

# Synthese neuer perfluorierter Selenocarbonylverbindungen und 1,3-Diselenetane\*\*

Alois Haas\* und Michael Spehr

**Abstract:** Reacting  $\text{Hg}(\text{SeC}_2\text{F}_5)_2$  with  $\text{AlI}_3$  or  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$  in octamethylcyclotetrasiloxane at  $40\text{--}45^\circ\text{C}$  and  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr gives trifluoromethylselenocarbonylfluoride (**1**). The deep purple product polymerizes at low temperatures to a white solid, which after pyrolysis leads to a mixture of **1** and *cis/trans*-2,4-difluoro-2,4-bis(trifluoromethyl)-1,3-diselenetane (**2a**, **2b**). The two isomers **2a** and **2b** are separated by preparative gas chromatography. Reaction of  $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$  under the same conditions provides (trifluoromethylseleno)selenocarbonylfluoride (**3**) as a byproduct of  $\text{F}_2\text{CSe}$ . Exposing to the sunlight **3** dimerizes within three days to a mixture of *cis/trans*-2,4 difluoro-2,4-bis(trifluoromethylseleno)-1,3-diselenetane (**4a**, **4b**). In a [2 + 4]-cycloaddition **1** reacts with cyclopentadiene giving a mixture of two isomers of 3-fluoro-3-trifluoromethyl-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-ene (**5**).  $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{77}\text{Se}$ -NMR, IR, and mass spectroscopical data are presented.

Perhalogenierte Selenocarbonylverbindungen sind im Gegensatz zu den homologen Thiocarbonylderivaten sehr selten. Dies lässt sich zum einen auf die enorme Reaktivität der Produkte zurückführen, zum anderen aber auch auf die Toxizität und den äusserst unangenehmen Geruch der verwendeten Edukte. Bisher kennt man mit  $\text{F}_2\text{CSe}^{[1]}$  und  $(\text{CF}_3)_2\text{CSe}^{[2]}$  nur zwei stabile perfluorierte «Selenoketone».

Selenocarbonyldifluorid entsteht bei der Thermolyse von  $\text{B}(\text{SeCF}_3)_3^{[1]}$ , aus  $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$  durch Umsetzung mit  $\text{AlI}_3$  oder  $(\text{CH}_3)_2\text{AlI}^{[2,3]}$ , oder aus  $(\text{CH}_3)_3\text{SnSeCF}_3^{[4]}$ . Allen Verfahren ist gemeinsam, dass  $\text{F}_2\text{CSe}$  aus einer Trifluoromethylseleno-Gruppe unter Bildung einer stabilen Element-Fluor-Bindung abgespalten wird. Daher sollten auch andere Edukte vom Typ  $\text{E}(\text{SeCFRR}')_n$ ,  $\text{E} = \text{B}$  ( $n = 3$ ),  $\text{Hg}$  ( $n = 2$ ),  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$  ( $n = 1$ ) zur Herstellung von «Selenoketonen» geeignet sein.

Wird zum Beispiel  $\text{Hg}(\text{SeC}_2\text{F}_5)_2$  mit  $\text{AlI}_3$  oder  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$  unter analogen Bedingungen<sup>[2,3]</sup> umgesetzt, so kann zwar die Bildung von  $\text{HgI}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgI}$  beobachtet werden, doch kondensieren in einer mit

flüssigem  $\text{N}_2$  gekühlten Glasfalle nur geringe Mengen Lösungsmittel und Spuren von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$ . Verringert man jedoch den Druck von  $5$  auf  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr, so erhält man Trifluormethylselenocarbonylfluorid (**1**) als tiefviolette Produkt in 43% Ausbeute. Im Vergleich zu Selenocarbonyldifluorid zeichnet sich **1** vor allem durch seine höhere Polymerisationstendenz aus. Die Umwandlung in einen wachsartigen, farblosen Feststoff erfolgt bereits bei  $-100^\circ\text{C}$  innerhalb weniger Minuten vollständig. Da bei dem angegebenen Druck immer geringe Mengen von Verunreinigungen mitgerissen werden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese den Polymerisationsprozess katalysieren.

Bei der Thermolyse des Feststoffes wird **1** erneut gebildet (Schema 1); als Hauptprodukt entstehen jedoch *cis*- und *trans*-2,4-Difluor-2,4-bis(trifluormethyl)-1,3-diselenetane (**2a** und **2b**, Ausbeute 35 bzw. 46%, durch ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum bei  $-50^\circ\text{C}$  bestimmt). Nach ca. 30 min an Tageslicht

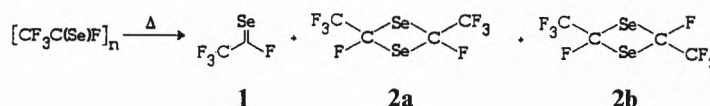
und bei Raumtemperatur verschwindet die violette Farbe der Probe vollständig, und **1** kann dann nicht mehr nachgewiesen werden. Das Verhalten von Poly(trifluormethylselenocarbonylfluorid) ist somit in völligem Einklang mit dem von  $(\text{F}_2\text{CSe})_n$ , das sich ebenfalls thermisch zu einem Gemisch aus  $\text{F}_2\text{CSe}$  und Tetrafluor-1,3-diselenetan abbauen lässt. Die grössere Reaktivität von **1** spiegelt sich sowohl in der Produktverteilung – **1**: (**2a**, **2b**) = 14:86 gegenüber  $\text{F}_2\text{CSe}:(\text{F}_2\text{CSe})_2 = 40:60$  – als auch in der Geschwindigkeit der kontrollierten Dimerisierung in Lösung – 30 bis maximal 60 Minuten gegenüber 2 Tagen – wider. Sollten sich **2a** und **2b** analog zu  $(\text{F}_2\text{CSe})_2$  und  $(\text{Cl}_2\text{CSe})_2^{[9]}$  unter experimentell günstigen Bedingungen zu **1** umwandeln lassen, so wäre der Umweg über Poly(trifluormethylselenocarbonylfluorid) ein gutes Verfahren zur Herstellung des reinen Monomers.

Das Dimerengemisch **2a/2b** kann gaschromatographisch gut getrennt werden. Man erhält so **2b** als blassgelben, kristallinen Feststoff und **2a** als gelbliche Flüssigkeit. Beide Substanzen sind an Luft stabil und unter Lichtausschluss wochenlang haltbar. Im Tageslicht scheidet sich bereits nach wenigen Stunden rotes Selen ab.

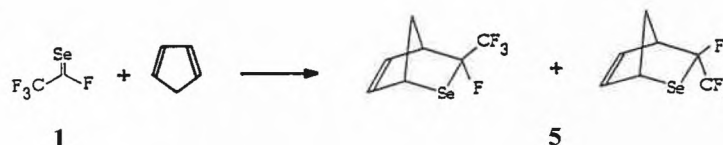
Die Zuordnung der Flüssigkeit zur Struktur **2a** und des Feststoffes zur Struktur **2b** basiert auf  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Wie im Falle der 1,3-Dithietane ist das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signal der CF-Gruppe des *trans*-Konformers **2b** hochfeldverschoben gegenüber dem *cis*-Konformer **2a**. Die Größenordnung der Verschiebungsdifferenz entspricht der isomerer 1,3-Dithietane. Ähnliches gilt für die Unterschiede der Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{C,F}}$  in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (siehe Tabelle 1). Diese Zuordnung wird durch die IR-Spektren gestützt, wobei das Spektrum von **2b** im Bereich der Ringschwingungen entsprechend der höheren Symmetrie bandenärmer ist als das von **2a**. Eine endgültige Klärung der Strukturdetails und vor allem der Frage nach der Ringplanarität bleibt einer Röntgen-Strukturanalyse vorbehalten.

Überträgt man die Reaktionsbedingungen zur Herstellung von **1** auf die Umsetzung von  $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$  mit  $\text{AlI}_3$ , so erhält man neben den bereits bekannten Komponenten  $\text{F}_2\text{CSe}$  und  $\text{CF}_3\text{SeSeCF}_3$  zusätzlich

Schema 1



Schema 2



\* Korrespondenz: Prof. Dr. A. Haas  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II  
Ruhr-Universität Bochum  
Postfach 102 148, D-4630 Bochum 1  
(Bundesrepublik Deutschland)

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Schering AG, Bergkamen, für Diethylaluminiumiodid sowie Dr. F. Scheidt, Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Bochum, für seine Unterstützung bei der Isomerentrennung.

eine tieforange bis rote Verbindung, die sich aus dem Produktgemisch durch fraktionierende Kondensation isolieren lässt. Wie  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie bei  $-50^\circ\text{C}$  zeigte, muss es sich hierbei um (Trifluormethylseleno)selenocarbonylfluorid (**3**)<sup>[6]</sup> handeln, das bisher weder isoliert noch charakterisiert werden konnte. Die Neigung zur Dimerisierung in Lösung ist ähnlich ausgeprägt wie beim  $\text{F}_2\text{CSe}$ : Nach 3tägiger Bestrahlung mit Sonnenlicht kann **3** nicht mehr nachgewiesen werden; statt dessen weisen die  $^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren Signale auf, die einer Mischung von *cis*- und *trans*-2,4-Difluor-2,4-bis(trifluormethylseleno)-1,3-diselenetan (**4a**, **4b**) im Verhältnis 3:1 entsprechen.





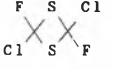
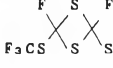
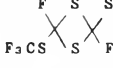
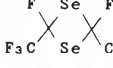
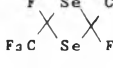
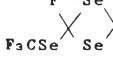
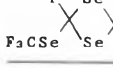
Perfluorierte Selenocarbonylverbindungen eignen sich als Dienophile für [2 + 4]-Cycloadditionen. So reagiert  $\text{F}_2\text{CSe}$  mit einer Reihe von Dienen zu den entsprechenden Additionsprodukten, wobei Cyclopentadien die höchste Reaktivität aufwies<sup>[4]</sup>. Kondensiert man **1** zu einer Lösung von Cyclopentadien in  $\text{CFCl}_3$  und erwärmt diese Mischung möglichst schnell auf Raumtemperatur, so verschwindet die violette Farbe von **1** augenblicklich. Nach gaschromatographischer Trennung erhält man ein Isomergemisch von 3-Fluor-3-trifluormethyl-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-en (**5**) im Verhältnis 5:4 (Schema 2). Be-

merkenswert ist, dass im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum dieses Gemisches nur ein Signal einer CF-Funktion durch Kopplung mit dem Proton an C-4 aufgespalten wird, während man für das andere Isomer lediglich ein Quartett durch Kopplung mit der benachbarten  $\text{CF}_3$ -Gruppe beobachtet. Dies stimmt mit Untersuchungen an dem entsprechenden  $\text{F}_2\text{CSe}$ -Additionsprodukt überein, in dem nur das *endo*-Fluoratom mit dem benachbarten Proton koppelt<sup>[4]</sup>. Weitere Übereinstimmung ergibt das Massenspektrum von **5**: Basispeak ist das Bruchstück  $\text{C}_5\text{H}_6^+$ , welches die Retro-Diels-Alder-Reaktion als bevorzugte Fragmentierung anzeigt. Neben dem  $M^+$  (25%) treten Fragmente auf, die aus der Abspaltung von Se, HSe und HF resultieren. Die Identifizierung von **5** als ein Norbornenderivat wird durch ein  $^1\text{H}$ -NMR- sowie IR-Spektrum gestützt.

### Experimentelles

$^{19}\text{F}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren: Bruker WM 250;  $\text{CFCl}_3$  als interner, TMS und  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$  als externer Standard (m bedeutet nicht aufgelöstes Multiplett oder Spektrum höherer Ordnung). IR-Spektren: Bruker FT-Spektrometer IFS 85. Massenspektren: Varian MAT CH5 (70 eV); alle selenhaltigen Fragmente zeigen die theoretische Isotopenverteilung. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor der Ruhr-Universität Bochum.

Tabelle 1.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Verschiebungen und  $^{13}\text{C}$ - $^{19}\text{F}$ -Kopplungskonstanten ausgewählter 1,3-Dithietane und 1,3-Diselenetane.

	$\delta(\text{CF})$	$[\delta(\text{CF})_{\text{trans}} - \delta(\text{CF})_{\text{cis}}]$	$^3J(\text{CF})_{\text{cis}}$	$^3J(\text{CF})_{\text{trans}}$	Lit.
	1: -44.8 2: -42.64 3: -54.48	9.68	5.52	13.91	
	1: -41.54 2: -37.46 3: -55.06	13.52	3.6	13.4	[5]
	1: -35.46 2: -32.5 3: -55.55	20.09	-	12.8	
	-34.4	9.4	-	-	[7]
	-43.8	-	-	-	
	-54.0	17.3	-	-	[6]
	-71.3	-	-	-	
	-129.00	11.97	2.9	-	
	-140.97	-	-	14.4	
	-54.87	17.30	5.3	-	
	-72.17	-	-	8.7	

Der früher beschriebene<sup>[2]</sup> Versuchsaufbau zur Herstellung von «Selenoketonen» wurde unverändert übernommen. Lediglich auf die Messung der Temperatur des Reaktionsgemisches wurde verzichtet.

**Trifluormethylselenocarbonylfluorid (1)**: In einer typischen Umsetzung wird bei  $40-45^\circ\text{C}$  und  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr zu einer Suspension von 5.65 g (13.85 mmol) Aluminiumtriodid in 100 mL Octamethylcyclotetrasiloxan eine Lösung von 8 g (13.41 mmol) Bis(pentafluorethylseleno)quecksilber in 25 mL des gleichen Lösungsmittels getropft. In einer ersten Glasfalle ( $-65^\circ\text{C}$ ) wird hauptsächlich Lösungsmittel, in einer zweiten Glasfalle ( $-196^\circ\text{C}$ ) hauptsächlich **1** aufgefangen. Da die Reaktion im dynamischen Vakuum durchgeführt wird, sind geringfügige Verunreinigungen des «Selenoketons» nicht zu vermeiden. Sie lassen sich problemlos entfernen, indem man den Inhalt der zweiten Falle auf Raumtemperatur erwärmt, das Produkt polymerisiert und anschließend alle flüchtigen Nebenprodukte im dynamischen Vakuum entfernt. Ausbeute: 2.1 g Polymer (43% bezogen auf  $\text{Hg}(\text{SeCF}_2)_2$ ). Die Reaktion lässt sich mit gleichen Ausbeuten auch mit 5.4 mL (40.13 mmol) Diethylaluminiumiodid anstelle von Aluminiumtriodid durchführen. Das Monomer **1** wird zu 13% unter den Pyrolyseprodukten des Polymers  $^{19}\text{F}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen ( $-50^\circ\text{C}$ ,  $d_8$ -Toluol).  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 60.2$  (q, CF),  $^3J(\text{F-F}) = 16.9$  Hz,  $^2J(\text{Se-F}) = 314.7$  Hz;  $\delta = -71.3$  (d,  $\text{CF}_3$ ),  $^3J(\text{F-F}) = 16.9$  Hz.  $^{77}\text{Se}$ -NMR:  $\delta = 1560$  (d),  $^2J(\text{Se-F}) = 315$  Hz. Die Probe enthält ausserdem 35% **2a** und 46% **2b**.

**cis/trans-2,4-Difluor-2,4-bis(trifluormethyl)-1,3-diselenetan (2a, 2b)**: Bei der Thermolyse von polymerem **1** werden die flüchtigen Produkte auf  $\text{CFCl}_3$  kondensiert. Beim Auftauen ist eine zügige Durchmischung notwendig, da sonst mit der Bildung erheblicher Mengen Polymer zu rechnen ist. Die Reaktion ist nach ca. 30 min beendet, was an einem Farbumschlag der Lösung von Violett nach Gelb zu erkennen ist. Das Lösungsmittel wird durch fraktionierende Kondensation an einer Vakuumlinie entfernt. Wegen der Flüchtigkeit der Dimeren muss dieser Vorgang drei- bis viermal wiederholt werden. Anschliessend kann das so isolierte Rohprodukt gaschromatographisch aufgetrennt werden. Säule: 4.5 m (i.D. = 6 mm), Marlophen 814 10% auf Chromosorb P NAW 60-80 mesh,  $75^\circ\text{C}$ , He-Strom: 80 mL/min. **2a**: IR-Spektrum (Film, KBr, schwache Banden sind nicht aufgeführt): 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,  $\text{CF}_3$ ),  $^3J(\text{F-F}) = 9.8$  Hz,  $^3J(\text{Se-F}) = 7.5$  Hz;  $\delta = -129.0$  (q, CF),  $^3J(\text{F-F}) = 9.8$  Hz,  $^2J(\text{Se-F}) = 148.4$  Hz.  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 66.8$  (d x q x d, CF),  $^1J(\text{C-F}) = 307.0$  Hz,  $^2J(\text{C-F}) = 40.0$  Hz,  $^3J(\text{C-F}) = 2.5$  Hz;  $\delta = 120.9$  (q x m,  $\text{CF}_3$ ),  $^1J(\text{C-F}) = 281$  Hz.  $^{77}\text{Se}$ -NMR:  $\delta = 874.6$  (t x sept),  $^2J(\text{Se-F}) = 148$  Hz,  $^3J(\text{Se-F}) = 7$  Hz. **2b**: m.p.  $27.5^\circ\text{C}$ . IR-Spektrum (Gas): 1285 (vs), 1227 (vs), 1192 (vs), 1069 (s), 909 (s), 847 (m), 714 (s), 668 (m).  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -82.5$  (m,  $\text{CF}_3$ );  $\delta = -141.0$  (m, CF),  $^2J(\text{Se-F}) = 139.4$  Hz.  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 67.9$  (d x q x d, CF),  $^1J(\text{C-F}) = 307.0$  Hz,  $^2J(\text{C-F}) = 41.8$  Hz,  $^3J(\text{C-F}) = 14.4$  Hz;  $\delta = 120.1$  (q x m,  $\text{CF}_3$ ),  $^1J(\text{C-F}) = 281$  Hz.  $^{77}\text{Se}$ -NMR:  $\delta = 875.3$  (t x sept),  $^2J(\text{Se-F}) = 139$  Hz,  $^3J(\text{Se-F}) = 7$  Hz. Die Massenspektren der beiden Substanzen sind nahezu identisch, zeigen beide den  $M^+$ -Peak und werden ausschliesslich von der Fragmentierung von  $\text{CF}_3\text{C}(\text{Se})\text{F}$  (Basispeak) bestimmt. Die Kohlenstoffanalysen ergeben korrekte Werte.

**(Trifluormethylseleno)selenocarbonylfluorid (3) und cis/trans-2,4-Difluor-2,4-bis(trifluormethylseleno)-1,3-diselenetan (4a, 4b)**: Die Reaktion wird nach dem schon beschriebenen<sup>[2]</sup> Verfahren, aber bei  $5 \cdot 10^{-3}$  Torr im dynamischen Vakuum durchgeführt. Neben Selenocarbonyldifluorid und Bis(trifluormethyl)diselan erhält man **3** in 3% Ausbeute. Es kann aus dem Gemisch durch fraktionierende Kondensation entfernt und durch Tieftemperatur-NMR-Spektren eindeutig identifiziert werden ( $-50^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ).  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = 118.0$  (q, CF),  $^2J(\text{Se-C-F}) = 286.5$  Hz,  $^2J(\text{SeCF}_3\text{-F}) = 129.7$  Hz,  $^4J(\text{F-F}) = 12.2$  Hz;  $\delta = -35.1$  (d,  $\text{CF}_3\text{Se}$ ),  $^4J(\text{F-F}) = 12.0$  Hz.  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 198.1$  (d, C=Se),  $^1J(\text{C-F}) = 445.8$  Hz,  $\delta = 124.1$  (q x d,  $\text{CF}_3$ ),  $^1J(\text{C-F}) = 337.9$  Hz,  $^3J(\text{C-F}) = 4.2$  Hz.  $^{77}\text{Se}$ -NMR:  $\delta = 1326.8$  (d, Se=C),  $^2J(\text{Se-C-F}) = 287$  Hz;  $\delta = 862.7$  (d,  $\text{SeCF}_3$ ),  $^2J(\text{Se-F}) = 128$  Hz. Nach 3tägiger Bestrahlung der NMR-Probe mit Sonnenlicht erhält man ein Gemisch aus **4a** und **4b**. - **4a**:  $^{19}\text{F}$ -NMR:  $\delta = -35.7$  (m,  $\text{CF}_3\text{Se}$ );  $\delta = -54.9$  (m, CF),  $^2J(\text{Se-F}) = 120.0$  Hz.  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 55.7$  (d x d x m,

CF),  $^1J(\text{C-F}) = 362.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{C-F}) = 5.3 \text{ Hz}$ ;  $\delta = 123.9$  (q,  $\text{CF}_3$ ),  $^1J(\text{C-F}) = 336 \text{ Hz}$ .  $^{77}\text{Se-NMR}$ :  $\delta = 835.8$  (m,  $\text{CF}_3\text{Se}$ );  $\delta = 1214.5$  (t  $\times$  sept),  $^2J(\text{Se-F}) = 120 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{Se-F}) = 12 \text{ Hz}$ . - **4b**:  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -34.7$  (m,  $\text{CF}_3\text{Se}$ );  $\delta = -72.2$  (m, CF),  $^2J(\text{Se-F}) = 117.1 \text{ Hz}$ .  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 58.8$  (d  $\times$  d  $\times$  m, CF),  $^1J(\text{C-F}) = 357.2 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{C-F}) = 8.7 \text{ Hz}$ ;  $\delta = 123.9$  (q,  $\text{CF}_3\text{Se}$ ),  $^1J(\text{C-F}) = 336.1 \text{ Hz}$ .  $^{77}\text{Se-NMR}$ :  $\delta = 838.8$  (m,  $\text{CF}_3\text{Se}$ );  $\delta = 1198.2$  (t  $\times$  sept),  $^2J(\text{Se-F}) = 117 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{Se-F}) = 11 \text{ Hz}$ . Das Gemisch aus **4a** und **4b** ergibt eine korrekte Kohlenstoffanalyse. Im Massenspektrum erhält man neben dem  $M^+$ -Peak (4%) im wesentlichen Fragmente von **3** (32%), Basispeak ist das Bruchstück  $\text{SeCF}$ .

*3-Fluor-3-trifluormethyl-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-en (5)*: Die Herstellung von **5** verläuft analog zu der von **1**. Lediglich in der auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlten Glasfalle wurde vor Reaktionsbeginn eine Lösung von 1.3 g (19.68 mmol) Cyclopentadien in 4 mL  $\text{CFCl}_3$  vorgelegt. Trotz schnellster Durchmischung der Edukte konnte eine teilweise Polymerisation von **1** nie verhindert werden. **5** erhält man neben etwas Octamethylcyclotetrasiloxan und einer weiteren nicht identifizierten Komponente durch Abdestillieren aller flüchtigen Substanzen

an einer Vakuumlinie. Die Reinigung erfolgt durch Gaschromatographie. Ausbeute: 350 mg (5.3% bezogen auf  $\text{Hg}(\text{SeC}_2\text{F}_3)_2$ ). Säule: 4.5 m (i.D. = 6 mm), OV 101 auf Chromosorb P AW 45-60 mesh,  $130^\circ\text{C}$ , He-Strom: 80 mL/min. Für das 5:4-Gemisch von **5** erhält man folgende spektroskopische und analytische Daten: IR-Spektrum (Film, KBr; schwache Banden sind nicht aufgeführt): 2975 (m), 2940 (m), 1450 (m), 1338 (m), 1310 (s), 1270 (s), 1255 (s), 1207 (s, sh), 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).  $^{19}\text{F-NMR}$ :  $\delta = -74.1$  (d,  $\text{CF}_3$ ),  $^3J(\text{F-F}) = 11.3 \text{ Hz}$ ;  $\delta = -74.2$  (d,  $\text{CF}_3$ ),  $^3J(\text{F-F}) = 11.7 \text{ Hz}$ ;  $\delta = -145.6$  (m, CF);  $\delta = -158.3$  (q, CF),  $^3J(\text{F-F}) = 11.6 \text{ Hz}$ .  $^1\text{H-NMR}$ : Das Spektrum besteht insgesamt aus 5 Signalgruppen, die jeweils zu sehr komplexen Multipletts aufgespalten sind. Deren Lage ( $\delta = 2.3$ ; 3.5; 4.7; 6.0; 6.8) ist vergleichbar mit den  $^1\text{H}$ -Verschiebungen von 3,3-Difluor-2-selenabicyclo[2.2.1]hept-5-en<sup>[4]</sup>, wobei die Brückenkopfprotonen geringfügig tieffeldverschoben sind. Das integrierte Spektrum ergibt das erwartete Signalverhältnis 4:2:2:2:2. Das Massenspektrum zeigt den  $M^+$ -Peak (25%) sowie Fragmente, die durch Abspaltung von Se,

HSe und HF aus **5** entstehen. Basispeak ist das Fragment  $[\text{C}_5\text{H}_6]^+$ . Die Elementaranalyse ergibt korrekte Werte für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt.

Eingegangen am 16. Mai, ergänzt am 30. Mai 1988  
[FC 143]

- [1] A. Haas, B. Koch, N. Welcman, *Chem. Ztg.* 98 (1974) 511; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 427 (1976) 114.
- [2] A. Darmadi, A. Haas, B. Koch, *Z. Naturforsch. B35* (1980) 526.
- [3] F. Fockenberg, A. Haas, *Z. Naturforsch. B41* (1986) 413.
- [4] J. Grobe, D. Le Van, J. Welzel, *J. Organomet. Chem.* 340 (1988) 153; vgl. dort auch Ref. [11].
- [5] A. Waterfeld, R. Mews, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4997.
- [6] A. Haas, W. Wanzke, *Chem. Ber.* 120 (1987) 429.
- [7] G. Diderich, A. Haas, M. Yazdanbakhsh, *Chem. Ber.* 110 (1977) 916.
- [8] D. Christen, H. Oberhammer, W. Zeil, A. Haas, A. Darmadi, *J. Mol. Struct.* 66 (1980) 203.
- [9] A. Darmadi, A. Haas, H. Willner, H. G. Schnöckel, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 1261.