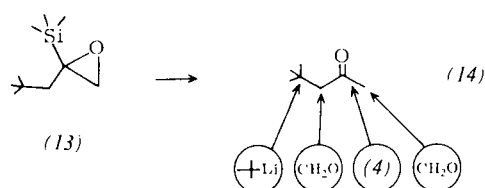


stituierten Reagentien vom Typ (9a) lassen sich durch Addition<sup>[2a, 8]</sup> von Alkylolithiumverbindungen an (5) in über 90% Ausbeute erzeugen. Lösungen des Reagens (9b)<sup>[3a]</sup> stellen wir durch Metallierung von (7) nach einem verbesserten Verfahren in ebenfalls über 90% Ausbeute dar.

Auf (8) ließen wir Alkylhalogenid, 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)<sup>[\*\*\*]</sup>.



Als erstes Beispiel für die Herstellung eines Ketons aus einem Vinylsilan sei hier die Epoxidierung von (11),  $R^1 = \text{tert-Butyl}$ ,  $R^2 = \text{H}$ , 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. Colvin, 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),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}$  statt  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  und Mg statt Li: s. b) G. Stork u. B. Ganem, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6152 (1973); (8),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}$  statt  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ : 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. Glukhortssev, 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. Chung u. E. Vinokur, Tetrahedron Lett. 1970, 1137.

[9] Dinitrophenylhydrazon  $\text{Fp} = 99.3–100^\circ\text{C}$  [F. C. Whitmore et al., J. Amer. Chem. Soc. 63, 2035 (1941);  $\text{Fp} = 100^\circ\text{C}$ ].

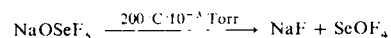
## Selenoxiddetrafluorid

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

Die Suche nach dem unbekannten Selenoxiddetrafluorid ( $\text{SeOF}_4$ ) dauert schon ungefähr dreißig Jahre<sup>[1]</sup>. Seit Entdeckung der Pentafluoro-orthoselensäure  $\text{HOSeF}_5$ <sup>[2]</sup> war zu ver-

muten, daß  $\text{SeOF}_4$  sehr instabil sein könnte. So war  $\text{SeOF}_4$  bei der Vakuumpyrolyse des Kalium-Salzes  $\text{KOSeF}_5$ <sup>[3]</sup> nicht nachweisbar.

Ausgehend von reinem Natrium-pentafluoro-orthoselenat<sup>[4]</sup>, ist nun jedoch die Synthese von  $\text{SeOF}_4$  gelungen.



Selenoxiddetrafluorid kann als weißer Festkörper bei  $-196^\circ\text{C}$  abgefangen werden. Oberhalb  $-100^\circ\text{C}$  bildet sich daraus unter Aufschäumen eine farblose, viskose Flüssigkeit, deren NMR-Spektrum sie als ein Gemisch mehrerer Spezies ausweist.

Das Massenspektrum ( $75^\circ\text{eV}$ ;  $130^\circ\text{C}$ ,  $10^{-5}$  Torr) von  $\text{SeOF}_4$  zeigt die Ionen  $\text{SeOF}_4^+$  ( $m/e=172$ , 14%),  $\text{SeOF}_3^+$  (153, 100%),  $\text{SeF}_3^+$  (137, 53%),  $\text{SeOF}_2^+$  (134, 89%),  $\text{SeF}_2^+$  (118, 27%),  $\text{SeOF}^+$  (115, 97%),  $\text{SeF}^+$  (99, 29%),  $\text{SeO}^+$  (96, 20%) und  $\text{Se}^+$  (80, 35%). Als einzige Verunreinigung wird  $\text{SeO}_2\text{F}_2$  (150, 57%) gefunden.

Sehr wahrscheinlich hat  $\text{SeOF}_4$  wie sein Schwefelanalogon  $\text{SOF}_4$  eine trigonal-bipyramidale Struktur.



Die Fluoratome in unterschiedlichen Positionen können schnell austauschen. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum erscheint daher auch nur ein Singulett bei  $\delta = -88.7$  ppm (Lösung in  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $-110^\circ\text{C}$ ,  $\text{CFC}_3$  als externer Standard; 56.4 MHz). Bemerkenswert ist, daß  $\text{SeOF}_4$  mit  $\text{SOF}_4$  ( $\delta = -88.4$  ppm<sup>[5]</sup>) die Absorption bei sehr niedriger Feldstärke gemeinsam hat. Das Ausbleiben der  $^{77}\text{Se}$ -Isotopensignale ist ein deutlicher Hinweis auf die Beweglichkeit der Fluoratome. So werden Isotopensignale bei den starren Molekülen  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{SeO}_2\text{F}_2$  und  $\text{SeOF}_2$ <sup>[6]</sup> beobachtet, nicht jedoch bei  $\text{SeF}_4$ <sup>[7]</sup>.

Im Festkörper-Raman-Spektrum [ $(-180^\circ\text{C})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ] 1013 m, 755 m, 712 st, 608 m, 427 m, 387 s, 234 m] kann die Bande bei  $1013\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{\text{SeO}}$  zugeordnet werden. Diese bisher höchste Frequenz einer Selen-Sauerstoff-Valenzschwingung – zum Vergleich  $\text{SeOF}_2$ :  $1005\text{ cm}^{-1}$ <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  $\text{SeOF}_4$  und  $\text{HOSeF}_5$  geht hervor, daß hier die Selenchemie vielfältiger ist als die Schwefel- oder Tellurchemie; denn dort wurden bisher nur  $\text{SOF}_4$  bzw.  $\text{HOTeF}_5$  gefunden. Diese Vielfalt ist umso überraschender, da gemeinhin gilt, daß Selen(VI)-Verbindungen instabiler sind als ihre Schwefel- und Tellurhomologen.

Schließlich ist Selenoxiddetrafluorid die einzige bekannte Verbindung des sechswertigen Selen mit fünffacher Koordination. Die ungewöhnliche Koordinationszahl erklärt auch die Instabilität von  $\text{SeOF}_4$ : die hohe Viskosität der „Zersetzungsprodukte“ weist auf eine Polymerisation hin. Der früher vermutete Zerfall<sup>[3]</sup> in  $\text{SeF}_6$  und  $\text{SeO}_2\text{F}_2$  ließ sich nicht bestätigen.

Eingegangen am 21. September 1973 [Z 952a]

[1] W. Hüchel, 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).

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