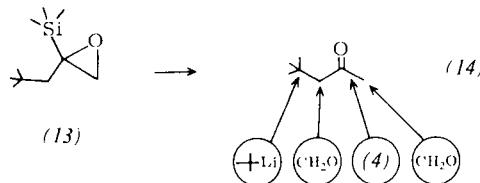


stituierten Reagentien vom Typ (9a) lassen sich durch Addition^{12a, 81} von Alkylolithiumverbindungen an (5) in über 90% Ausbeute erzeugen. Lösungen des Reagens (9b)^{13a} stellen wir durch Metallierung von (7) nach einem verbesserten Verfahren in ebenfalls über 90% Ausbeute dar.

Auf (8) ließen wir Alkyhalogenid, Aldehyd oder Keton einwirken, wobei sich die Produkte (10) in 60–85% Ausbeute bildeten (s. Tabelle 1). Die Reagentien (9) setzen sich in guten Ausbeuten unter Olefinierung mit nicht enolisierbaren Carbonylverbindungen zu den Vinylsilanen (11) und (12) um (s. Tabelle 1)^{13b}.



Als erstes Beispiel für die Herstellung eines Ketons aus einem Vinylsilan sei hier die Epoxidierung von (11), R¹ = tert.-Butyl, R² = H, zu (13) und dessen Hydrolyse zum Methyl-neopentylketon (14)¹⁹¹ 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), (C₂H₅)₃Si statt (CH₃)₃Si und Mg statt Li; s. b) G. Stork u. B. Ganem, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6152 (1973); (8), (C₂H₅)₃Si statt (CH₃)₃Si; 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

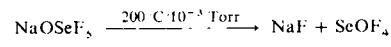
Von Konrad Seppelt^[*]

Die Suche nach dem unbekannten Selenoxidtetrafluorid (SeOF₄) dauert schon ungefähr dreißig Jahre^[1]. Seit Entdeckung der Pentafluoro-orthoselensäure HOSeF₅^[2] war zu ver-

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

muten, daß SeOF₄ sehr instabil sein könnte. So war SeOF₄ bei der Vakuumpyrolyse des Kalium-Salzes KOSeF₅^[3] nicht nachweisbar.

Ausgehend von reinem Natrium-pentafluoro-orthoselenat^[4], ist nun jedoch die Synthese von SeOF₄ 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^{–5} Torr) von SeOF₄ zeigt die Ionen SeOF₄⁺ (m/e = 172, 14%), SeOF₃⁺ (153, 100%), SeF₃⁺ (137, 53%), SeOF₂⁺ (134, 89%), SeF₂⁺ (118, 27%), SeOF⁺ (115, 97%), SeF⁺ (99, 29%), SeO⁺ (96, 20%) und Se⁺ (80, 35%). Als einzige Verunreinigung wird SeO₂F₂ (150, 57%) gefunden.

Sehr wahrscheinlich hat SeOF₄ wie sein Schwefelanalogen SOF₄ eine trigonal-bipyramidale Struktur.



Die Fluoratome in unterschiedlichen Positionen können schnell austauschen. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum erscheint daher auch nur ein Singulett bei δ = –88.7 ppm (Lösung in CF₃Cl, –110 °C, CFCl₃ als externer Standard; 56.4 MHz). Bemerkenswert ist, daß SeOF₄ mit SOF₄ (δ = –88.4 ppm^[5]) die Absorption bei sehr niedriger Feldstärke gemeinsam hat. Das Ausbleiben der ⁷⁷Se-Isotopensignale ist ein deutlicher Hinweis auf die Beweglichkeit der Fluoratome. So werden Isotopensignale bei den starren Molekülen SeF₆, SeO₂F₂ und SeOF₂^[6] beobachtet, nicht jedoch bei SeF₄^[7].

Im Festkörper-Raman-Spektrum [(–180 °C, cm^{–1}) 1013 m, 755 m, 712 st, 608 m, 427 m, 387 s, 234 m] kann die Bande bei 1013 cm^{–1} vSeO zugeordnet werden. Diese bisher höchste Frequenz einer Selen-Sauerstoff-Valenzschwingung – zum Vergleich SeOF₂: 1005 cm^{–1}^[8] 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 SeOF₄ und HOSeF₅ geht hervor, daß hier die Selenchemie vielfältiger ist als die Schwefel- oder Tellurchemie; denn dort wurden bisher nur SOF₄ bzw. H₂OTeF₅ 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 SeOF₄: die hohe Viskosität der „Zersetzungsprodukte“ weist auf eine Polymerisation hin. Der früher vermutete Zerfall^[3] in SeF₆ und SeO₂F₂ 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).