigenschaften wird **1** mit den 1,3-Dienen

3a/b4567

Verb.	<u>3a/b</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
Ausb.	86	88	98	70	81

Schema 1. [2 + 4]-Cycloadditionen mit $\text{Se}=\text{C}(\text{F})\text{CF}_3$ (1) als Dienophil.

2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Isopren, Cyclopentadien, Pentamethylcyclopentadien und 1,3-Cyclohexadien umgesetzt. Dazu wird eine 20%ige Lösung des jeweiligen Diens auf das frisch bereitete Selenocarbonyl **1** kondensiert (-196°C) und die Mischung unter kräftigem Schütteln innerhalb weniger Minuten auf Raumtemperatur gebracht. Dabei entfärbt sich die Reaktionslösung unter Bildung des jeweiligen Cycloaddukts. Nur im Fall des 1,3-Cyclohexadiens entsteht als Nebenprodukt eine kleine Menge unlöslicher Polymerer.

Identität und Struktur der nach Gl. 2 nahezu quantitativ gebildeten [2 + 4]-Cycloaddukte **3–7** (Schema 1) sind durch analytische (C, H) und spektroskopische Untersuchungen (MS, IR, NMR) gesichert.

Als qualitatives Mass für die Reaktivität der 1,3-Diene gegenüber **1** dient die Zeit bis zur vollständigen Entfärbung der Reaktionsmischungen. Experimentell ergibt sich folgende Abstufung: Cyclopentadien > 2,3-Dimethyl-1,3-butadien > Isopren > Pentamethylcyclopentadien > 1,3-Cyclohexadien. Sie entspricht dem früher [14] für das Selenocarbonyldifluorid nachgewiesenen Trend, allerdings mit dem entscheidenden Unterschied, dass die Umsetzungen mit **1** mehr als doppelt so schnell ablaufen.

In keinem Fall kommt es zur Bildung der Dimeren $(\text{SeCF}_2\text{CF}_3)_2$. Als Konkurrenz zur bevorzugten [2 + 4]-Cycloaddition tritt nur bei der Umsetzung mit Cyclohexadien in geringem Umfang Polymerisation auf.

Die Selenaheterocyclen **3–7** sind farblose Flüssigkeiten bzw. Feststoffe, die unter Luft- und Lichtausschluss bei Raumtemperatur mehrere Tage haltbar sind. Die allmählich eintretende Zersetzung führt zu braunen, nichtflüchtigen Substanzgemischen bisher unbekannter Zusammensetzung.

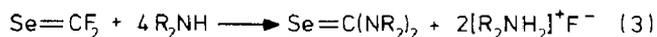
Die [2 + 4]-Cycloaddukte des Isoprens und der cyclischen 1,3-Diene fallen erwartungsgemäss als Strukturisomere an. Im Fall des Isoprens wird im Vergleich mit $\text{Se}=\text{CF}_2$ eine niedrige Regiospezifität gefunden. Während die Umsetzung von

Se=CF₂ mit Isopren zu einem Isomerengemisch im Molverhältnis 80/20 führt [14], beträgt das Verhältnis beim Isoprenderivat von **1** auf Grund der Intensitätsverteilung der ¹⁹F-Resonanzen etwa 60/40. Die eindeutige Zuordnung der NMR-Daten zu den beiden Strukturisomeren wird dadurch erheblich erschwert. Die Reaktionen von **1** mit den cyclischen Dienen liefern dagegen hauptsächlich ein Isomeres (Molverhältnis: 95/5 für **8** bzw. **7**; 80/20 für **5** [20*]). Die Ermittlung der Molekülstrukturen von **5–7** lehnt sich an frühere Arbeiten [15,19] an und stützt sich vor allem auf die charakteristischen ³J(FH)-Kopplungsparameter zwischen *endo*- bzw. *exo*-Fluorsubstituenten und H-Atom am Brückenkopf-Kohlenstoff. Diese Kopplung beträgt für ein F-Atom in *endo*-Position etwa 9–10 Hz, während *exo*-F-Kerne eine wesentlich geringere, häufig nicht auflösbare Spin/Spin-Wechselwirkung zeigen. Für das Hauptisomere des Cycloadduktes **5** wird ein ³J(FH)-Wert von 9 Hz registriert; ihm kommt daher die in Schema 1 angegebene *exo*-Struktur zu. Für das Pentamethylcyclopentadienderivat **6** ist eine ähnliche Struktur zu erwarten, während für **7** in Analogie zu verwandten Fluorosphaheterocyclen eventuell die *endo*-Form bevorzugt ist. Leider ist den NMR-Spektren wegen der Breite und Komplexität der ¹H- und ¹⁹F-Signale die ³J(FH)-Kopplung nicht mit ausreichender Sicherheit zu entnehmen, so dass zur Klärung der Struktur eine Röntgenbeugungsuntersuchung an Einkristallen erforderlich ist.

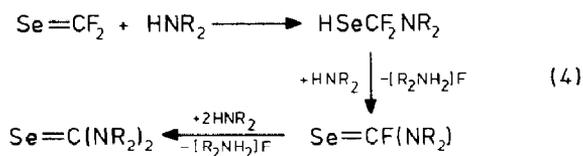
Als Syntheseäquivalente für Fluorheteroalkene lassen sich nach früheren Untersuchungen [21] bei [2 + 4]-Cycloadditionen in einem Eintopf-Verfahren mit Erfolg die Trimethylzinn-Vorstufen einsetzen. Es war deshalb von Interesse, ob sich dieses Prinzip auf die Darstellung der Diels–Alder Addukte von **1** übertragen lässt. In der Tat lassen sich die Derivate **3**, **4** und **7** durch Umsetzung des Stannylselen **2** mit den entsprechenden 1,3-Dienen bei Raumtemperatur in hoher Ausbeute gewinnen. Das bei 20 °C durch Me₃SnF-Eliminierung aus **2** gebildete Selenocarbonyl **1** wird von den Dienen sofort abgefangen, so dass die charakteristische rotviolette Farbe von **1** nicht auftritt. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist im vorliegenden Fall die Reaktionsdauer von mehreren Wochen. Sie kann durch die übliche thermische Aktivierung nicht abgekürzt werden, weil die Erhöhung der Reaktionstemperatur zur Zersetzung der Selenheterocyclen führt.

Umsetzungen von **1** mit sekundären Aminen

Bei dem Versuch, sekundäre Amine an die Se=C-Doppelbindung des Selenocarbonyldifluorids zu addieren, wird unabhängig vom Molverhältnis der Edukte nach Gl. 3 stets die Bildung von Selenoharnstoffderivaten beobachtet [22].



Sie entstehen wahrscheinlich in einer Reaktionsfolge aus HNR₂-Addition und HF-Eliminierung gemäss Gl. 4.



* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Allerdings gelang bisher der Nachweis der erwarteten Zwischenstufen $\text{HSeCF}_2\text{NR}_2$, $\text{Se}=\text{CF}(\text{NR}_2)$ und $\text{HSeCF}(\text{NR}_2)_2$ nicht. Offensichtlich laufen die HF-Eliminierungsreaktionen viel schneller ab als die HNR_2 -Addition.

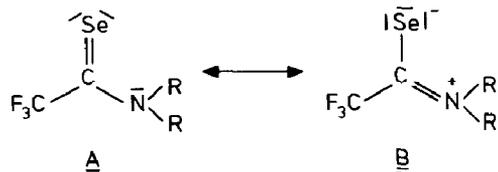
Bei den analogen Umsetzungen von **1** mit sekundären Aminen (R_2NH ($\text{R} = \text{Me}$, Et , ^iPr), Pyrrolidin) im Molverhältnis 1/2 werden unter formaler Substitution des Fluoratoms nach Gl. 5 die Trifluormethylselenocarbonylamide **8–11** gebildet.



R	Me	Et	^iPr	$1/2\text{I}-(\text{CH}_2)_4-\text{I}$
Verb.	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>

Auch bei dieser Reaktion lässt sich das Primärprodukt $\text{HSeC}(\text{F})\text{CF}_3(\text{NR}_2)$ NMR-spektroskopisch nicht nachweisen. Die Umsetzung läuft bereits bei sehr tiefen Temperaturen ab, so dass die konkurrierende Selbstaddition von **1** zu Oligo- oder Polymeren ohne Chance bleibt.

Die neuen Selenocarbonylamide **8–11** fallen als gelbe bis rote kristalline Feststoffe an. Zusammensetzung und Konstitution werden durch analytische (C, H, N) und spektroskopische Untersuchungen (MS, IR, NMR) bestimmt (s. Exp. Teil.) Im Gegensatz zu **1** sind die Verbindungen **8–11** in reiner Form bei Raumtemperatur und Lichtausschluss beständig. Bei Einwirkung von diffusem Tageslicht zersetzen sie sich unter Selenausscheidung. Die hohe Stabilität beruht wie bei anderen Selenocarbonylamiden [23] auf der Beteiligung der zwitterionischen Grenzstruktur **B** am Grundzustand der Moleküle.



Diese Deutung wird experimentell durch die Aufhebung der magnetischen Äquivalenz zweier gleicher Substituenten am Stickstoff bestätigt. Sowohl im ^1H - wie im ^{13}C -NMR-Spektrum werden bei $25\text{--}28^\circ\text{C}$ zwei getrennte Signale beobachtet. Auch das chemische Verhalten der Verbindungen **8–11** steht mit dieser Interpretation im Einklang; sie reagieren weder mit sekundären Aminen noch mit 1,3-Dienen, zeigen also nicht die typischen Eigenschaften von Verbindungen mit SeC -Doppelbindung.

Diskussion der Ergebnisse

Trifluormethylselenocarbonylfluorid $\text{Se}=\text{C}(\text{F})\text{CF}_3$ (**1**) lässt sich durch Umsetzung von $\text{Hg}(\text{SeC}_2\text{F}_5)_2$ mit AlI_3 oder Et_2AlI [19], durch Depolymerisation von $(\text{SeCF}_3)_n$ oder – wie hier beschrieben – durch Gasphasenthermolyse von $\text{Me}_3\text{SnSeC}_2\text{F}_5$ (**2**) darstellen. Das Verfahren der Me_3SnF -Eliminierung besitzt gegenüber den beiden anderen Synthesewegen den Vorteil, dass es das gewünschte Produkt in hoher Ausbeute und Reinheit verfügbar macht und daher für PE-Messungen und Elektronenbeugungsexperimente in der Gasphase besonders geeignet ist.

Die kinetische Stabilität der fluorhaltigen Selenocarbonyle nimmt in der Reihe $\text{Se}=\text{CF}_2 > \text{Se}=\text{C}(\text{F})\text{CF}_3 \gg \{\text{Se}=\text{C}(\text{CF}_3)_2\}$ ab und entspricht damit den verwandten Fluorosphoalkenen: $\text{R}_\text{F}\text{P}=\text{CF}_2 > \text{R}_\text{F}\text{P}=\text{C}(\text{F})\text{CF}_3 \gg \{\text{R}_\text{F}\text{P}=\text{C}(\text{CF}_3)_2\}$ [14]. In

Einklang mit dieser Abstufung konnte das Bis(trifluormethyl)selenoketon $\text{Se}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ bisher nur in Form seines Dimeren nachgewiesen werden [24]. Mit der geringeren kinetischen Stabilität von **1** im Vergleich zu $\text{Se}=\text{CF}_2$ ist eine höhere Reaktivität als Dienophil und als Heteroalken gegenüber polaren Partnern HX verbunden. So sind als interessante Abkömmlinge von **1** [2 + 4]-Cycloaddukte und Selenocarbonylamide zugänglich.

Beim Ersatz des Fluorsubstituenten durch eine Aminogruppe wird eine erhebliche Stabilisierung des Selenocarbonylsystems erzielt. In den Derivaten $\text{Se}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{NR}_2$ führt die Delokalisierung des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff in die N–C–Se-Baueinheit zu einem planaren Molekülgerüst und zum Verlust der für die SeC-Doppelbindung typischen Eigenschaften. Die Bildung der Selenocarbonylamide **8–11** aus **1** und HNR_2 bestätigt, dass in der Verbindung $\text{Se}=\text{C}(\text{F})\text{CF}_3$ die Polarität $\text{Se}(\delta^-)\text{C}(\delta^+)$ vorliegt.

Experimenteller Teil

Die in dieser Arbeit verwendeten und präparierten Organoselenverbindungen sind mehr oder weniger luft- und lichtempfindliche Substanzen von unangenehmem Geruch und möglicherweise hoher Toxizität. Deshalb werden alle Operationen mit Hilfe einer Vakuum-Apparatur durchgeführt, die Arbeiten unter Luft-, Licht- und Feuchtigkeitsschluss ermöglicht. Als Reaktionsgefäße dienen in der Regel Mehrarm-Ampullen mit Zerschlagventilen und seitlich angesetzten NMR-Röhrchen, die unter Vakuum beschickt und unter Kühlung auf -196°C abgeschmolzen werden. Flüssige Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel werden vor Verwendung sorgfältig getrocknet und entgast und dann durch Vakuumkondensation in das Reaktionsgefäß eingebracht.

NMR-Spektren. Bruker Analytische Messtechnik WP80, WH90 und AM300; Lösungsmittel: CD_2Cl_2 oder CDCl_3 ; 90MHz- ^1H -NMR relativ zu TMS, 84.66MHz- ^{19}F -NMR relativ zu CCl_3F und 75.43MHz- ^{13}C -NMR relativ zu TMS. Massenspektren: CH5-Spektrometer MAT-Finnigan, Elektronenenergie 70eV; GC/MS: Varian-MAT-Spektrometer 111 (Elektronenenergie: 80eV) und Gaschromatograph Varian 2700 (Säule: FS-SE 50/52 mCB), Computersystem: Varian 1400.

IR-Spektren. Perkin Elmer Spektrometer 683, KBr-Flüssigkeitszellen; Lösungsmittel: CCl_4 ; die IR-Gasmessung erfolgt mit einer 10cm-Gaszelle mit KBr-Fenster. Mikroanalyse: C, H, N-Analysator der Fa. Perkin Elmer.

Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Ausgangsverbindung 2

Trimethylstannyl(pentafluorethyl)selan (**2**) wird in Analogie zur verwandten CF_3Se -Verbindung $\text{Me}_3\text{SnSeCF}_3$ [16] durch Spaltung des Bis(pentafluorethyl)diselans $\text{Se}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ mit Me_3SnH dargestellt. Das Diselan (Ansatz: 10–20 mmol) wird in einer Ampulle zusammen mit 5 ml Diethylether vorgelegt. In das evakuierte, mit flüssigem Stickstoff gekühlte Gefäß wird dann Trimethylstannan in 5%igem Überschuss einkondensiert. Die unter Vakuum abgeschmolzene Ampulle wird beim Aufschmelzen der Mischung und während des Erwärmens von -196°C auf Raumtemperatur kräftig geschüttelt. Dabei tritt eine heftige Reaktion ein, die neben dem gewünschten Produkt $\text{Me}_3\text{SnSeC}_2\text{F}_5$ (**2**) durch Zersetzung elementares Selen (rot), Wasserstoff und eine kleine Menge Me_3SnF liefert. Die Isolierung des Stannylselans **2** aus dem Produktgemisch gelingt durch fraktionierte Kondensation im Vakuum.

Die leichtflüchtigen Komponenten HSeC_2F_5 , Ether und überschüssiges Me_3SnH passieren die -40°C -Kühlfalle und werden bei -196°C kondensiert. **2** bleibt in der -40°C -Falle zurück. Die Ausbeute an **2** beträgt 87%, bezogen auf das eingesetzte Diselan. Die beobachteten Zersetzungsprodukte (Selen und fluorhaltige flüchtige Komponenten sowie H_2) sind also Folgeprodukte des Pentafluorethylselans HSeC_2F_5 , das sich trotz einiger Mühen bisher nicht isolieren liess. **2** zersetzt sich schon bei Raumtemperatur merklich, ist aber bei Kühlung auf -78°C unter Lichtausschluss längere Zeit haltbar.

Analytische und spektroskopische Daten von 2. $^1\text{H-NMR}$: δ 0.5 (s, CH_3 , $^2J(\text{HSn})$, 56). $^{19}\text{F-NMR}$: δ -74.4 (t, CF_3 , $^3J(\text{FF})$, 4.7), -83.7 (q, CF_2 , $^3J(\text{FF})$, 4.7). Gef.: C, 16.37; H, 2.39. $\text{C}_5\text{H}_9\text{F}_5\text{SeSn}$ (361.75) ber.: C, 16.60; H, 2.30%.

Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Trifluormethylselenocarbonylfluorid 1

3 mmol Trimethylstannyl(pentafluorethyl)selan (**2**) werden bei 10^{-2} Torr durch ein mit Quarzwolle gefülltes Pyrolyserohr von 300 mm Länge und 20 mm Durchmesser gesaugt (Ofentemperatur 300°C). Nicht umgesetzte Ausgangsverbindung wird bei -78°C abgefangen und erneut thermolysiert. Das Trifluormethylselenocarbonylfluorid **1** scheidet sich in einer auf -196°C gekühlten Falle als rotviolett Kondensat ab. Bei einer Pyrolysedauer von 1.5 h erhält man eine Ausbeute von 2 mmol. **1** kann durch rasches Erwärmen auf Raumtemperatur in die Gasphase überführt werden, wobei ein geringer Anteil polymerisiert und als weisser Feststoff zurückbleibt. Es steht damit für IR- und MS-Messungen zur Verfügung. Für die NMR-Untersuchung kondensiert man CD_2Cl_2 oder CDCl_3 als Lösungsmittel auf das gebildete **1** und erzeugt durch rasches Aufschmelzen eine etwa 30%ige Lösung. Diese Lösung ist für NMR-Experimente bei -50°C direkt einsetzbar. Zwischen den Messungen empfiehlt sich eine Kühlung der Proben mit flüssigem Stickstoff. Die spektroskopischen Daten von **1** sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Cycloaddukte 3–7

Eine Mischung von 1,3-Dien und Chloroform (20%ige Lösung, 2.5 mmol Dien) wird zu dem frisch hergestellten **1** (1.5 mmol) kondensiert. Im Fall des hochsiedenden Pentamethylcyclopentadiens legt man die Chloroformlösung in der Abfangkühlfalle für **1** vor. Beim Aufschmelzen und Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung kräftig geschüttelt. Die Reaktionszeit beträgt zwischen 2 und 25 s, erkennbar an der Entfärbung der Lösung. Die Aufarbeitung und Reinigung der Produkte erfolgt in Analogie zur Vorschrift für die Synthese der aus $\text{Se}=\text{CF}_2$ und 1,3-Dienen erzeugten Selenaheterocyclen [14]. Die Ausbeute an **3–7** ist aus dem Schema 1 zu entnehmen.

Die Cycloaddukte **3**, **4** und **7** lassen sich auch in einem Eintopf-Verfahren aus der Trimethylzinn-Vorstufe und dem jeweiligen 1,3-Dien darstellen. Dazu werden 1.08 g (3 mmol) $\text{Me}_3\text{SnSeC}_2\text{F}_5$ (**2**) mit 10 ml Chloroform und 9 mmol 1,3-Dien in eine Ampulle kondensiert. Der Reaktionsablauf wird NMR-spektroskopisch verfolgt. Vollständige Umsetzung wird bei Raumtemperatur erst nach 6 Wochen erreicht. Die Aufarbeitung der Produkte folgt dem gleichen Schema wie bei der direkten Umsetzung von **1**.

Analytische und spektroskopische Daten der Verbindungen 3–7

1,2,3,6-Tetrahydro-4-methyl-2-trifluormethyl-2-fluorselenin (3a) und 1,2,3,6-Tetrahydro-5-methyl-2-trifluormethyl-2-fluorselenin (3b). $^1\text{H-NMR}$: δ 6.00 (m, CH, 1

Isomer), 5.66 (m, CH, 1 Isomer), 3.40 (s, br, CH₂), 2.78 (br, CH₂CF), 2.00 (s, br, CH₃). ¹⁹F-NMR: δ -77.0 (m, CF₃, ³J(FF) 14, 2 Isomere), -138.2 (m, CF, 60%), -139.4 (m, CF, 40%). ¹³C{¹H}-NMR: δ 102.3 (dq, C(2), ¹J(CF) 235, ²J(CF) 32), 102.2 (dq, C(2), ¹J(CF) 235, ²J(CF) 32), 36.4 (d, C(3), ²J(CF) 24), 32.2 (d, ²J(CF) 24), 134.3 (s, br, C(4)), 133.4 (s, br, C(4)), 121.1 (s, C(5)), 119.4 (s, C(5)), 24.3 (s, C(6)), 22.8 (s, C(6)), 124.4 (qd, C(7), ¹J(CF) 282, ²J(CF) 32), 124.5 (qd, C(7), ¹J(CF) 281, ²J(CF) 32), 17.9 (s, C(8)), 21.2 (s, C(8)). MS: *m/z* 248 (100%, M⁺), 233 (40%, M⁺ - CH₃), 213 (31%, M⁺ - CH₃ - HF). IR: ν (cm⁻¹): 2920(m), 1380(m), 1280(m), 1190(vs), 1170(vs), 1090(m), 1070(m), 1055(s), 955(m), 870(m). Gef.: C, 32.85; H, 3.35. C₇H₈F₄Se (247.10) ber.: C, 34.02; H, 3.26%.

1,2,3,6-Tetrahydro-4,5-dimethyl-2-trifluormethyl-2-fluorselenin (4). ¹H-NMR: δ 3.27 (s, br, CH₂Se), 2.65 (m, br, CH₂CF); 1.90 (s, br, CH₃). ¹⁹F-NMR: δ -77.4 (d, CF₃, ³J(FF) 12), -140.5 (m, CF, ³J(FF) 12). ¹³C{¹H}-NMR: δ 106.2 (dq, C(2), ¹J(CF) 233, ²J(CF) 32), 38.5 (d, C(3), ²J(CF) 22.5), 126.8 (s, C(4)), 130.0 (s, C(5)), 24.7 (s, C(6)), 123.7 (qd, C(7), ¹J(CF) 281.7, ²J(CF) 33.6), 20.7 (s, C(8)), 18.7 (s, C(9)). MS: *m/z* 262 (100%, M⁺), 247 (45%, M⁺ - CH₃), 227 (33%, M⁺ - CH₃ - HF). IR: ν (cm⁻¹): 2980(m), 2900(s), 2840(m), 1440(s), 1315(s), 1290(vs), 1260(vs), 1220(vs), 1185(vs), 1165(vs), 1075(vs), 1055(m), 1045(m), 975(s), 955(m), 900(m), 850(s), 700(s), 615 (m). Gef.: C, 36.90; H, 3.81. C₈H₁₀F₄Se (261.10) ber.: C, 36.80; H, 3.86%.

3-Fluor-3-trifluormethyl-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-en (5). ¹H-NMR: δ 4.7 (s, br, C(1)H), 3.5 (dm, br, C(4)H, ³J(FH) 9), 6.7 (m, br, C(5)H), 6.0 (s, br, C(6)H), 2.3 (AB-System, C(7)H, δ(H_A) 2.4 (dm, ²J(HH) 10), δ(H_B) 2.2 (d, m, ²J(HH) 10). ¹⁹F-NMR: 5a: δ -73.2 (d, CF₃, ³J(FF) 11), -144.4 (m, CF), 5b: -73.3 (d, CF₃, ³J(FF) 12.5), -156.5 (q, CF, ³J(FF) 12). (5a/5b: 80/20). GC/MS: *m/z* 246 (38%, M⁺), 180 (10%, M⁺ - C₅H₆), 165 (50%, M⁺ - HSe), 145 (20%, M⁺ - HSe - HF), 66 (100%, M⁺ - C₂F₄Se). IR: ν (cm⁻¹): 2965(m), 2930(m), 1445(m), 1330(s), 1305(vs), 1263(vs), 1250(vs), 1200-1150(vs), 1100(s), 1080(vs), 1045(vs), 1020(vs), 970(s), 910(vs), 890(s), 780(s), 715(vs). Gef.: C, 33.93; H, 2.47. C₇H₆F₄Se (245.08) ber.: C, 34.30; H, 2.47%.

3-Fluor-3-trifluormethyl-2-selenabicyclo[2.2.1]-1,4,5,6,7-pentamethylhept-5-en (6). ¹H-NMR: δ 1.0 (m, br, C(1)CH₃), 1.4 (m, br, C(4)CH₃), 1.5 (m, br, C(5)CH₃), 1.8 (m, br, C(6)CH₃), 0.7 (m, br, C(7)CH₃), 2.9 (m, br, C(7)H). ¹⁹F-NMR: δ -68.9 (d, CF₃, ³J(FF) 12), -114.5 (q, CF, ³J(FF) 12, ²J(SeF) 81). IR: ν (cm⁻¹): 2960(m), 2920(m), 1445(m), 1378(m), 1295(vs), 1270(m), 1200(vs), 1185(vs), 1170(vs), 1153(vs), 1090(vs), 1020(s), 1005(m), 960(s), 876(m). Gef.: C, 45.67; H, 5.15. C₁₂H₁₆F₄Se (315.21) ber.: C, 45.72; H, 5.12%.

3-Fluor-3-trifluormethyl-2-selenabicyclo[2.2.2]oct-5-en (7). ¹H-NMR: δ 4.0 (m, br, C(1)H), 3.3 (m, br, C(4)H), 6.2 (m, br, C(5)H), 6.6 (m, br, C(6)H), 1.4 (m, br, C(7)H), 2.2 (m, br, C(8)H). ¹⁹F-NMR: δ -76.2 (d, CF₃, ³J(FF) 13.2), -158.9 (m, CF, ²J(SeF) 100). MS: *m/z* 260 (47%, M⁺), 222 (8%, M⁺ - F₂), 179 (30%, M⁺ - HSe), 159 (36%, M⁺ - HSe - HF), 109 (43%, M⁺ - H₂Se - CF₃), 79 (100%, M⁺ - C₂F₄Se - H). IR: ν (cm⁻¹): 3050(m), 2940(s), 2900(m), 2860(m), 1370(m), 1350(s), 1340(s), 1320(s), 1315(s), 1285(vs), 1260(vs), 1235(vs), 1215(vs), 1185(vs), 1170(vs), 1145(vs), 1135(vs), 1095(vs), 940(vs), 875(m), 850(m), 710(vs), 680(vs). Gef.: C, 38.00; H, 3.59. C₈H₈F₄Se (259.08) ber.: C, 37.08; H, 3.11%.

Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Trifluormethylselenocarbonylamide 8–11

Zur Synthese der Derivate 8–11 werden die entsprechenden sekundären Amine R_2NH ($R = \text{Me, Et, } ^1\text{Pr}$) bzw. Pyrrolidin auf eine jeweils frisch erzeugte Probe des Selenocarbonylfluorids **1** kondensiert. An der Kontaktstelle zwischen dem glasartig erstarrten **1** und dem Amin tritt spontan eine Farbänderung von rotviolett nach braun auf, die den Beginn der Reaktion anzeigt. Die Reaktionsampulle wird unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff abgeschmolzen und anschliessend unter kräftigem Schütteln langsam auf 20°C erwärmt. Die Produkte **8** und **9** werden durch fraktionierte Kondensation (Bäder bei -40°C (**8**) bzw. -30°C (**9**) und -196°C) von überschüssigem Amin und Spuren des Polymeren $(\text{SeCF}_2\text{CF}_3)_x$ getrennt. **10** und **11** werden nach Abziehen des Aminüberschusses durch Sublimation gereinigt. Ausbeuten: **8** (95%), **9** (92%), **10** (92%), **11** (88%).

Analytische und spektroskopische Daten der Selenocarbonylamide 8–11

Trifluormethyl-N,N-dimethylselenocarbonylamid (8). $^1\text{H-NMR}$: δ 2.35 (s, CH_3), 2.75 (s, CH_3). $^{19}\text{F-NMR}$: δ -59 (s, CF_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ 119.5 (q, CF_3 , $^1J(\text{CF})$ 278), 185.2 (q, CSe, $^2J(\text{CF})$ 34.6), 49.6 (s, br, CH_3), 44.3 (q, br, CH_3 , $^4J(\text{CF})$ 4). MS: m/z 205 (100%, M^+), 161 (17%, $M^+ - \text{N}(\text{CH}_3)_2$), 136 (24%, $M^+ - \text{CF}_3$), 121 (14%, $M^+ - \text{CF}_3 - \text{CH}_3$), 110 (58%, $M^+ - \text{Se} - \text{CH}_3$), 94 (24%, $M^+ - \text{C}_2\text{F}_3 - \text{NMe}$), 69 (33%, $M^+ - \text{Se} - \text{CNMe}_2$). IR: ν (cm^{-1}): 2920(m), 1510(s), 1410(s), 1390(vs), 1275(s), 1255(vs), 1175(vs), 1145(s), 1125(vs), 970(s). Gef.: C, 22.45; H, 2.85; N, 6.56. $\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_3\text{NSe}$ (204.05) ber.: C, 23.55; H, 2.96; N, 6.86%.

Trifluormethyl-N,N-diethylselenocarbonylamid (9). $^1\text{H-NMR}$: δ 4.0 (q, CH_2 , $^3J(\text{HH})$ 7), 3.5 (q, CH_2 , $^3J(\text{HH})$ 7), 1.4 (d, CH_3 , $^3J(\text{HH})$ 7), 1.0 (d, CH_3 , $^3J(\text{HH})$ 7). $^{19}\text{F-NMR}$: δ -59.5 (s, CF_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ 120.0 (q, CF_3 , $^1J(\text{CF})$ 278), 184.7 (q, CSe, $^2J(\text{CF})$ 34.8), 52.2 (s, br, CH_2 , 49.55 (q, br, CH_2 , $^4J(\text{CF})$ 4), 22.83 (s, CH_3), 16.5 (s, CH_3). MS: m/z 233 (100%, M^+), 204 (33%, $M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 152 (40%, $M^+ - \text{HSe}$), 124 (78%, $M^+ - \text{Se} - \text{C}_2\text{H}_5$). IR: ν (cm^{-1}): 2920(m), 1500(s), 1470(s), 1450(s), 1425(s), 1310(s), 1290(s), 1220(s), 1170(vs), 1125(vs), 1095(m), 1075(m), 1060(m), 980(m), 910(m). Gef.: C, 30.40; H, 4.34; N, 6.15. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_3\text{NSe}$ (232.11) ber.: C, 31.05; H, 4.34; N, 6.03%.

Trifluormethyl-N,N-diisopropylselenocarbonylamid (10). $^1\text{H-NMR}$: δ 4.66 (q, CH , $^3J(\text{HH})$ 6.4), 4.33 (br, CH , $^3J(\text{HH})$ 6.4), 1.91 (d, CH_3 , $^3J(\text{HH})$ 6.4), 1.48 (d, CH_3 , $^3J(\text{HH})$ 6.4). $^{19}\text{F-NMR}$: δ -58.5 (s, CF_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: δ 119.8 (q, CF_3 , $^1J(\text{CF})$ 278), 182.3 (m, br, CSe, $^2J(\text{CF})$ 32), 58.9 (s, br, CH), 54.0 (s, br, CH), 20.2 (s, br, CH_3), 18.5 (s, br, CH_3). MS: m/z 261 (100%, M^+), 218 (90%, $M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$), 180 (10%, $M^+ - \text{HSe}$), 138 (78%, $M^+ - \text{Se} - \text{C}_3\text{H}_7$). IR: ν (cm^{-1}): 2965(w), 2910(w), 1675(m), 1485(m), 1460(m), 1440(m), 1380(w), 1370(w), 1340(s), 1240(vs), 1205(s), 1170(s), 1135(vs), 1110(s). Gef.: C, 36.68; H, 5.41; N, 5.40. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NSe}$ (260.17) ber.: C, 36.93; H, 5.42; N, 5.38%.

1-(Trifluorselenoacetyl)pyrrolidin (11). $^1\text{H-NMR}$: δ 3.73 (m, br, CH_2 , $^3J(\text{HH})$ 5), 2.18 (m, br, CH_2). $^{19}\text{F-NMR}$: δ -62.6 (s, CF_3). MS: m/z 231 (100%, M^+), 150 (16%, $M^+ - \text{HSe}$), 122 (94%, $M^+ - \text{Se} - \text{C}_2\text{H}_4$), 161 (8%, $M^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{N}$), 70 (65%, $M^+ - \text{C}_2\text{F}_3\text{Se}$). IR: ν (cm^{-1}): 2925(w), 2910(w), 1690(m), 1680(m), 1480(s), 1470(s), 1445(vs), 1350(m), 1330(m), 1270(vs), 1210(s), 1125(vs), 995(m), 945(m). Gef.: C, 31.24; H, 3.47; N, 6.16. $\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_3\text{NSe}$ (230.10) ber.: C, 31.32; H, 3.50; N, 6.11%.

Dank

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch den Minister für Wissenschaft und Forschung Nordrhein-Westfalen und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Literatur

- 1 J. Grobe, G. Lange und D. Le Van, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- 2 D.J. Clouthier und D.C. Moule, *Topics in Current Chemistry*, Vol. 150, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1989, S. 169; H.W. Kroto, *Chem. Soc. Rev.*, 11 (1982) 435.
- 3 C. Paulmier, *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, 1986, Chapter 3; F.S. Guziec, Jr., in S. Patai und Z. Rappoport (Hrsg.), *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, Chichester 1987, S. 215.
- 4 T.G. Back, D.H.R. Barton, M.R. Britten-Kelly und F.S. Guziec, Jr., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1976) 2079; K. Steliou und M. Mrani, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3104.
- 5 R. Okazaki, N. Kumon und N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 5949; G.A. Kraft und P.T. Meinke, *ibid.*, 108 (1986) 1314.
- 6 H. Werner und W. Paul, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 333; C.E.L. Headford und W.R. Roper, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) C 53; W.A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 331.
- 7 H. Fischer, S. Zeuner und J. Riede, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 707; H. Fischer, V. Gerbing, G. Müller und H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1905.
- 8 H. Spies, K. Gewalt und R. Mayer, *J. Prakt. Chem.*, 314 (1972) 646; L. Henriksen, *Synthesis*, (1974) 501; D.R.H. Barton und S.W. Mc Combie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1975) 1574; E.O. Fischer und S. Riedmüller, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 915.
- 9 A. Darmadi, A. Haas und B. Koch, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 526; H.P. Fritz, G. Müller, G. Reber und M. Weis, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 1057.
- 10 J. Grobe und D. Le Van, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 716.
- 11 A. Haas, *J. Fluorine Chem.*, 32 (1986) 415; A. Darmadi, A. Haas, H. Willner und H. Schnöckel, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1261.
- 12 C.R. Brundle, N.A. Kuebler, M.R. Robin und H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1451; H. Bock, A. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki und E. Weissflog, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 187.
- 13 J. Grobe, D. Le Van, J. Schulze und J. Szameitat, *Phosphorus and Sulfur*, 28 (1986) 239.
- 14 J. Grobe und J. Szameitat, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 974; J. Grobe, M. Hegemann und D. Le Van, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- 15 J. Grobe, D. Le Van und J. Welzel, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 153; J. Welzel, *Diss. Universität Münster* 1990.
- 16 P. Dehnert, J. Grobe und D. Le Van, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 46.
- 17 M. Binnewies, J. Grobe und D. Le Van, *Phosphorus and Sulfur*, 21 (1985) 349.
- 18 A. Haas, B. Koch, N. Welcman und H. Willner, *Spektrochim. Acta A*, 32 (1976) 497.
- 19 A. Haas und M. Spehr, *Chimia*, 42 (1988) 265.
- 20 In [19] wird das Isomerenverhältnis $5a/5b = 5/4$ nach der GC-Trennung angegeben. Ursache für die Abweichung von unserem Ergebnis kann die durch GC-Experimente ausgelöste Retrodienspaltung sein; Vgl. beispielsweise: G.W. Kirby und A.N. Tretheweg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1152.
- 21 J. Grobe und D. Le Van, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 3681; *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) 37; J. Grobe und J. Szameitat, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 427.
- 22 J. Grobe und J. Welzel, unveröffentlicht.
- 23 R.J. Shine, in D.L. Klayman und W.H.H. Günther (Hrsg.), *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology*, Wiley-Interscience, 1973, S. 273; M. Perez-Rodriguez und A. López-Castro, *Acta Cryst. B*, 25 (1969) 532; A. Conde, A. López-Castro und R. Márquez, *ibid.*, 28 (1972) 3464; H.E. Hallam und C.M. Jones, *J. Mol. Struct.*, 5 (1970) 1.
- 24 M.S. Raasch, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 3517.