

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

Nr.	T [°C]	[c-C ₆ H ₁₂] [b]	Umsatz 1a [c]	[5a] [c]	[7a] [c]	5a/7a	Umsatz 1b [c]	[5b] [c]	[6b] [c]	[7b] [c]	Σ 5b, 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^[1a] durch diese Reaktion sehr unwahrscheinlich ist. Auch eine thermische pericyclische Hydrierung von Alkenen mit Alkanen^[5] 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.

[4 + 2]-Cycloadditionen mit übergangsmetallkoordinierten Selenoaldehyden und Selenoketonen als Heterodienophile**

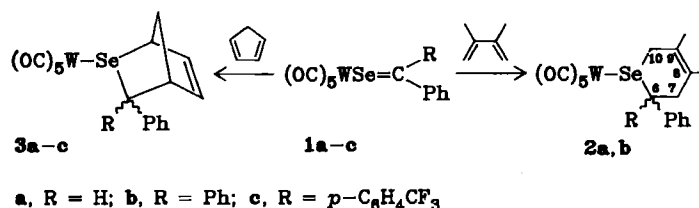
Von Helmut Fischer*, Ulrike Gerbing, Jürgen Riede und
Reinhard Benn

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^[1,2]. Die extrem hohe Reaktivität der freien Selenoaldehyde und -ketone wird dadurch allerdings nur vermindert, so daß sich die Komplexe als bequem handhabbare Synthesebausteine für Selenacyklen verwenden lassen sollten, die auf anderem Weg nur sehr schwer zugänglich sind. Dies läßt sich am Beispiel der Umsetzungen mit 1,3-Dienen demonstrieren.

[*] 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.

Bereits bei –30°C reagiert tiefblaues Pentacarbonyl(selenobenzaldehyd)wolfram **1a**^[1] 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**^[3]. Die entsprechenden Umsetzungen der Selenoketon-Komplexe **1b** und **1c** verlaufen analog, allerdings langsamer^[3]. Mit zunehmender Elektronendichte in der Se=C-Bindung des metallkoordinierten Dienophils – also in der Reihe **1a**, **1c**, **1b** – nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich ab.



Die gelben, bei Raumtemperatur stabilen Komplexe **2** und **3** wurden durch Elementaranalysen, IR-, NMR- und Massenspektren gesichert^[4]; von **2b** wurde zusätzlich eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt (Abb. 1)^[5]. Das Selenatom ist verzerrt pyramidal koordiniert. Der C₅Se-Ring ist nicht planar, die C7-C8-C9-C10-Ebene ist zum (OC)₅W-Fragment hin gebogen und nahezu coplanar mit der Ebene

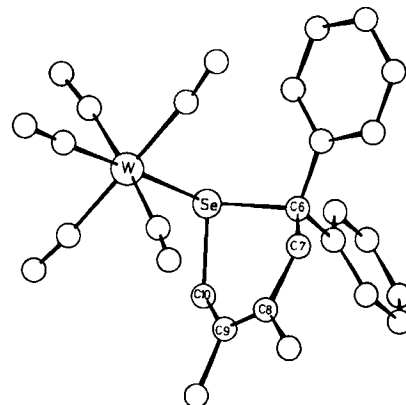


Abb. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: W-Se 267.4(1), Se-C6 201.2(10), C6-C7 152.4(13), C7-C8 153.5(14), C8-C9 134.3(17), C9-C10 147.0(14), Se-C10 194.8(9); W-Se-C6 113.6(3), W-Se-C10 107.3(3), C6-Se-C10 91.9(4); Interplanarwinkel zwischen den Ebenen C7-C8-C9-C10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

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^[1]). Aufgrund der ³J(H,H)-Kopplung im ¹H-NMR-Spektrum von **2a** bei –80°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°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 [(OC)₅W{Se(CH₂SiMe₃)₂}] 58.5 kJ mol^{–1} beträgt^[6], dürfte **3c** in Lösung nur als ein Konformer vorliegen.

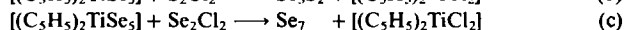
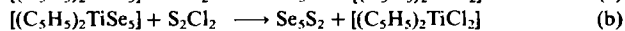
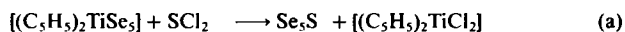
Analog **1a** reagieren auch der Chrom-Komplex, [(OC)₅Cr{Se=C(H)Ph}], und die entsprechenden Thio-benzaldehyd-Komplexe von Chrom und Wolfram, [(OC)₅M{S=C(H)Ph}] (M = Cr, W)^[7], mit Dimethylbutadien und Cyclopentadien. Prinzipiell lassen sich die Heterocyclen durch Oxidation des Zentralmetalls mit (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ vom Metall ablösen, wie sich am Beispiel des Diels-Alder-Produkts aus [(OC)₅Cr{S=C(H)Ph}] und Dimethylbutadien zeigen ließ^[8]. 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]

Selenreiche Chalkogenringe Se₅S, Se₅S₂ und Se₇ 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^[1] bisher nichts bekannt. Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften der sechs- bzw. siebengliedrigen Ringmoleküle Se₅S bzw. Se₅S₂ und Se₇, die nach den Gleichungen (a) bis (c) gewonnen werden können.



Se₅S wurde aus CS₂ in Form tiefroter, glänzender, hexagonaler Nadeln erhalten^[2], deren Zusammensetzung^[3], Raman-Spektrum^[4a] und Kristallstruktur^[5] das Vorliegen von Thiapentaseleacyclohexan beweisen. Die HPLC-Retentionszeit^[6] liegt erwartungsgemäß zwischen der von Se₄S₂ und Se₆ (Se₄S₂: 2.94, Se₅S: 3.07, Se₆: 3.40 min; Totzeit: 1.40 min; Elutionsmittel: Methanol).

Kristallines Se₅S ist bei 20°C tagelang beständig; beim Erhitzen wird bei 100°C eine Änderung der Kristallform beobachtet, die sich im DSC-Diagramm^[7] 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 CS₂ zersetzt sich Se₅S bei 20°C in 5 h weitgehend zu den Heterocyclen Se₇S, Se₆S und Se₅S₃, die durch ihre HPLC-Retentionszeiten^[6] identifiziert wurden. Bei längerem Rühren der Lösung entstehen auch Se₈ und Se₅S₂.

Die Kristall- und Molekülstruktur von Se₅S entspricht vollständig der von S₆^[8] und Se₆^[9], die beide sesselförmige Ringe bilden. Die Atomlagen sind statistisch mit S und Se besetzt. Im Raman-Spektrum macht sich die Symmetrieein-niedrigung von D_{3d} für S₆ und Se₆ auf C_s für Se₅S durch Aufhebung aller Entartungen und des Alternativverbots bemerkbar. Beobachtetes^[4a] und berechnetes^[10a] Schwingungsspektrum stimmen gut überein.

Siebengliedrige Chalkogenringe beanspruchen wegen ihrer ungewöhnlichen Strukturen^[11] und der daraus folgenden hohen Reaktivität^[12] besonderes Interesse. Daher haben wir Se₅S₂ und Se₇ [Gleichung (b) bzw. (c)] synthetisiert.

Se₅S₂ kristallisiert aus CS₂ bei –50°C in dunkelroten Stäbchen, die im Gegensatz zu S₇^[12] und Se₂S₅^[13] bei 20°C monatelang beständig sind^[14]. Se₅S₂ zersetzt 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})^[7].

[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°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°C mit Pentan/CH₂Cl₂ (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 (ν(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}. – ¹H-NMR (**2a**, **2b** und **3b** in CD₂Cl₂, **3a** und **3c** in CD₃COCD₃): **2a** (400 MHz, –80°C): δ = 1.73 (s, CH₃ an C8), 1.84 (s, CH₃ an C9), 2.44 und 2.65 (m, ²J = 17.2 Hz, H_c und H_a an C7), 3.54 und 3.64 (m, ²J = 14.6 Hz, H_a und H_c an C10), 4.07 (dd, ³J = 11.7 und 4.0 Hz, H_a an C6), 7.3 (m, Ph); **2b** (400 MHz, –80°C): δ = 1.72 (s, CH₃ an C8), 1.88 (s, CH₃ an C9), 2.78 und 3.03 (d, ²J = 15.2 Hz, H_a und H_c an C10), 2.85 und 3.23 (d, ²J = 18.9 Hz, H_a und H_c an C7), 7.1–7.5 (m, 10 H, Ph); **2b** (400 MHz, 27°C): δ = 1.78 (s, CH₃ an C8), 1.93 (s, CH₃ an C9), 3.1 (m, 4 H, CH₂ von C7 und C10), 7.1–7.5 (m, 10 H, Ph); **3a** (60 MHz, 27°C): δ = 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): δ = 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): δ = 2.67 (m, CH₃), 4.28 (m, CH), 5.13 (m, HCSe), 5.83 (m, =CH), 6.67 (m, =CH), 7.4 (m, Ph), 7.7 (m, C₆H₄).

[5] **2b**: P₂/c, a = 1345.5(3), b = 1485.2(3), c = 1329.6(3) pm, β = 118.84(1)°, V = 2327·10³ pm³, ρ_{ber} = 1.86 g·cm^{–3}, Z = 4, 2857 Reflexe (I > 1.96σ(I)), R₁ = 0.035 (Syntex P2₁, MoKα). 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-2H-thiopyran, durch Abfangen von thermolytisch erzeugtem Thio-benzaldehyd mit 2,3-Dimethylbutadien wurde kürzlich berichtet: J. E. Baldwin, R. C. G. Lopez, *Tetrahedron* 39 (1983) 1487.

[*] 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].