

Tabelle I. Reaktion von Cyclohexan mit Fumarsäuredimethylester **1a** und Zimtsäuremethylester **1b** [a]. **5a** = **6a**.

Nr.	T [°C]	[c-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ] [b]	Umsatz <b>1a</b> [c]	[5a] [c]	[7a] [c]	5a/7a	Umsatz <b>1b</b> [c]	[5b] [c]	[6b] [c]	[7b] [c]	Σ5b, 6b/7b
1 [d]	250	5.76	> 99	71	3.1	22.9	11	4.2	1.3	0.4	13.7
2	360	5.56	> 99	78	5.3	14.7	46	22.7	8.8	8.0	3.9
3	390	5.13	> 99	75.6	6.4	11.8	25 [e]	9.5	3.8	4.7	2.8
4	390	5.13	—	—	—	—	56 [e, f]	18.9	7.7	9.5	2.8
5	400	5.00	> 99	70.1	6.2	11.3	55	20.7	8.3	11.4	2.5
6	400	3.65	> 99	65.5	7.1	9.2	44	14.6	5.9	9.5	2.2
7	400	2.44	97	62.9	7.6	8.3	30	8.2	3.4	6.8	1.7
8	400	0.90	79	40.7	9.1	4.5	10	1.7	0.7	2.3	1.0
9	400	0.40	49	14.1	7.7	1.8	4	0.4	0.2	0.9	0.7

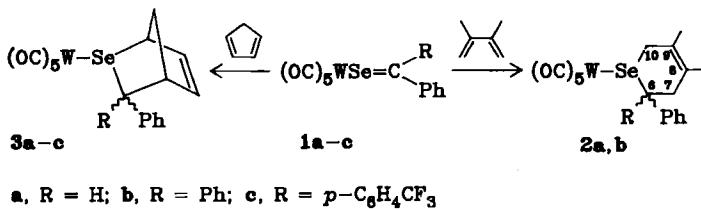
[a] Die Reaktionen wurden mit Ausnahme von Nr. 1 in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor [3,7] in einer Edelstahlkapillare durchgeführt; Reaktionszeit 2–3 min; Molverhältnis Cyclohexan : 1 = 1000 : 1. Die Konzentration an Cyclohexan wurde durch Variation des Drucks eingestellt. Die Additionsprodukte sind unter den Reaktionsbedingungen stabil. **5b** gibt unter den gleichen Bedingungen bei 400°C < 1% Abbau zu **7b**. [b] mol/L. [c] Ausbeuten und Umsatz in Mol-% bezogen auf eingesetztes 1. [d] Reaktion in Duranglas-Ampulle; Reaktionszeit 10 min. Bei Zusatz von Aktivkohle (1 mg/mL Reaktionslösung) als Radikalfänger wurden die Produkte nur in Spuren gebildet. [e] Reaktionszeit 1 min. [f] Zusatz von 10 Mol-% 2,3-Diphenylbutan bezogen auf **1b**.

lierte Kettenübertragung bei Polymerisationen<sup>[1a]</sup> durch diese Reaktion sehr unwahrscheinlich ist. Auch eine thermische pericyclische Hydrierung von Alkenen mit Alkanen<sup>[5]</sup> ist kinetisch unwahrscheinlich.

Eingegangen am 18. Juli,  
veränderte Fassung am 7. Oktober 1985 [Z 1395]

- [1] a) P. Ehrlich, G. A. Mortimer, *Adv. Polym. Sci.* 7 (1970) 386; b) H. F. Kauffmann, H. Harms, O. F. Olaj, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 20 (1982) 2943.
- [2] H. D. Becker in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Hydroxyl Group*, Interscience, London 1971, S. 835.
- [3] J. O. Metzger, *Angew. Chem.* 95 (1983) 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 889; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1256.
- [4] C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 429.
- [5] D. F. Feller, M. W. Schmidt, K. Ruedenberg, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 960.
- [6] A. Heesing, W. Müllers, *Chem. Ber.* 113 (1980) 24.
- [7] P. Köll, J. Metzger, *Angew. Chem.* 90 (1978) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 754.

Bereits bei –30°C reagiert tiefblaues Pentacarbonyl(selenobenzaldehyd)wolfram **1a**<sup>[1]</sup> mit Dimethylbutadien bzw. Cyclopentadien in wenig Pentan oder Dichlormethan innerhalb weniger Sekunden unter [4 + 2]-Cycloaddition zu den gelben Selenacyclohexen- bzw. Selenanorbornen-Komplexen **2a** und **3a**<sup>[3]</sup>. Die entsprechenden Umsetzungen der Selenoketon-Komplexe **1b** und **1c** verlaufen analog, allerdings langsamer<sup>[3]</sup>. Mit zunehmender Elektronendichte in der Se=C-Bindung des metallkoordinierten Dienophils – also in der Reihe **1a**, **1c**, **1b** – nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich ab.



a, R = H; b, R = Ph; c, R = p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>

#### [4 + 2]-Cycloadditionen mit Übergangsmetallkoordinierten Selenoaldehyden und Selenoketonen als Heterodienophile\*\*

Von Helmut Fischer\*, Ulrike Gerbing, Jürgen Riede und Reinhard Benn

Selenobenzaldehyde und Diarylselenoketone sind monomer in freier Form nicht beständig. Sie lassen sich aber in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen aus Fragmenten aufbauen und durch Bindung an das Metall stabilisieren<sup>[1,2]</sup>. Die extrem hohe Reaktivität der freien Selenoaldehyde und -ketone wird dadurch allerdings nur vermindert, so daß sich die Komplexe als bequem handhabbare Synthesebausteine für Selenacyclen verwenden lassen sollten, die auf anderem Weg nur sehr schwer zugänglich sind. Dies läßt sich am Beispiel der Umsetzungen mit 1,3-Dienen demonstrieren.

Die gelben, bei Raumtemperatur stabilen Komplexe **2** und **3** wurden durch Elementaranalysen, IR-, NMR- und Massenspektren gesichert<sup>[4]</sup>; von **2b** wurde zusätzlich eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt (Abb. 1)<sup>[5]</sup>. Das Selenatom ist verzerrt pyramidal koordiniert. Der C<sub>5</sub>Se-Ring ist nicht planar, die C7-C8-C9-C10-Ebene ist zum (OC)<sub>5</sub>W-Fragment hin gebogen und nahezu coplanar mit der Ebene

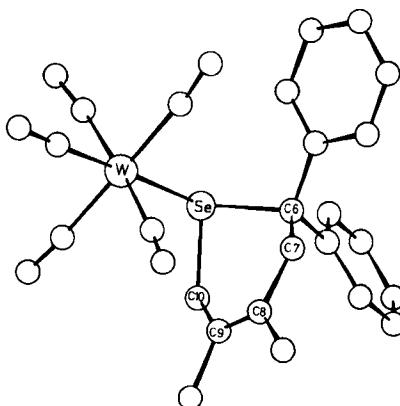


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: W-Se 267.4(1), Se-C6 201.2(10), C6-C7 152.4(13), C7-C8 153.5(14), C8-C9 134.3(17), C9-C10 147.0(14), Se-C10 194.8(9); W-Se-C6 113.6(3), W-Se-C10 107.3(3), C6-Se-C10 91.9(4); Interplanarwinkel zwischen den Ebenen C7-C8-C9-C10 und Se-C6-C7: 134.6°.

[\*] Priv.-Doz. Dr. H. Fischer, U. Gerbing, J. Riede  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Dr. R. Benn  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

der zu Se *cis*-ständigen CO-Gruppen. Der W-Se-Abstand ist in **2b** (267.4(1) pm) länger als in **1a** (263.5(2) und 263.7(2) pm in zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen<sup>[11]</sup>). Aufgrund der  $^3J(\text{H},\text{H})$ -Kopplung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2a** bei  $-80^\circ\text{C}$  ist anzunehmen, daß das Konformer mit der Phenylgruppe in quasiäquatorialer Stellung bevorzugt ist. Bei höheren Temperaturen findet bei **2b** ein Austausch geminaler Protonen statt, wahrscheinlich bedingt durch die pyramidale Inversion des Selen. Bei Raumtemperatur sind die Signale von **3** stark verbreitert, beim Abkühlen auf  $-80^\circ\text{C}$  beobachtet man jedoch bei **3c** weder eine zusätzliche Verbreiterung noch eine Aufspaltung der Resonanzen. Da die Barriere für die pyramidale Inversion am Selen bei  $[(\text{OC})_5\text{W}[\text{Se}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]]$  58.5 kJ mol $^{-1}$  beträgt<sup>[6]</sup>, dürfte **3c** in Lösung nur als ein Konformer vorliegen.

Analog **1a** reagieren auch der Chrom-Komplex,  $[(\text{OC})_5\text{Cr}[\text{Se}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]]$ , und die entsprechenden Thio-benzaldehyd-Komplexe von Chrom und Wolfram,  $[(\text{OC})_5\text{M}[\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]]$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{W}$ )<sup>[7]</sup>, mit Dimethylbutadien und Cyclopentadien. Prinzipiell lassen sich die Heterocyclen durch Oxidation des Zentralmetalls mit  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  vom Metall ablösen, wie sich am Beispiel des Diels-Alder-Produkts aus  $[(\text{OC})_5\text{Cr}[\text{S}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]]$  und Dimethylbutadien zeigen ließ<sup>[8]</sup>. Andere im freien Zustand nicht beständige Moleküle des Typs X=Y sollten sich ebenfalls auf dem Umweg über ihre Metallkomplexe zum Bau von Heterocyclen verwenden lassen.

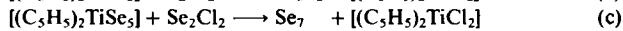
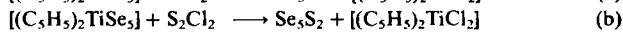
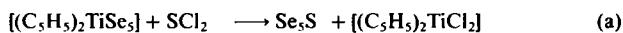
Eingegangen am 1. August,  
veränderte Fassung am 12. Oktober 1985 [Z 1410]

- [1] H. Fischer, S. Zeuner, J. Riede, *Angew. Chem.* **96** (1984) 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 726.
- [2] H. Fischer, S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B* **38** (1983) 1365.
- [3] Arbeitsvorschrift: Lösungen von 0.2 mmol **1** und 2 mL Dimethylbutadien bzw. Cyclopentadien in 2 mL Dichlormethan oder Pentan werden bei  $-30^\circ\text{C}$  (**1a**) oder Raumtemperatur (**1b**, **1c**) wenige Sekunden (**1a**), 5 min (**1c**) oder 10 h (**1b**) gerührt. Die Lösung verfärbt sich dabei von dunkelblau nach rotorange. Nach Entfernen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand bei  $-25^\circ\text{C}$  mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10:1) an Silicagel chromatographiert und die gelbe Zone eluiert. Das Solvens wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 53–85%. Fp = 72°C (**2a**), 145°C (Zers.) (**2b**), 73°C (**3a**), 107°C (**3b**), 86°C (Zers.) (**3c**).
- [4] IR ( $\nu(\text{CO})$ , Hexan): **2a**: 2071 (m), 1979 (w), 1941 (s), 1935 (vs), 1930 (s, sh); **2b**: 2071 (m), 1978 (w), 1940 (vs), 1929 (s); **3a**: 2070 (m), 1977 (w), 1941 (vs), 1933 (m, sh); **3b**: 2071 (m), 1979 (vw), 1946 (s), 1938 (vs), 1929 (m); **3c**: 2071 (m), 1980 (w), 1947 (s), 1939 (vs), 1933 (sh) cm $^{-1}$ .  $^1\text{H}$ -NMR (**2a**, **2b** und **3b** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **3a** und **3c** in CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): **2a** (400 MHz,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta=1.73$  (s, CH, an C8), 1.84 (s, CH<sub>3</sub> an C9), 2.44 und 2.65 (m,  $^2J=17.2$  Hz, H<sub>e</sub> und H<sub>a</sub> an C7), 3.54 und 3.64 (m,  $^2J=14.6$  Hz, H<sub>e</sub> und H<sub>a</sub> an C10), 4.07 (dd,  $^3J=11.7$  und 4.0 Hz, H<sub>a</sub> an C6), 7.3 (m, Ph); **2b** (400 MHz,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta=1.72$  (s, CH, an C8), 1.88 (s, CH<sub>3</sub> an C9), 2.78 und 3.03 (d,  $^2J=15.2$  Hz, H<sub>e</sub> und H<sub>a</sub> an C10), 2.85 und 3.23 (d,  $^2J=18.9$  Hz, H<sub>e</sub> und H<sub>a</sub> an C7), 7.1–7.5 (m, 10 H, Ph); **2b** (400 MHz, 27°C):  $\delta=1.78$  (s, CH, an C8), 1.93 (s, CH<sub>3</sub> an C9), 3.1 (m, 4 H, CH<sub>2</sub> von C7 und C10), 7.1–7.5 (m, 10 H, Ph); **3a** (60 MHz, 27°C):  $\delta=2.24$  (m, *anti*-CH), 2.37 (m, *syn*-CH), 3.42 (m, CH), 4.46 (m, HCSe), 5.04 (m, =CH), 6.55 (m, =CH), 6.65 (m, CPhH), 7.2–7.6 (m, Ph); **3b** (60 MHz, 27°C):  $\delta=2.46$  (s, *anti*-CH), 2.52 (s, *syn*-CH), 3.83 (m, CH), 4.80 (m, HCSe), 5.62 (m, =CH), 6.45 (dd,  $^3J=5.6$  und 2.8 Hz, =CH), 7.2–7.8 (m, 10 H, Ph); **3c** (60 MHz, 27°C):  $\delta=2.67$  (m, CH<sub>3</sub>), 4.28 (m, CH), 5.13 (m, HCSe), 5.83 (m, =CH), 6.67 (m, =CH), 7.4 (m, Ph), 7.7 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).
- [5] **2b**: P<sub>2</sub>/c,  $a=1345.5(3)$ ,  $b=1485.2(3)$ ,  $c=1329.6(3)$  pm,  $\beta=118.84(1)^\circ$ ,  $V=2327 \cdot 10^6$  pm $^3$ ,  $\rho_{\text{ber}}=1.86$  g · cm $^{-3}$ ,  $Z=4$ , 2857 Reflexe ( $I>1.96\sigma(I)$ ),  $R_1=0.035$  (Syntex P2<sub>1</sub>, Mo<sub>Kα</sub>). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51586, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] E. W. Abel, S. K. Bhargava, K. G. Orwell, *Progr. Inorg. Chem.* **32** (1984) 1.
- [7] H. Fischer, S. Zeuner, *Z. Naturforsch. B* **40** (1985) 954.
- [8] Über die Herstellung des resultierenden Heterocyclus, 3,6-Dihydro-4,5-dimethyl-2-phenyl-2*H*-thiopyran, durch Abfangen von thermolytisch erzeugtem Thiobenzaldehyd mit 2,3-Dimethylbutadien wurde kürzlich berichtet: J. E. Baldwin, R. C. G. Lopez, *Tetrahedron* **39** (1983) 1487.

## Selenreiche Chalkogenringe Se<sub>5</sub>S, Se<sub>5</sub>S<sub>2</sub> und Se<sub>7</sub> aus Titanocenpentaselenid\*\*

Von Ralf Steudel\*, Maria Papavassiliou,  
Eva-Maria Strauss und Risto Laitinen

Während die Synthese schwefelhaltiger Homocyclen und Heterocyclen durch Reaktion von Titanocenpentasulfid mit Nichtmetallchloriden ausführlich untersucht wurde, war über analoge Reaktionen von Titanocenpentaselenid<sup>[11]</sup> bisher nichts bekannt. Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften der sechs- bzw. siebengliedrigen Ringmoleküle Se<sub>5</sub>S bzw. Se<sub>5</sub>S<sub>2</sub> und Se<sub>7</sub>, die nach den Gleichungen (a) bis (c) gewonnen werden können.



Se<sub>5</sub>S wurde aus CS<sub>2</sub> in Form tiefroter, glänzender, hexagonaler Nadeln erhalten<sup>[2]</sup>, deren Zusammensetzung<sup>[3]</sup>, Raman-Spektrum<sup>[4a]</sup> und Kristallstruktur<sup>[5]</sup> das Vorliegen von Thiapentaselenacyclohexan beweisen. Die HPLC-Retentionszeit<sup>[6]</sup> liegt erwartungsgemäß zwischen der von Se<sub>4</sub>S<sub>2</sub> und Se<sub>6</sub> (Se<sub>4</sub>S<sub>2</sub>: 2.94, Se<sub>5</sub>S: 3.07, Se<sub>6</sub>: 3.40 min; Totzeit: 1.40 min; Elutionsmittel: Methanol).

Kristallines Se<sub>5</sub>S ist bei 20°C tagelang beständig; beim Erhitzen wird bei 100°C eine Änderung der Kristallform beobachtet, die sich im DSC-Diagramm<sup>[7]</sup> durch einen Peak (endotherm, Maximum bei 105°C), gefolgt von einem Peak (exotherm, 110°C) zeigt. Weitere Peaks bei 160°C (endotherm) und 165°C (exotherm) deuten auf Schmelzen und Polymerisation. – In CS<sub>2</sub> zersetzt sich Se<sub>5</sub>S bei 20°C in 5 h weitgehend zu den Heterocyclen Se<sub>7</sub>S, Se<sub>6</sub>S und Se<sub>5</sub>S<sub>3</sub>, die durch ihre HPLC-Retentionszeiten<sup>[6]</sup> identifiziert wurden. Bei längerem Rühren der Lösung entstehen auch Se<sub>8</sub> und Se<sub>6</sub>S<sub>2</sub>.

Die Kristall- und Molekülstruktur von Se<sub>5</sub>S entspricht vollständig der von S<sub>6</sub><sup>[8]</sup> und Se<sub>6</sub><sup>[9]</sup>, die beide sesselförmige Ringe bilden. Die Atomlagen sind statistisch mit S und Se besetzt. Im Raman-Spektrum macht sich die Symmetriener niedrigung von D<sub>3d</sub> für S<sub>6</sub> und Se<sub>6</sub> auf C<sub>s</sub> für Se<sub>5</sub>S durch Aufhebung aller Entartungen und des Alternativverbots bemerkbar. Beobachtetes<sup>[4a]</sup> und berechnetes<sup>[10a]</sup> Schwingungsspektrum stimmen gut überein.

Siebengliedrige Chalkogenringe beanspruchen wegen ihrer ungewöhnlichen Strukturen<sup>[11]</sup> und der daraus folgenden hohen Reaktivität<sup>[12]</sup> besonderes Interesse. Daher haben wir Se<sub>5</sub>S<sub>2</sub> und Se<sub>7</sub> [Gleichung (b) bzw. (c)] synthetisiert.

Se<sub>5</sub>S<sub>2</sub> kristallisiert aus CS<sub>2</sub> bei  $-50^\circ\text{C}$  in dunkelroten Stäbchen, die im Gegensatz zu S<sub>7</sub><sup>[12]</sup> und Se<sub>2</sub>S<sub>5</sub><sup>[13]</sup> bei 20°C monatelang beständig sind<sup>[14]</sup>. Se<sub>5</sub>S<sub>2</sub> zerstellt sich bei 90–100°C offenbar unter Polymerisation (Farbänderung von rot nach silber), und erst bei 146°C schmilzt die Substanz. Eine DSC-Untersuchung zeigte eine endotherme Umwandlung bei 70–85°C, gefolgt von einer exothermen Reaktion (Polymerisation) bei 85–95°C, sowie einen Schmelzpeak bei 135–150°C (Heizgeschwindigkeit 5°C · min $^{-1}$ )<sup>[7]</sup>.

[\*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. M. Papavassiliou, Dipl.-Chem. E.-M. Strauss, Dr. R. Laitinen  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[\*\*] Schwefelverbindungen, 95. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der TU Berlin (MIT-Sondermittel) gefördert. – 94. Mitteilung: [10a].