

Für das Kristallisierungsverfahren eignen sich Polyäthylen-glykole im Molekulargewichtsbereich von 20000-2000, wodurch Kapazitäten von 0.1 mmol/g bis 1 mmol/g Polymer erzielt werden können.

Eingegangen am 14. Februar 1973  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z. 804]

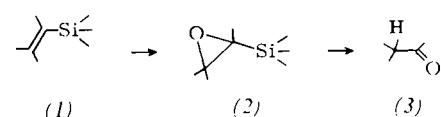
- [1] M. Mutter, H. Hagenmaier u. E. Bayer, Angew. Chem. 83, 883 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 811 (1971).
- [2] E. Bayer u. M. Mutter, Nature 237, 512 (1972).
- [3] Nachr. Chem. Techn. 20, 495 (1972).
- [4] Katalog Polyglykole, Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt.
- [5] H. Tadokoro, Y. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara u. S. Murahashi, Makromol. Chem. 73, 109 (1964).
- [6] R. Springer u. R. Lang, Deut. Apoth.-Ztg. 108, 1605 (1968).
- [7] M. M. Shemyakin, Y. A. Ovchinnikov, A. A. Kirushkin u. I. V. Kozhernikova, Tetrahedron Lett. 1965, 2323.
- [8] K. Vogler, W. Haefely, A. Hürlmann, R. O. Studer, W. Lergier, R. Strässle u. K. H. Bemeis, Ann. N. Y. Acad. Sci. 104, 378 (1963).
- [9] R. O. Studer et al., noch unveröffentlicht.
- [10] E. Bayer u. M. Mutter, Chem. Ber., im Druck.
- [11] H. Hagenmaier u. H. Frank, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 353, 1973 (1972).
- [12] IUPAC Recommendations, Eur. J. Biochem. 1, 375 (1965).

## Bequeme Darstellung von Vinylsilanen und deren Verwendung zur Ketonsynthese<sup>[\*\*]</sup>

Von Bengt-Thomas Gröbel und Dieter Seebach<sup>[†]</sup>

Vinylsilane (1) lassen sich oxidativ über Epoxide (2) in Carbonyl-Derivate (3) überführen<sup>[11]</sup>.

Damit sind alle Verfahren der C-C-Verknüpfung, bei denen Vinylsilane entstehen, potentielle Methoden zum Aufbau von Carbonylverbindungen.



Wir beschreiben hier neue  $\alpha$ -Silyllithium-Reagentien (8) und (9), mit denen durch einfache C-C-Verknüpfung oder durch Peterson-Olefinition Vinylsilane (10)-(12) mit verschiedenen Substitutionsmustern zugänglich sind.

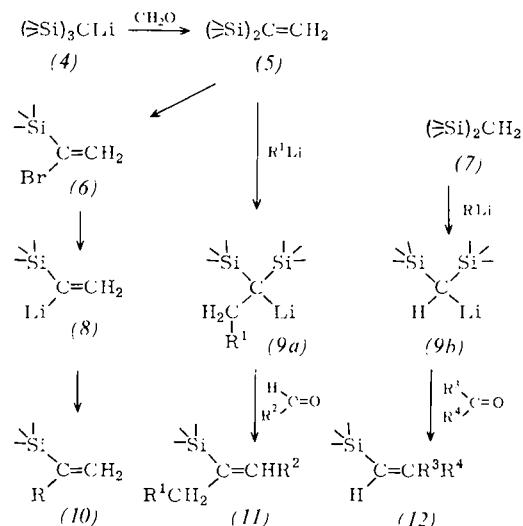


Tabelle 1. Substitutionsmuster, Ausbeuten und einige charakteristische NMR-Daten der Produkte (10), (11) und (12). Bei allen Reaktionen gab man das Elektrophil bei -80 °C zur THF-Lösung des Lithium-Reagens und ließ innerhalb 14 h aufwärmen. Alle Verbindungen zeigen korrekte Elementaranalysen.

Reaktion	Elektrophil	Ausb. [%] [a]	NMR [ $\delta$ ] Silyl	olefin. H	
(8) $\rightarrow$ (10)	R				
n-Pentyljodid	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	83	0.05	5.28, 5.50	
Benzaldehyd	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH(OH)	64	0.08	5.40, 5.68	
Cyclohexanon	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> C(OH)	60	0.12	5.29, 5.56	
Benzophenon	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C(OH)	62	0	5.03, 5.53	
(9a) $\rightarrow$ (11)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>			
Formaldehyd	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	73	0.05	5.28, 5.50
Benzaldehyd	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	62	-0.08, 0.15	6.78, 7.2 [b]
Formaldehyd	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	64	0.08	5.30, 5.44
Formaldehyd	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	71	0.09	5.46, 5.57
Benzaldehyd	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	64	-0.08, 0.15	6.92, 7.18 [b]
Zimtaldehyd	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	60	0.13, 0.25	6.24, 7.25 [b]
(9b) $\rightarrow$ (12)	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>			
Benzaldehyd	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	70 [c]	0.03, 0.17	5.79, 6.37, 6.85, 7.27 [b]
Zimtaldehyd	CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	35	0.15, 0.25	5.6, 6.0, 6.4, 7.0 [b]
Benzophenon	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	65	-0.12	6.19

[a] Bezogen auf destillierte Produkte.

[b] Wie aus den NMR-Spektren ersichtlich, entstehen hier E-Z-isomere Olefine, Verhältnis 1:1.0-1:1.4.

[c]  $\eta_2^{20} = 1.5230$  [L. H. Sommer et al., J. Amer. Chem. Soc. 76, 1613 (1954): 1.5270].

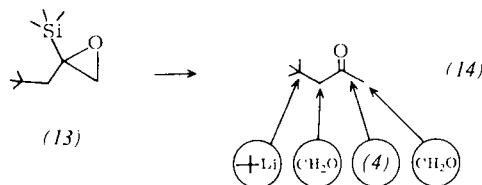
[\*] Dipl.-Chem. B.-Th. Gröbel und Prof. Dr. D. Seebach  
Fachbereich 14 Chemie, Institut für Organische Chemie der Universität  
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[\*\*] Die Arbeit wurde vom Fonds der chemischen Industrie unterstützt;  
B.-Th. G. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.

Zur Herstellung von (8)<sup>[12]</sup> gehen wir von Tris(trimethylsilyl)methylolithium (4)<sup>[13]</sup> aus, das zunächst in einer Peterson-Reaktion<sup>[4]</sup> mit 70 % Ausbeute in das Olefin (5)<sup>[15]</sup> überführt wird. (5) lässt sich in (6) umwandeln<sup>[6]</sup>, das einem Brom-Lithium-Austausch mit tert.-Butyllithium<sup>[7]</sup> unterworfen wird. Die sub-

stituierten Reagentien vom Typ (9a) lassen sich durch Addition<sup>[2a, 8]</sup> von Alkylolithiumverbindungen an (5) in über 90% Ausbeute erzeugen. Lösungen des Reagens (9b)<sup>[3a]</sup> stellen wir durch Metallierung von (7) nach einem verbesserten Verfahren in ebenfalls über 90% Ausbeute dar.

Auf (8) ließen wir Alkyhalogenid, Aldehyd oder Keton einwirken, wobei sich die Produkte (10) in 60–85% Ausbeute bildeten (s. Tabelle 1). Die Reagenzien (9) setzen sich in guten Ausbeuten unter Olefinierung mit nicht enolisierbaren Carbonylverbindungen zu den Vinylsilanen (11) und (12) um (s. Tabelle 1)<sup>[\*\*\*]</sup>.



Als erstes Beispiel für die Herstellung eines Ketons aus einem Vinylsilan sei hier die Epoxidierung von (11), R<sup>1</sup>=tert.-Butyl, R<sup>2</sup>=H, zu (13) und dessen Hydrolyse zum Methyl-neopentylketon (14)<sup>[9]</sup> in einer Gesamtausbeute von 74% erwähnt. Die Herkunft der C-Atome von (14) ist unter der Formel angegeben. Man erkennt daraus ein neuartiges Baukastensystem zur Synthese von Ketonen.

Eingegangen am 29. Oktober 1973 [Z 941]

[\*\*\*] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen haben H. Sakurai et al. (Tetrahedron Lett. 1973, 4193) eine andersartige Erzeugung von (9b) und zwei Beispiele für die Umsetzung mit Ketonen publiziert.

[1] Bisher wurden auf diesem Wege nur Aldehyde synthetisiert: G. Stork u. E. Colrin, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2080 (1971).

[2] (8), Mg statt Li; s. a) A. G. Brook, J. M. Duff u. D. G. Anderson, Can. J. Chem. 48, 561 (1970); (8), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si statt (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si und Mg statt Li; s. b) G. Stork u. B. Ganem, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6152 (1973); (8), (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Si statt (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si; s. [2a] und c) A. G. Brook u. J. M. Duff, Can. J. Chem. 51, 2024 (1973).

[3] a) M. A. Cook, C. Eaborn, A. E. Jukes u. D. R. M. Walton, J. Organometal. Chem. 24, 529 (1970); b) O. W. Steward, J. S. Johnson u. C. Eaborn, ibid. 46, 97 (1972); c) O. W. Steward u. J. S. Johnson, ibid. 55, 209 (1973).

[4] D. J. Peterson, J. Org. Chem. 33, 780 (1968); D. Seebach, M. Kolb u. B.-Th. Gröbel, Chem. Ber. 106, 2277 (1973), und dort zit. Lit.; C. Trindle, J.-T. Hwang u. F. A. Carey, J. Org. Chem. 38, 2664 (1973); F. A. Carey u. O. Hernandez, ibid. 38, 2670 (1973).

[5] Durch Umsetzung mit überschüssigem Paraformaldehyd (5) ist bisher nur in vielstufigen Synthesen zugänglich: A. D. Petrov, V. F. Mironov u. V. G. Glukhovtsev, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1956, 461; Chem. Abstr. 50, 16663i (1956); G. Fritz u. J. Grobe, Z. Anorg. Allg. Chem. 309, 77 (1961). Mit (4) lassen sich auch Pivalaldehyd (80%), Benzaldehyd (71%), Zimtaldehyd (51%) und Butanal (43%) olefinieren.

[6] G. Fritz u. J. Grobe, Z. Anorg. Allg. Chem. 309, 99 (1961).

[7] H. Neumann, Diplomarbeit, Universität Gießen 1973.

[8] Additionen von RLi an Monosilyl-olefine siehe z.B.: L. F. Cason u. H. G. Brooks, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4582 (1952); J. Org. Chem. 19, 1278 (1954); T. H. Chan, E. Chang u. E. Vinokur, Tetrahedron Lett. 1970, 1137.

[9] Dinitrophenylhydrazone Fp = 99.3–100 °C [F. C. Whitmore et al., J. Amer. Chem. Soc. 63, 2035 (1941); Fp = 100 °C].

## Selenoxidtetrafluorid

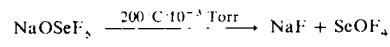
Von Konrad Seppelt<sup>[\*]</sup>

Die Suche nach dem unbekannten Selenoxidtetrafluorid (SeOF<sub>4</sub>) dauert schon ungefähr dreißig Jahre<sup>[1]</sup>. Seit Entdeckung der Pentafluoro-orthoselensäure HOSeF<sub>5</sub><sup>[2]</sup> war zu ver-

[\*] Dr. K. Seppelt  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7

muten, daß SeOF<sub>4</sub> sehr instabil sein könnte. So war SeOF<sub>4</sub> bei der Vakuumpyrolyse des Kalium-Salzes KOSeF<sub>5</sub><sup>[3]</sup> nicht nachweisbar.

Ausgehend von reinem Natrium-pentafluoro-orthoselenat<sup>[4]</sup>, ist nun jedoch die Synthese von SeOF<sub>4</sub> gelungen.



Selenoxidtetrafluorid kann als weißer Festkörper bei –196 °C abgefangen werden. Oberhalb –100 °C bildet sich daraus unter Aufschäumen eine farblose, viskose Flüssigkeit, deren NMR-Spektrum sie als ein Gemisch mehrerer Spezies ausweist.

Das Massenspektrum (75 eV; 130 °C, 10<sup>-5</sup> Torr) von SeOF<sub>4</sub> zeigt die Ionen SeOF<sub>4</sub><sup>+</sup> (m/e = 172, 14%), SeOF<sub>3</sub><sup>+</sup> (153, 100%), SeF<sub>3</sub><sup>+</sup> (137, 53%), SeOF<sub>2</sub><sup>+</sup> (134, 89%), SeF<sub>2</sub><sup>+</sup> (118, 27%), SeOF<sup>+</sup> (115, 97%), SeF<sup>+</sup> (99, 29%), SeO<sup>+</sup> (96, 20%) und Se<sup>+</sup> (80, 35%). Als einzige Verunreinigung wird SeO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (150, 57%) gefunden.

Sehr wahrscheinlich hat SeOF<sub>4</sub> wie sein Schwefelanalogen SOF<sub>4</sub> eine trigonal-bipyramidale Struktur.



Die Fluoratome in unterschiedlichen Positionen können schnell austauschen. Im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum erscheint daher auch nur ein Singulett bei δ = –88.7 ppm (Lösung in CF<sub>3</sub>Cl, –110 °C, CFCl<sub>3</sub> als externer Standard; 56.4 MHz). Bemerkenswert ist, daß SeOF<sub>4</sub> mit SOF<sub>4</sub> (δ = –88.4 ppm<sup>[5]</sup>) die Absorption bei sehr niedriger Feldstärke gemeinsam hat. Das Ausbleiben der <sup>77</sup>Se-Isotopensignale ist ein deutlicher Hinweis auf die Beweglichkeit der Fluoratome. So werden Isotopensignale bei den starren Molekülen SeF<sub>6</sub>, SeO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und SeOF<sub>2</sub><sup>[6]</sup> beobachtet, nicht jedoch bei SeF<sub>4</sub><sup>[7]</sup>.

Im Festkörper-Raman-Spektrum [(-180 °C, cm<sup>-1</sup>) 1013 m, 755 m, 712 st, 608 m, 427 m, 387 s, 234 m] kann die Bande bei 1013 cm<sup>-1</sup> vSeO zugeordnet werden. Diese bisher höchste Frequenz einer Selen-Sauerstoff-Valenzschwingung – zum Vergleich SeOF<sub>2</sub>: 1005 cm<sup>-1</sup><sup>[8]</sup> spricht für eine echte Doppelbindung. Die sichere Zuordnung der übrigen Banden ist ohne Polarisations- sowie IR-Messungen noch nicht möglich.

Aus der Existenz der Verbindungen SeOF<sub>4</sub> und HOSeF<sub>5</sub> geht hervor, daß hier die Selenchemie vielfältiger ist als die Schwefel- oder Tellurchemie; denn dort wurden bisher nur SOF<sub>4</sub> bzw. HOTE<sub>5</sub> gefunden. Diese Vielfalt ist umso überraschender, da gemeinhin gilt, daß Selen(vi)-Verbindungen instabiler sind als ihre Schwefel- und Tellurhomologen.

Schließlich ist Selenoxidtetrafluorid die einzige bekannte Verbindung des sechswertigen Selens mit fünffacher Koordination. Die ungewöhnliche Koordinationszahl erklärt auch die Instabilität von SeOF<sub>4</sub>: die hohe Viskosität der „Zersetzungprodukte“ weist auf eine Polymerisation hin. Der früher vermutete Zerfall<sup>[3]</sup> in SeF<sub>6</sub> und SeO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> ließ sich nicht bestätigen.

Eingegangen am 21. September 1973 [Z 952a]

[1] W. Hückel, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. 1946, 36.  
[2] K. Seppelt, Angew. Chem. 84, 212 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 630 (1972).

[3] K. Seppelt, Chem. Ber. 105, 2431 (1972).

[4] K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

[5] F. B. Dudley, J. N. Shoolery u. G. H. Cady, J. Amer. Chem. Soc. 78, 568 (1956).

[6] T. Birchall, R. J. Gillespie u. S. L. Vekris, Can. J. Chem. 43, 1672 (1965).

[7] E. L. Muetterties u. W. D. Phillips, J. Amer. Chem. Soc. 81, 1084 (1959).

[8] R. Paetzold, Z. Chem. 4, 272 (1964).