

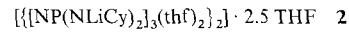
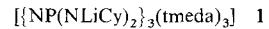
- [10] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1990, S. 289.
- [11] Die AM1-Berechnungen wurden mit dem Programm VAMP 5.01 durchgeführt [12]. Von **4** wurde das Analogon berechnet, bei dem die *n*-Butyl- durch Methylgruppen ersetzt sind. Die angeregten Zustände wurden auf der jeweiligen Grundzustandsgeometrie mit PECI = 10 berechnet [13]. Die Berechnungen der UV-Übergänge und der Hyperpolarisierbarkeiten wurden mit der SCRF-Näherung zur Simulation der Lösungsmittelleinflüsse durchgeführt [14]. Die Hyperpolarisierbarkeit β_{μ} wurde mit der SOS-Methode bei 0 und bei 1.16 eV Anregungsenergie (1064 nm) berechnet [13]. β_{μ} ist die Projektion des β -Tensors auf den Dipolmomentvektor. Um die berechneten β_{μ} -Werte mit den experimentell ermittelten zu vergleichen, müssen sie durch drei geteilt werden, da sich die SOS-Näherung auf ein β bezieht, das auf einem störungstheoretischen Ansatz basiert, während das β der experimentellen Referenzverbindung anders definiert ist [8,15].
- [12] VAMP, Version 5.01, G. Rauhut, A. Alex, J. Chandrasekhar, T. Steinke, T. Clark, Erlangen, 1993.
- [13] T. Clark, J. Chandrasekhar, *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 435.
- [14] G. Rauhut, T. Clark, T. Steinke, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9174.
- [15] A. Willetts, J. E. Rice, D. M. Burland, D. P. Shelton, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7590.
- [16] Während Grundzustandsdipolmomente von der AM1-Methode für gewöhnlich sehr gut beschrieben werden, gibt es keine Daten über die Zuverlässigkeit von Dipolmomenten angeregter Zustände, die mit der PECI-Methode berechnet wurden; siehe J. P. Stewart in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH, Weinheim, 1991, S. 45; N. Matsuzawa, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6232; J. O. Morley, *ibid.* **1994**, *98*, 13182.
- [17] a) A. E. Stieglman, E. Graham, K. J. Perry, L. R. Khundkar, L.-T. Cheng, J. W. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7658; b) N. G. Bakhshiev, M. I. Knyazhanskii, V. I. Minkin, O. A. Osipov, G. V. Saidov, *Russ. Chem. Rev.* **1969**, *38*, 740.
- [18] Obwohl β -Werte aus HRS-Experimenten gemittelte isotrope Werte sind, können sie mit den β_{μ} -Werten dipolarer Moleküle verglichen werden, bei denen die größte β -Komponente parallel zur CT-Richtung liegt; siehe G. J. T. Heesink, A. G. T. Ruiter, N. F. van Hulst, B. Bölinger, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 999; E. Hendrickx, C. Clays, A. Persoons, C. Dehu, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3547.
- [19] Eine Beschreibung des experimentellen Aufbaus und der Datenauswertung, die in dieser Studie verwendet wurden, findet sich in S. Stadler, F. Feiner, C. Bräuchle, S. Brandl, R. Gompper, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 292. Für allgemeine Einführungen in die HRS-Messung siehe K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2980; *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, 3285; K. Clays, A. Persoons, L. De Maeyer, *Adv. Chem. Phys.* **1994**, *85*, 455. Die Zwitterionen wurden vor den HRS-Messungen auf die Abwesenheit von Fluoreszenz untersucht. Zusätzlich wurde die spektrale Reinheit des HRS-Signals mit einem Satz schmalbandiger Interferenzfilter mit unterschiedlichen Durchlaßwellenlängen (500, 532 und 570 nm) untersucht. Nur bei der Wellenlänge der Frequenzverdopplung (532 nm) konnte ein Signal detektiert werden. Daher können wir breitbandige Beiträge wie Zweiphotonen- oder Dreiphotonen-induzierte Fluoreszenz ausschließen. Bei **3** fanden wir eine ungewöhnlich große bathochrome Verschiebung von $\lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{abs}}$ bei höheren Teilchenzahltdichten ($15.71 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Bei **4** beobachteten wir eine positive Abweichung vom linearen Zusammenhang zwischen SHG-Signal und Teilchenzahltdichte oberhalb ca. $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (diese Daten wurden bei der Auswertung von β weggelassen). Beides könnte auf Aggregation bei diesen sehr hohen Konzentrationen hinweisen. Es ist nicht bekannt, in welchem Ausmaß eine mögliche Aggregation das HRS-Signal, z. B. durch korrelierte Streuung, beeinflussen könnte.

Hexolithiertes Hexakis(cyclohexylamino)-cyclotriphosphazan; ein $(\text{Li}^+)_2$ -Käfig mit gefalteten $[\text{NP}(\text{NCy})_2]_3^{6-}$ -Ionen**

Alexander Steiner* und Dominic S. Wright

Hochgeladene anionische Systeme sind in der anorganischen Festkörperchemie weit verbreitet. Die große Klasse der Silicate z.B. zeichnet sich durch die Mannigfaltigkeit anionischer Wirtsgitter von mononucleären $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Einheiten bis polymeren Netzwerken aus^[1]. Über isoelektronische Lithiumphosphornitride wurde erst kürzlich berichtet^[2]. Weitere Beispiele sind anionische Hauptgruppenelementcluster in Zintl-Phasen^[3]. Hochgeladene Anionen in molekularen Spezies wurden dagegen kaum untersucht. Über Koordinationsverbindungen, die dreifach oder höher geladene Anionen enthalten, ist weit weniger bekannt^[4, 5] als über dimetalllierte organische Verbindungen. Ein strukturell charakterisiertes Beispiel ist tetralithiertes Di-benzyl(methyl)phosphan, das im festen Zustand als TMEDA-solvatisiertes (TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin) Dimer vorliegt^[5]. Als abschirmende Liganden in Metallkomplexen werden häufig bis zu dreifach negativ geladene Organostickstoff-Anionen verwendet^[6]. Metallkomplexe höher geladener Organostickstoff-Anionen sind jedoch nach unserer Kenntnis bisher strukturell nicht charakterisiert worden.

Viele metallorganische Phosphazenverbindungen^[7] und Metallocphazene^[8] wurden dank der großen Stabilität des P-N-Gerüsts mit dem partiell delokalisierten π -Elektronensystem synthetisiert^[9]. Als Ausgangsverbindung für ein hochgeladenes Organostickstoff-Ligandsystem wählten wir Hexakis(cyclohexylamino)cyclotriphosphazan $[\text{NP}(\text{NCy})_2]_3$ (Cy = Cyclohexyl), das über sechs deprotonierbare NH-Funktionen verfügt. Die Deprotonierung von $[\text{NP}(\text{NCy})_2]_3$ mit *nBuLi* (molares Verhältnis 1:6) in Gegenwart von TMEDA in Toluol führt zu **1**. Für eine Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle lassen sich durch Kristallisation von **1** aus THF/Hexan erhalten (siehe auch *Experimentelles*); die Kristalle haben die Zusammensetzung **2**.



Die Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse^[10] von **2** ergab eine zentrosymmetrische dimere Käfigstruktur, in der zwölf Li-Kationen von zwei sesselförmigen $[\text{NP}(\text{NCy})_2]_3^{6-}$ -Anionen und vier thf-Donormolekülen komplexiert werden (Abb. 1). Das zentrale Gerüst des Moleküls aus Ring-N, äquatorial angeordneten NCy-Gruppen der $[\text{NP}(\text{NCy})_2]_3^{6-}$ -Anionen und den sechs Li-Zentren ist annähernd D_{3d} -symmetrisch. Jedes Metallzentrum wird über ein N(Ring)-P-N(äq)-Chelat-System [N(Ring)-Li 1.971(8)–2.054(8), N(äq)-Li 1.979(8)–2.067(8) Å] eines Anions zweizählig und über eine weitere N(äq)-Funktion [N(äq)-Li 1.973(8)–2.070(9) Å] des anderen Anions koordiniert. Die übrigen Li-Kationen befinden sich auf den jeweils gegenüberliegenden Seiten der P_3N_3 -Flächen der

* Dr. A. Steiner, Dr. D. S. Wright
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
Telefax: Int. +12 23/3 36-3 62

** Diese Arbeit wurde von der Europäischen Gemeinschaft (Stipendium für A. S.), dem Engineering and Physical Sciences Research Council (D. S. W.), der Royal Society (D. S. W.) und der Nuffield Foundation (D. S. W.) gefördert. – Cy = Cyclohexyl.

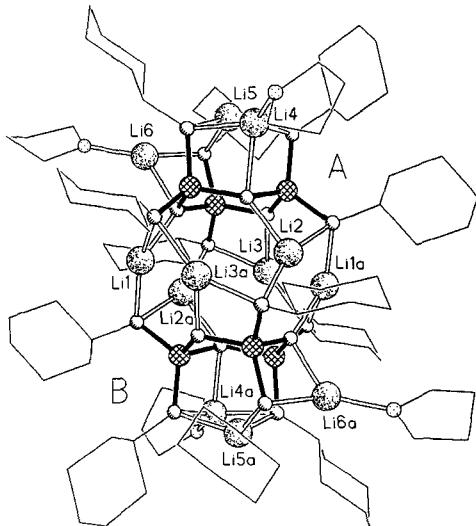


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Die Wasserstoffatome wurden übersichtshalber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] (gemittelt): P-N(Ring) 1.66, P-N(äq) 1.63, P-N(ax) 1.64, Li(1,2,3)-N(RingA) 2.01, Li(1,2,3)-N(äqA) 2.02, Li(1,2,3)-N(äqB) 2.01, Li(4)-N(ax) 2.04, Li(4)-N(Ring) 2.12, Li(4)-O(thf) 1.94, Li(5)-N(ax) 2.05, Li(6)-N(Ring) 2.04, Li(6)-N(ax) 1.96, Li(6)-O(thf) 1.90; N(Ring)-P-N(Ring) 110, N(äq)-P-N(ax) 118, N(Ring)-P-N(äq) 106, N(Ring)-P-N(ax) 108, P-N(Ring)-P 120.

Hexaanionen. Li5 wird dreizählig von allen drei axialen NCy-Gruppen [N(ax)-Li5 2.028(8)–2.076(8) \AA] und Li6 dreifach über ein N(ax)-P-N(Ring)-Chelatsystem [N(ax)-Li6 1.957(8), N(Ring)-Li6 2.038(8) \AA] und ein thf-Donormolekül [O2-Li6 1.904(8) \AA] koordiniert. Li4 ist das einzige vierfach koordinierte Metallzentrum in **2**, umgeben von zwei axialen Stickstoffzentren [N(ax)-Li4 2.027(8)–2.044(9) \AA], einem Ringstickstoffzentrum [N(Ring)-Li4 2.124(8) \AA] und einem weiteren thf-Molekül [O1-Li4 1.936(8) \AA]. Alle N-Li-Abstände in **2** liegen im Bereich entsprechender Abstände in lithiierten Phosphazenen^[11].

Zusätzlich zur elektrostatischen Stabilisierung jedes Hexaanions in **2** durch Enge-Ionenpaar-Wechselwirkung mit jeweils neun Li-Gegenionen besteht die Möglichkeit einer Delokalisierung der negativen Ladung von den Substituentenstickstoff- auf die Ringstickstoffzentren. Der zentrale Phosphazenkern erfährt eine merkliche Verzerrung aus der Planarität in eine Sesselkonformation, und alle P-N-Abstände im gesamten Anion sind etwa gleich lang [P-N(Ring) 1.651(3)–1.674(3), P-N(äq) 1.624(4)–1.637(4), P-N(ax) 1.638(3)–1.652(3) \AA]. Demgegenüber sind die Cyclotriphosphazengerüste in neutralen hexaaminosubstituierten Derivaten planar oder nur leicht sessel-förmig, und ihre P-N(Ring)-Abstände sind 0.06 \AA kürzer als ihre terminalen P-N-Abstände^[12]. Während die terminalen N-P-N-Winkel in neutralen Verbindungen bedeutend spitzer sind als ihre Ring-N-P-N-Winkel, sind die N(äq)-P-N(ax)-Winkel [116.9(2)–119.7(2) $^\circ$] in **2** signifikant weiter als die Ring-N-P-N-Winkel [108.2(2)–111.1(2) $^\circ$].

Im IR-Spektrum von **1** zeigt die Phosphazen-P=N=P-Streckschwingung (1016 cm^{-1}) eine starke Rotverschiebung gegenüber neutralen Hexaaminocyclotriphosphazenen (typische Streckschwingungsfrequenzen 1170 – 1195 cm^{-1})^[8]. Diese Verschiebung ist größer als die in Lithiumkomplexen mit neutralen N-Phosphazenliganden^[13] und zeigt eine Schwächung der P-N(Ring)-Bindungen in **1** an, während die terminalen P-N-Bindungen aufgrund des Elektronenüberschusses verstärkt werden. Der Wechsel in der Ladungsverteilung, hervorgerufen durch die Lithiierung, wird außerdem durch die Hochfeld-

verschiebung der ^{31}P -NMR-Resonanz von **1** angedeutet ($\delta = -55.0$ in **1**; $-50 < \delta < +50$ in cyclischen Phosphazenen und Metallophosphazenen relativ zu 85proz. H_3PO_4)^[8, 9].

Das hexolithiierte Hexaaminophosphazen **2** ist ein molekulares Analogon der Lithiumphosphornitride, die als polymere Ionengitterverbindungen vorliegen^[2]. Die gute Löslichkeit von **2** in aprotischen Lösungsmitteln verspricht eine umfangreiche Chemie dieses hochgeladenen Anions in Lösung. Transmetallierungsreaktionen von **2** mit Hauptgruppen- und Übergangsmetallhalogeniden ergaben erste vielversprechende Resultate und lassen eine Reihe interessanter mehrkerniger Metallkomplexe erwarten.

Experimentelles

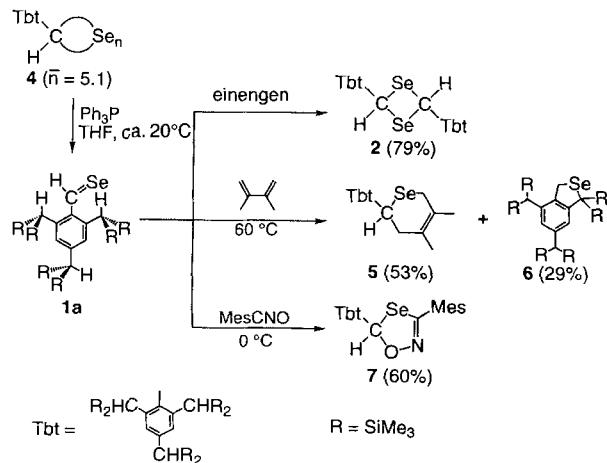
Alle Experimente wurden in trockener Argonatmosphäre unter Verwendung von Schlenk-Techniken und einer Trockenbox durchgeführt. Lösungsmittel wurden über Na/Benzophenon getrocknet und vor Gebrauch destilliert. $[\text{NP}(\text{NCy})_3]$ wurde nach Literaturvorschrift dargestellt [14]. **1**: 9 mL einer 1.5 M Lösung von $n\text{BuLi}$ (13.5 mmol) in Hexan werden bei 0°C innerhalb von 15 min zu einer Lösung von 1.4 g (1.93 mmol) $[\text{NP}(\text{NCy})_3]$ und 1.5 mL TMEDA in 15 mL Toluol gegeben. Anschließend wird die orangefarbene Reaktionslösung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit bildet sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert und zweimal mit je 10 mL Hexan gewaschen wird. Ausbeute: 1.6 g (75%). Zers. $> 250^\circ\text{C}$; IR (Nujol): $\nu [\text{cm}^{-1}] = 1586, 1290, 1253, 1154, 1136, 1016, 908, 841, 791, 729$; ^1H -NMR (25 $^\circ\text{C}$, $[\text{D}_6]\text{THF}$): $\delta = 3.01$ (m, CH, 6 H), 2.25 (s, N-CH₂, 12 H), 2.11 (s, N-CH₃, 36 H), 1.0–1.7 (m, CH₂, 6 OH); ^{31}P -NMR (25 $^\circ\text{C}$, $[\text{D}_6]\text{THF}$, relativ zu 85proz. H_3PO_4): $\delta = -55.0$. **2**: Nach drei Wochen Lagerung von **1** in THF/Hexan bei 3 $^\circ\text{C}$ werden Einkristalle von **2** in geringer Ausbeute erhalten.

Eingegangen am 4. Oktober 1995 [Z 8446]

Stichworte: Lithiumverbindungen · Phosphazene · Polycyclen · Stickstoffverbindungen

- [1] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer, Berlin, 1985.
- [2] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806.
- [3] a) H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 33; b) J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 383.
- [4] M. A. Beswick, D. S. Wright, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. I, Pergamon, Oxford, **1995**, S. 1.
- [5] M. Winkler, M. Lutz, G. Müller, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2279.
- [6] a) A. J. Edwards, M. A. Paver, P. R. Raithby, M.-A. Rennie, C. A. Russell, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1277; b) D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 119; c) D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, J. Wilke, *ibid.* **1985**, *287*, 305; d) M. Schubart, B. Findeis, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 329; e) L. H. Gade, N. Mahr, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 489; f) M. Veith, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1.
- [7] H. R. Allcock, J. L. Desorcie, G. H. Riding, *Polyhedron* **1987**, *6*, 119.
- [8] a) M. Witt, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1163; b) H. W. Roesky, *Synlett* **1990**, 651.
- [9] H. R. Allcock, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 315.
- [10] Kristallstrukturanalysedaten von **2**: $C_{108}\text{H}_{204}\text{Li}_{12}\text{N}_{18}\text{O}_9\text{P}_9$, $M_r = 2168.00$, monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 33.662(7)$, $b = 17.424(3)$, $c = 25.871(6)$ \AA , $\beta = 125.86(3)$, $V = 12297(4)$ \AA^3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.171 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 4704$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 153 \text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.146 \text{ mm}^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-AED-Diffraktometer von einem im Öltropfen schockgekühlten Kristall [15] mit den Abmessungen $0.5 \times 0.5 \times 0.4 \text{ mm}$ gesammelt. Von insgesamt 8115 gesammelten Reflexen waren 8014 unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst [16] und mit dem Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren gegen F^2 verfeinert [17]. $R^1(F > 4\sigma(F)) = 0.067$ und wR^2 (alle Daten) = 0.178; die größten Abweichungen in der endgültigen Differenz-Fourier-Synthese waren 0.377 und $-0.382 \text{ e \AA}^{-3}$. Es sind 2.5 unkoordinierte THF-Moleküle in der kristallographisch asymmetrischen Einheit vorhanden, von denen eins auf zwei Positionen festegeordnet ist. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert; Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [11] a) A. Steiner, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1977; b) A. Recknagel, A. Steiner, M. Noltmeyer, S. Brooker, D. Stalke, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 327; c) J. F. van de Maelen Uria, S. K. Pandey, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 671.
- [12] a) T. S. Cameron, B. Borecka, W. Kwiatkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1211; b) H. Jacobs, R. Kirchgässner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *581*, 125; c) F. Golinski, H. Jacobs, *ibid.* **1994**, *620*, 965.
- [13] A. Steiner, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1752.
- [14] S. K. Ray, R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.* **1961**, 872.
- [15] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Kristallstrukturlösungsprogramm, Göttingen, 1986.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Kristallstrukturverfeinerungsprogramm, Göttingen, 1993.



Schema 1. Synthese und Reaktionen des Selenoaldehyds **1a**.

Die ersten Rotationsisomere stabiler Selenoaldehyde und ihre η^1 -Wolframkomplexe **

Nobuhiro Takeda, Norihiro Tokitoh und Renji Okazaki*

In den letzten zwei Jahrzehnten ist der Thiocarbonyl-[¹¹] und der Selenocarbonylchemie[¹²] viel Aufmerksamkeit zuteil geworden. Selenoaldehyde sind jedoch wegen ihrer Reaktivität und der Syntheseschwierigkeiten bisher nur wenig untersucht worden. So wurden einige durch Heteroatome wie Stickstoff und Schwefel mesomeriestabilisierte[¹³] oder an Übergangsmetalle koordinierte Selenoaldehyde[^{2, 4, 5}] isoliert, während 2,4,6-Tri-*tert*-butylselenobenzaldehyd der einzige bekannte stabile, elektronisch ungestörte Selenoaldehyd ist. Er wird nur durch einen sterisch anspruchsvollen Substituenten kinetisch stabilisiert[⁶]. Darüber hinaus sind einige instabile Selenoaldehyde bekannt[⁷].

Kürzlich ist uns die Synthese stabiler Rotationsisomere[⁸] des 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]thiobenzaldehyds durch Entschwefelung des entsprechenden cyclischen Polysulfids TbtCHSe_n ($n = 5, 8$)^[9] gelungen. Die dabei eingesetzte effiziente sterische Schutzgruppe 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl wird im folgenden als Tbt bezeichnet. Wir berichten nun erstens über die Synthese der stabilen Selenoaldehyde **1a** und **1b** (des Rotationsisomers von **1a**), zweitens über das Gleichgewicht zwischen dem 1,3-Disenetan **2** und den Selenoaldehyden **1a** und **1b** sowie drittens über die Synthese der η^1 -Selenoaldehydkomplexe **3a** und **3b** und über die Struktur von **3a**, dem ersten röntgenografisch charakterisierten η^1 -Selenoaldehydkomplex.

Die Entseleierung des cyclischen Polyselenids TbtCHSe_n^[10] mit Triphenylphosphoran im Überschuss bei Raumtemperatur ergab den Selenoaldehyd **1a** (grünlichgelbe Lösung), der anhand seiner spektroskopischen Daten identifiziert wurde ($\delta_{\text{H}}(\text{CHSe}) = 16.06$, $\delta_{\text{C}}(\text{CHSe}) = 237.6$, ${}^1J_{\text{C}, \text{H}}(\text{CHSe}) = 161.2$ Hz, $\delta_{\text{Se}} = 2075$, $\lambda_{\text{max}} = 792$ nm; Schema 1, Tabelle 1). Diese Entseleierung cyclischer Polyselenide mit einem dreiwertigen Phosphorreagens ist ein neuer Zugang zu Selenocarbonylverbindungen. **1a** konnte nicht isoliert werden, weil das Einen der Reaktionslösung zur vollständigen Umwandlung von

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Verbindungen **1** und **3**. ¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS; ¹³C-NMR: 125 MHz, CDCl₃, 27°C, TMS; ⁷⁷Se-NMR: 95 MHz, CDCl₃, 27°C, Me₂Se; UV/Vis: Hexan; IR: KBr.

- 1a:** ¹H-NMR: $\delta = 0.02$ (s, 3 H), 0.09 (s, 18 H), 1.47 (s, 1 H), 3.24 (s, 1 H), 3.59 (s, 1 H), 6.34 (s, 1 H), 6.46 (s, 1 H), 16.06 (s, 1 H), ¹³C-NMR: $\delta = 0.4$ (q), 0.7 (q), 24.9 (d), 25.4 (d), 33.0 (d), 237.6 (d), ${}^1J(\text{C}, \text{H}) = 161.2$ Hz, C=Se, die Signale der aromatischen C-Atome konnten wegen der Überlappung mit Signalen von Ph₃P und Ph₃P=Se nicht zugeordnet werden; ⁷⁷Se-NMR: $\delta = 2075$; UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 792$ nm; hochauflösendes MS (70 eV): m/z gef. 644.2457, ber. (für C₂₈H₆₀Si₆⁸⁰Se) 644.2476
1b: Schmp. 195–202°C (Zers.); ¹H-NMR: $\delta = 0.00$ (s, 18 H), 0.06 (s, 18 H), 0.08 (s, 18 H), 1.48 (s, 1 H), 1.75 (s, 1 H), 5.87 (s, 1 H), 6.37 (2 \times s, 2 H), 15.51 (s, 1 H); ¹³C-NMR: $\delta = 0.4$ (q), 0.5 (q), 1.0 (q), 22.2 (d), 33.4 (d), 35.3 (d), 127.0 (d), 131.0 (d), 141.7 (s), 150.8 (s), 151.7 (s), 152.5 (s), 233.2 (d), ${}^1J(\text{C}, \text{H}) = 156.5$ Hz, C=Se; ⁷⁷Se-NMR: $\delta = 1893$; UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 828$ nm (38); hochauflösendes MS (70 eV): m/z gef. 644.2490, ber. (für C₂₈H₆₀Si₆⁸⁰Se) 644.2476
3a: tiefblaue Kristalle; Schmp. 187–189°C (Zers.); ¹H-NMR: $\delta = 0.05$ (s, 18 H), 0.07 (s, 18 H), 0.10 (s, 18 H), 1.55 (s, 1 H), 3.14 (s, 1 H), 3.36 (s, 1 H), 6.38 (s, 1 H), 6.49 (s, 1 H), 13.97 (s, 1 H); ¹³C-NMR: $\delta = 0.4$ (q), 0.8 (q), 27.5 (d), 27.7 (d), 34.9 (d), 124.1 (d), 129.0 (d), 141.9 (s), 150.4 (s), 150.8 (s), 154.1 (s), 198.4 (s), ${}^1J(\text{C}, \text{W}) = 128.2$ Hz, cis-CO), 202.1 (s, ${}^1J(\text{C}, \text{W}) = 160.2$ Hz, trans-CO), 227.4 (d), ${}^1J(\text{C}, \text{H}) = 162.0$ Hz, C=Se; ⁷⁷Se-NMR: $\delta = 1184$; UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 603$ nm (18000); IR: $\nu = 2061, 1931, 1908$ cm⁻¹ (C=O); hochauflösendes MS (70 eV): m/z gef. 968.1708, ber. (für C₃₃H₆₀O₅Si₆⁸⁰SeW) 968.1731
3b: tiefblaue Kristalle; Schmp. 171–172°C (Zers.); ¹H-NMR: $\delta = 0.04$ (s, 18 H), 0.08 (s, 18 H), 0.11 (s, 18 H), 1.52 (s, 1 H), 1.80 (s, 1 H), 4.69 (s, 1 H), 6.37 (s, 1 H), 6.40 (s, 1 H), 13.33 (s, 1 H); ¹³C-NMR: $\delta = 0.5$ (q), 0.8 (q), 1.3 (q), 25.8 (d), 34.3 (d), 35.9 (d), 127.7 (d), 130.9 (d), 142.5 (s), 150.0 (s), 150.8 (s), 152.0 (s), 198.1 (s), ${}^1J(\text{C}, \text{W}) = 127.2$ Hz, cis-CO), 201.9 (s, trans-CO), 224.0 (d), ${}^1J(\text{C}, \text{H}) = 166.2$ Hz, C=Se; ⁷⁷Se-NMR: $\delta = 1162$; UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 595$ nm (21000); IR: $\nu = 2066, 1986, 1947, 1929, 1911, 1895$ cm⁻¹ (C=O)

1a in das Kopf-Schwanz-Dimer **2** führte (79%). Wie in situ erzeugte reaktive Selenoaldehyde[⁷] reagierte **1a** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und Mesitonitrioxid zu den entsprechenden Cycloaddukten, **5** (53%) bzw. **7** (21%) (Schema 1). Die Bildung von **5** und **7** zeigt, daß **1a** trotz seiner großen, die Dimerisierung in verdünnter Lösung mehrere Stunden lang verhindern Substituenten noch sehr reaktiv gegenüber diesen Reagenten ist. Dies steht in scharfem Kontrast zu der Tatsache, daß 2,4,6-Tri-*tert*-butylselenobenzaldehyd sterisch zu anspruchsvoll ist, um die entsprechenden Cycloaddukte zu liefern[¹³].

Als **2** in Lösung auf 45°C erhitzt wurde, ließ sich ¹H-NMR- und UV/Vis-spektroskopisch die Bildung von **1a** und seinem Isomer **1b** (Drehung der Bis(trimethylsilyl)methylgruppe (Disyl) in 2-Stellung[¹⁴]) nachweisen (**2:1a:1b = 1:8:3**). Darüber hinaus wurde **1a** bei der Reaktion von **2** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien bei 60°C als [4+2]-Cycloaddukt **5** (81%) abgefangen (Schema 2). Erker et al. berichteten vor ein paar Jahren über

[*] Prof. Dr. R. Okazaki, N. Takeda, Prof. Dr. N. Tokitoh
Department of Chemistry, Graduate School of Science
The University of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 (Japan)
Telefax: Int. +3/58 00-68 99

[**] Diese Arbeit wurde von der Sumitomo Foundation (N. T.) und vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Förder-Nr. 05236102) unterstützt. Wir danken Shin-etsu Chemical Co. und Tosoh Akzo Co. für die großzügigen Chlorsilan- bzw. Alkylolithiumspenden.