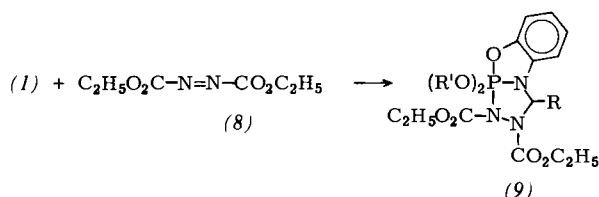
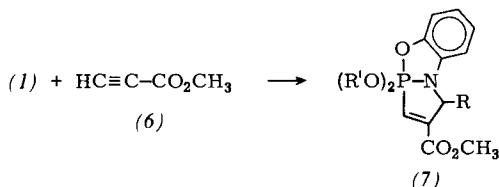
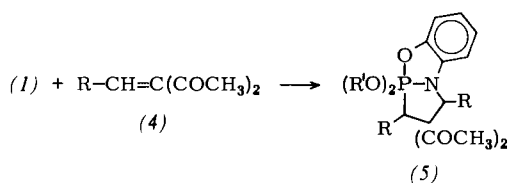
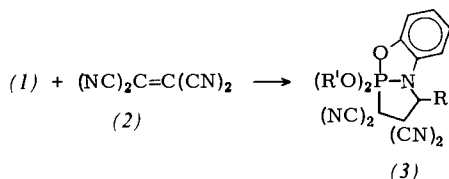
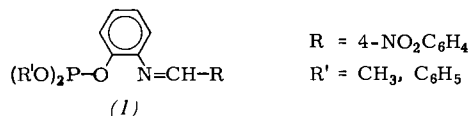
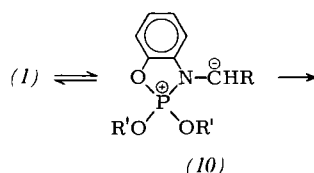


Die 2-(4-Nitrobenzylidenamino)phenyldimethyl- und -di-phenylphosphite (1) setzen sich mit Tetracyanethylen (2) bei 0°C sowie (unter anderem) mit 4-Nitrobenzyliden-acetyl-aceton (4), Propiolsäure-methylester (6) oder Azodicarbon-säure-ethylester (8) bei mehrstündigem Erhitzen in Benzol zu kristallinen 1:1-Addukten um.

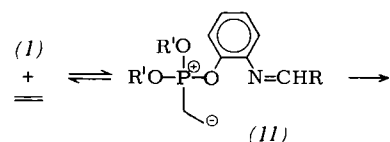


Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen von (3), (5) und (7) findet man bei  $\delta = -35$  bis  $-50$ , die von (9) bei  $\delta = -50$  bis  $-65$  (zu hohem Feld); sie bestätigen die Pentakoordination des Phosphors. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren belegen mit der Diastereotopie der *P*-Methoxygruppen die Addition an den Benzylidenkohlenstoff von (1) und durch die Größe der  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ - und  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungen auch die Additionsrichtung in (5) und (7).

Es läge nahe, die Reaktionen als [3+2]-Cycloadditionen an eine 1,3-dipolare Gleichgewichtsform (10) der Phosphite (1) aufzufassen:



Die bei den Additionen zu (5) und (7) gefundene und soweit erkennbar ausschließlich eingeschlagene Richtung spricht gegen diesen Weg und für ein vorgelagertes bimolekulares Gleichgewicht, in dem der Reaktionspartner elektrophil am Phosphor angreift und so die 1,3-dipolare Zwischenstufe (11) bildet, die dann in einer intramolekularen [3+2]-Cycloaddition weiterreagiert:



Die hier vorgestellten Reaktionen profitieren davon, daß der intramolekulare Ringschluß kinetisch besonders günstig<sup>[3]</sup> und die Pentakoordination des Phosphors in der Brückenkopfposition des *Bicyclooctangerüsts* besonders leicht erreichbar<sup>[4]</sup> ist. Hingegen sind die in beiden Schritten bimolekularen Zweifachadditionen an Phosphite, die zu *monocyclischen*  $\sigma^5$ -Phosphoranen führen, offenbar auf Carbonyl- und Thio-carbonylverbindungen beschränkt<sup>[5]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Zu je 0.1 mol *p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-hydroxyanil und Triethylamin in 100 ml Benzol gibt man 0.1 mol  $(\text{R}'\text{O})_2\text{PCL}$  in 50 ml Benzol. Nach 2 h bei Raumtemperatur wird das Triethylammoniumchlorid abgetrennt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand umkristallisiert. Gelbe Kristalle: (1a),  $\text{R}' = \text{CH}_3$ , Fp = 151 bis 152°C (aus Chloroform), 55 % Ausbeute; (1b),  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$ , Fp = 94 bis 96°C (aus Benzol), 71 % Ausbeute.

Äquivalente Mengen (1a) oder (1b) und des Reaktionspartners (4), (6) oder (8) werden in Benzol 48 h zum Rückfluß erhitzt. Der nach dem Eindampfen verbleibende ölige Rückstand wird durch Säulenchromatographie und/oder Umkristallisieren aus Acetonitril gereinigt. Farblose bis gelbe Kristalle, 30–80 % Ausbeute.

Eingegangen am 1. Juni 1977 [Z 755]

#### CAS-Registry-Nummern:

(1a): 63181-20-4 / (1b): 63181-21-5 / (4): 29197-16-8 / (5a): 63181-22-6 / (5b): 63181-23-7 / (6): 922-67-8 / (7a): 63181-24-8 / (7b): 63181-25-9 / (8): 1972-28-7 / (9a): 63181-27-1 / (9b): 63181-26-0 /  $(\text{R}'\text{O})_2\text{PCL}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ : 3743-07-5 /  $(\text{R}'\text{O})_2\text{PCL}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ : 5382-00-3 / *p*-Nitrobenzaldehyd-*o*-hydroxyanil: 841-14-5.

- [1] 23. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 22. Mitteilung: A. Schmidpeter, M. Junius, J. H. Weinmaier, J. Barrans, Y. Charbonnel, Z. Naturforsch. B32, im Druck.
- [2] A. Schmidpeter, W. Zeiß, Angew. Chem. 83, 398 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 396 (1971).
- [3] W. Oppolzer, Angew. Chem. 89, 10 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 10 (1977).
- [4] A. Schmidpeter, J. H. Weinmaier, Angew. Chem. 87, 517 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 489 (1975).
- [5] F. Ramirez, Synthesis 1974, 90; W. G. Bentrude, W. D. Johnson, W. A. Khan, J. Am. Chem. Soc. 94, 3058 (1972); D. J. Scharf, J. Org. Chem. 41, 28 (1976); E. Gaydou, G. Peiffer, A. Guillemonat, Tetrahedron Lett. 1971, 239.

#### Synthesen von Diselenoacetalen und *O*-(Trimethylsilyl)-monoselenoacetalen

Von Willy Dumont und Alain Krief<sup>[\*]</sup>

Synthesen von Selenoacetalen aus Carbonyl-Verbindungen sind bekannt<sup>[1,2]</sup>, verlangen aber drastische Bedingungen [ein- bis zweistündiges Durchleiten von HCl (Methode A)]. Außerdem erwies sich das HCl-Verfahren zur Herstellung von Phenylselenoacetalen aus Aldehyden als nicht so einfach wie beschrieben<sup>[1]</sup>.

Wir fanden, daß man mit konzentrierter Schwefelsäure (Methode B) selbst aus Aldehyden und Selenophenol reine Seleno-

[\*] Prof. Dr. A. Krief, Dr. W. Dumont  
Département de Chimie, Facultés Universitaires  
61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)

acetale (1) mit 70 bis 80% Ausbeute erhält (siehe Tabelle 1).

Zinkchlorid<sup>[3]</sup> erwies sich dann als ein milderes Reagens (Methode C). Es liefert reine Selenoacetale (1) aus Aldehyden oder Ketonen und Selenol mit ca. 80 % Ausbeute (siehe Tabelle 1).

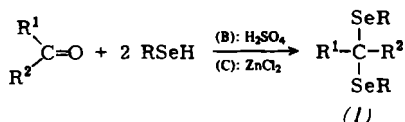
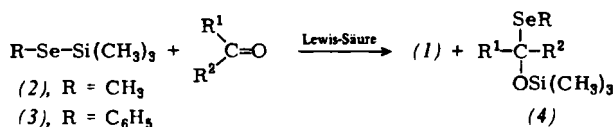


Tabelle 1. Nach Methode B und Methode C synthetisierte Diselenoacetale (1).

R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. [a] [%]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	70 (B), 89 (C)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	75 (B)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	75 (B)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —		75 (B)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	73 (B), 72 (C)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	85 (C)
p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	CH <sub>3</sub>	82 (C)
p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	82 (C)
CH <sub>3</sub>	H	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	75 (C)
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	90 (C)
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	60 (C)
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> (CH <sub>3</sub> )CH	H	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	60 (C)

[a] An reiner Substanz.

Methyl- und Phenyl(trimethylsilyl)selenid [(2)<sup>[4]</sup> bzw. (3)<sup>[5]</sup>] reagieren mit Carbonyl-Verbindungen weder bei 25°C noch beim Erwärmen und weder ohne noch mit Lösungsmittel (CCl<sub>4</sub>, Diethylether, Acetonitril). Gibt man jedoch zu einer Lösung von zwei Äquivalenten (2) oder (3) und einem Äquivalent einer Carbonyl-Verbindung in CCl<sub>4</sub> ein halbes Äquivalent Aluminiumchlorid, so bildet sich das Selenoacetal (1) mit hoher Ausbeute. Interessanterweise entsteht auch das O-(Trimethylsilyl)monoselenoacetal (4), wenn AlCl<sub>3</sub> durch ZnCl<sub>2</sub> oder MgBr<sub>2</sub> ersetzt wird<sup>[6]</sup>.



Die bisher nicht bekannten Verbindungen vom Typ (4) erhält man auch aus Carbonyl-Verbindungen und Selenolen in Gegenwart von Pyridin und Chlor(trimethyl)silan<sup>[7]</sup> (siehe Tabelle 2). Sie können zur Herstellung von (α-Halogenalkyl)seleniden dienen<sup>[8]</sup>.

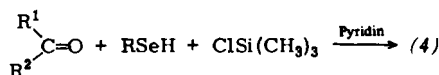


Tabelle 2. Aus Carbonyl-Verbindungen, Selenol und Chlor(trimethyl)silan in Gegenwart von Pyridin synthetisierte Monoselenoacetale (4).

R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Aus. [a] [%]
CH <sub>3</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	72
CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	80
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	70
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	65
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	80
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	50
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	45

[a] An reiner Substanz.

## Arbeitsvorschriften

**1,1-Bis(phenylseleno)heptan nach Methode B:** Zur von Stickstoff durchströmten und durch ein Wasserbad gekühlten Mischung von 30 g (0.19 mol) Selenophenol und 10.8 g (0.094 mol) Heptanal gibt man unter Rühren rasch 6 ml konzentrierte Schwefelsäure. Es setzt eine stark exotherme Reaktion ein, nach deren Abklingen noch 30 min gerührt wird. Man verdünnt mit 100 ml Ether, wäscht mit einer verdünnten Lösung von NaHCO<sub>3</sub>, dann mit Wasser und trocknet über MgSO<sub>4</sub>. Um gleichzeitig gebildetes Diphenylselenid zu entfernen, gibt man die Lösung bei 20°C unter Stickstoff zu einer Suspension von 1.5 g LiAlH<sub>4</sub> in 150 ml Ether, kocht 30 min unter Rückfluß, kühlt auf 0°C ab und versetzt vorsichtig mit einer 50proz. wäßrigen Lösung von KOH, bis sich eben kein Wasserstoff mehr entwickelt. Das Gemisch wird rasch über Kieselgur (Celite) filtriert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Beim Abdampfen des Ethers hinterbleibt reines 1,1-Bis(phenylseleno)heptan mit 73 % Ausbeute.

**1,1-Bis(phenylseleno)heptan nach Methode C:** Zur Lösung von 30 g (0.19 mol) Selenophenol in 30 ml CCl<sub>4</sub>, in der 6.8 g (0.05 mol) wasserfreies Zinkchlorid suspendiert sind, gibt man langsam unter Stickstoff 10.8 g (0.094 mol) Heptanal, rührt 3 h bei 20°C, verdünnt mit 100 ml Ether, wäscht zweimal mit je 50 ml 5proz. wäßriger HCl, dann mit einer wäßrigen NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und schließlich mit Wasser. Man trocknet über MgSO<sub>4</sub>, entfernt die Lösungsmittel im Vakuum, nimmt das rohe Produkt in wasserfreiem Ether auf und behandelt die Lösung wie oben beschrieben mit LiAlH<sub>4</sub>. Reines 1,1-Bis(phenylseleno)heptan fällt mit 72 % Ausbeute an.

**1-Phenylseleno-1-(trimethylsiloxy)heptan:** Zur Lösung von 5.7 g (0.05 mol) wasserfreiem Heptanal und 7 g (0.075 mol) Chlor(trimethyl)silan in 30 ml wasserfreiem Pyridin gibt man bei 20°C unter Stickstoff langsam eine Lösung von 7.8 g (0.05 mol) Selenophenol in 10 ml wasserfreiem Pyridin. Man rührt 12 h bei 20°C, verdünnt mit 100 ml CCl<sub>4</sub>, wäscht dreimal mit 0.1 N NaOH, danach mit Wasser und trocknet über MgSO<sub>4</sub>. 1-Phenylseleno-1-(trimethylsiloxy)heptan wird mit 80 % Ausbeute durch Destillation isoliert (Kp=125 bis 128°C/0.1 Torr).

Eingegangen am 9. Mai 1977 [Z 743a]

## CAS-Registry-Nummern:

Tabelle 1, Verbindungen (1) von oben nach unten: 26822-85-5 / 53198-55-3 / 35446-87-8 / 53198-56-4 / 60221-21-8 / 56814-30-3 / 62991-02-0 / 62991-03-1 / 56051-05-9 / 56051-06-0 / 26822-79-7 / 62991-04-2 / Tabelle 2, Verbindungen (4) von oben nach unten: 62991-05-3 / 62991-06-4 / 62991-07-5 / 62991-08-6 / 62991-09-7 / 62991-10-0 / 62991-11-1 / (2): 34117-08-3 / (3): 33861-17-5 / Acetaldehyd: 75-07-0 / Undecanal: 112-44-7 / 2-Propanon: 67-64-1 / Cyclohexanon: 108-94-1 / Heptanal: 111-71-7 / 2-Butanon: 78-93-3 / Benzolselenol: 645-96-5 / p-Chlorbenzolselenol: 16645-10-6 / Methanselenol: 6486-05-1 / 1-Butanselenol: 16645-08-2 / 2-Octanselenol: 62991-12-2 / Pentanal: 110-62-3 / Butanal: 123-72-8 / Chlor(trimethyl)silan: 75-77-4.

- [1] D. Seebach, N. Peleties, Chem. Ber. 105, 511 (1972). – Unter den in dieser Arbeit beschriebenen Bedingungen erhielten wir aus Selenophenol und Acetaldehyd, Propanal oder Heptanal bei zweistündigem Durchleiten von HCl ein Gemisch aus Selenoacetal, Chlor(phenyl)selenid, einer unbekannten Verbindung und unverändertem Selenophenol, aus dem sich das Selenoacetal dünnstschichtchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, Merck) mit weniger als 40 % Ausbeute isolieren ließ.
- [2] D. Van Ende, W. Dumont, A. Krief, Angew. Chem. 87, 709 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 700 (1975).
- [3] ZnCl<sub>2</sub> scheint während der Reaktion verbraucht zu werden. Es wurde bereits zur Synthese von Thioacetalen verwendet: E. J. Corey, D. Seebach, J. Org. Chem. 40, 231 (1975).
- [4] J. W. Andersen, J. E. Drake, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 1007 (1971).
- [5] N. Ya. Derbach, N. A. Pasmusdeeva, E. S. Levchenko, Zh. Org. Khim. 7 (7), 1543 (1971).
- [6] Die Bildung von (1) und/oder (4) hängt von den Reaktionsbedingungen ab (Strukturen der Ausgangsverbindungen, Menge der Lewis-Säure, Reaktionsdauer). Einzelheiten werden zur Zeit untersucht.

[7] T. H. Chan, B. S. Ong, Tetrahedron Lett. 1976, 319, verwendeten dieses Verfahren zur Synthese der Schwefel-Analoga. Wir danken Professor Chan für die vollständige Arbeitsvorschrift.

[8] A. Krief, unveröffentlicht.

## ( $\alpha$ -Halogenalkyl)selenide und $\alpha$ -(Phenylseleno)alkanid-Anionen

Von Willy Dumont, Mireille Sevrin und Alain Krief<sup>[\*]</sup>

Für die Synthese von ( $\alpha$ -Halogenalkyl)seleniden (2) gibt es keine allgemein anwendbaren Verfahren<sup>[1]</sup>. Wir fanden, daß man diese Verbindungen mit quantitativer Ausbeute erhält, wenn man Vinylselenide (1)<sup>[6]</sup> mit einer gesättigten Lösung von gasförmigem HCl oder HBr in Benzol umsetzt (Methode A, siehe Tabelle 1) oder ein Gemisch aus einem Aldehyd und Selenophenol mit einer gesättigten Lösung von gasförmigem HBr in Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Calciumchlorid behandelt (Methode B, siehe Tabelle 2)<sup>[7]</sup>.

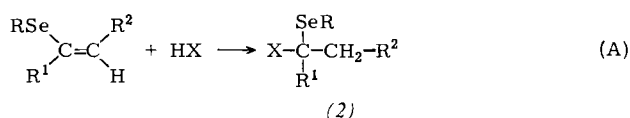


Tabelle 1. Nach Methode A synthetisierte ( $\alpha$ -Halogenalkyl)selenide (2). Die Ausbeute betrug in allen Fällen etwa 95%.

R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Cl
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Br
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Cl
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Br
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Cl
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Br
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Cl
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Br
CH <sub>3</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Cl
CH <sub>3</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	Br
CH <sub>3</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Cl
CH <sub>3</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Br
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Br

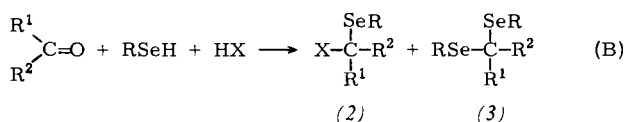


Tabelle 2. Nach Methode B synthetisierte Verbindungen.

R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Ausb. [%] [a]	
				(2)	(3)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Cl	40	23
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Br	93	0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Br	90	0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Cl	40	15
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Br	91	0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	55	20
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	0	40
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	0	45
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	0	45
CH <sub>3</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Cl	45	20
CH <sub>3</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	Br	54	17

[a] Durch NMR-Analyse des rohen Produktgemisches bestimmt.

[\*] Prof. Dr. A. Krief, Dr. W. Dumont, Dipl.-Chem. M. Sevrin  
Département de Chimie, Facultés Universitaires  
61, rue de Bruxelles, B-5000 Namur (Belgien)

$\alpha$ -Bromalkyl(phenyl)selenide (4) reagieren rasch (1 bis 3 min) mit *n*-Butyllithium bei  $-78^\circ\text{C}$  in Tetrahydrofuran<sup>[3]</sup>. Dabei wird bevorzugt die Br-C-Bindung gespalten, und es bilden sich die  $\alpha$ -(Phenylseleno)alkanid-Anionen (5)<sup>[9]</sup>. Rührt man das Reaktionsgemisch längere Zeit bei  $-78^\circ\text{C}$ , so reagieren diese Anionen mit dem in der Lösung enthaltenen 1-Brombutan zu (6). Dabei ist (5) mit R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> = Alkyl reaktionsfähiger [90% Ausbeute an (6) nach 1 h] als (5) mit R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H. Durch Hydrolyse von (5) oder durch Umsetzung mit Halogenalkanen, die reaktionsfähiger sind als 1-Brom-*n*-butan, erhält man verschieden substituierte Selenide.

Interessanterweise reagieren Aldehyde und Ketone sehr viel schneller mit (5) als 1-Brom-*n*-butan. Man erhält die  $\beta$ -(Phenylseleno)- $\alpha$ -alkanole (7) mit hohen Ausbeuten (siehe Tabelle 3). Aus (7) sind Olefine<sup>[10]</sup> und Epoxide<sup>[11]</sup> zugänglich. Vorteile dieser von (4) ausgehenden Synthesen sind die leichte Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials und die Tatsache, daß das Endprodukt nicht durch Butyl(phenyl)selenid verunreinigt ist, das sich bei der Reaktion von Selenoacetalen mit *n*-Butyllithium bildet.

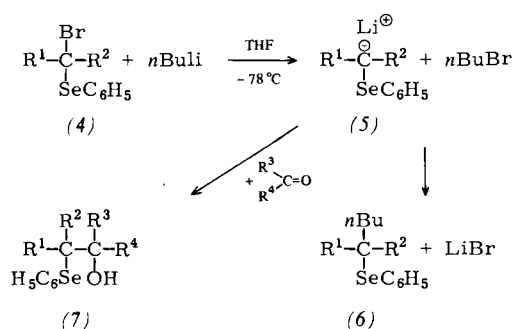


Tabelle 3. Synthetisierte Verbindungen vom Typ (7).

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Ausb. [a]
				[%]
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	H	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	63
CH <sub>3</sub>	H	H	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	69
H	H	H	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	70
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	62
H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	75
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	62

[a] An reiner Substanz.

Andere ( $\alpha$ -Halogenalkyl)selenide, einschließlich der (4) entsprechenden  $\alpha$ -Bromalkyl(methyl)selenide und der ( $\alpha$ -Chloralkyl)selenide, reagieren unter gleichen Bedingungen anders. Erste Ergebnisse zeigen, daß *n*-Butyllithium hier am Selenatom angreift, woraus sich möglicherweise ein neues Verfahren zur Synthese von Carbenen entwickeln läßt.

### Arbeitsvorschriften

**1-Bromethyl(phenyl)selenid nach Methode A:** Zu 10 ml einer gesättigten Lösung von wasserfreiem HBr in Benzol gibt man eine Lösung von 1 mmol Phenyl(vinyl)selenid in 2 ml Benzol und rührt 2 h bei  $20^\circ\text{C}$ . Beim Abdampfen des Benzols im Vakuum hinterbleibt NMR-spektroskopisch reines 1-Bromethyl(phenyl)selenid mit 95% Ausbeute. Mit Ausnahme der Brom- und Chlormethyl(phenyl)selenide zersetzen sich Verbindungen des Typs (2) beim Versuch, sie zu destillieren oder zu chromatographieren. Die Chlor-Verbindungen halten sich bei  $0^\circ\text{C}$  einen Monat, die Brom-Verbindungen, besonders mit R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> = Alkyl, sind noch weniger beständig.

**1-Bromethyl(phenyl)selenid nach Methode B:** Zu 10 ml einer gesättigten Lösung von wasserfreiem HBr, die 1 g CaCl<sub>2</sub> enthält, gibt man die Lösung von 1 mmol Acetaldehyd und 1 mmol