

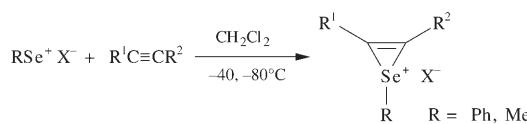
Selenirenium- und Tellurireniumionen**

Helmut Poleschner* und Konrad Seppelt

Reaktive Dreiringverbindungen wie Borirene,^[1] Phosphirene^[2] oder die Si- und Ge-Analoga der Cyclopropenylium-Ionen^[3] sind von aktuellem Interesse, und ihre Synthese ist eine besondere experimentelle Herausforderung. In der Chalkogenreihe wurden außer Thiireniumsalzen^[4] auch Seleniranumionen untersucht, die eine Schlüsselrolle bei der asymmetrischen Synthese mit chiralen Diseleniden spielen.^[5] Selenireniumionen wurden als Intermediate bei Additionen von Selenelektronenphilen an Acetylene diskutiert, aber nie nachgewiesen.^[6] Der frühe ¹³C-NMR-spektroskopische Nachweis durch Schmid und Garratt^[7] erwies sich als falsch und ist offenbar auf Zersetzungsprodukte zurückzuführen (siehe unten). Tellurireniumionen wurden in der Literatur bisher nicht erwähnt.

Ein starkes Indiz für Selenireniumionen fanden wir im ausgeprägten sterischen Einfluss des Restes R auf die Addition von PhSeF^[8] an BuC≡CR.^[9] Für die gesuchten Dreiringe erwarteten wir eine geringe Stabilität und haben deshalb für deren Nachweis zunächst Tieftemperatur-NMR-Experimente durchgeführt.

Verwendete PhSe⁺X⁻-Äquivalente für die Addition an Alkine waren: Ph₂Se₂/XeF₂/2SbF₅, Ph₂Se₂/Br₂/2AgSbF₆,^[5,10] Ph₂Se₂/2NOSbF₆,^[11] (PhSeO)₂O/2Ph₂Se₂/3Tf₂O (Tf₂O = Trifluormethansulfonsäureanhydrid),^[12] PhSeCl/SbCl₅^[4] und (MeSe)₃⁺SbCl₆⁻^[13] als MeSe⁺-Überträger. Die Reaktion der RSe⁺X⁻-Reagentien mit den Acetylenen in CH₂Cl₂ bei -40 oder -80°C liefert die gesuchten Selenireniumionen, die eindeutig anhand ihrer ⁷⁷Se-NMR-Signale nachgewiesen werden können (Schema 1, Tabelle 1). Mit Werten von -79 bis -105 ppm (R = Ph) bzw. -169 bis -185 ppm (R = Me) treten die ⁷⁷Se-NMR-Signale bei sehr hohem Feld auf (vgl. Me₃Se⁺: δ = 254 ppm^[14]). Auch die ¹³C-NMR-Signale zeigen, wie bei Thiireniumionen,^[4] eine hohe Abschirmung der Ring-

**Schema 1.** Herstellung der Selenireniumionen.

[*] Dr. H. Poleschner, Prof. Dr. K. Seppelt

Institut für Chemie und Biochemie
Anorganische und Analytische Chemie
Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34-36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8385-3310
E-Mail: hpol@chemie.fu-berlin.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200801691> zu finden.

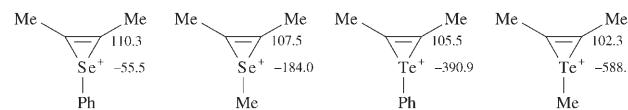
Tabelle 1: Reaktionen der RSe⁺X⁻-Reagentien mit Acetylenen und Nachweis der Selenireniumionen durch ⁷⁷Se- und ¹³C-NMR-Spektroskopie.^[a]

RSe ⁺ X ⁻ -Reagens	Acetylen	T [°C] ^[b]	δ(⁷⁷ Se)	δ(¹³ C _{Ring})
Ph ₂ Se ₂ /XeF ₂ /2SbF ₅	tBuC≡CtBu	-40	-88.0	112.5
Ph ₂ Se ₂ /Br ₂ /2AgSbF ₆	tBuC≡CtBu	-40	-86.5	112.9
Ph ₂ Se ₂ /2NOSbF ₆ (PhSeO) ₂ O/2Ph ₂ Se ₂ /3Tf ₂ O	tBuC≡CtBu	-40	-86.8	112.8
Ph ₂ Se ₂ /PhSeCl/SbCl ₅	tBuC≡CtBu	-40	-82.9	112.8
Ph ₂ Se ₂ /PhSeCl/SbCl ₅	AdC≡CAD ^[d]	-40	-105.3	111.0
Ph ₂ Se ₂ /PhSeCl/SbCl ₅	PhC≡CtBu	-40	-78.7	101.9, 114.4
Ph ₂ Se ₂ /PhSeCl/SbCl ₅	BuC≡CtBu	-40	-81.4	107.0, 117.3
Ph ₂ Se ₂ /PhSeCl/SbCl ₅	iPrC≡CiPr	-40	-87.5	112.9
Ph ₂ Se ₂ /PhSeCl/SbCl ₅	BuC≡CBu	-40	— ^[c]	—
(MeSe) ₃ ⁺ SbCl ₆ ⁻	tBuC≡CtBu	-80	-95.3	109.8
(MeSe) ₃ ⁺ SbCl ₆ ⁻	AdC≡CAD	-80	-82.8 ^[e]	110.3 ^[e]
(MeSe) ₃ ⁺ SbCl ₆ ⁻	tBuC≡CtBu	-80	-95.6 ^[e]	110.4
(MeSe) ₃ ⁺ SbCl ₆ ⁻	AdC≡CAD	-40	-169.0	112.7
(MeSe) ₃ ⁺ SbCl ₆ ⁻	AdC≡CAD	-40	-185.0	109.3

[a] δ-Werte in ppm. [b] Reaktions- und NMR-Messtemperatur. [c] Kein Selenireniumion nachweisbar. [d] Ad = 1-Adamantyl. [e] Breit.

C-Atome. Die mit der GIAO-MP2-Methode^[15] berechneten ⁷⁷Se- und ¹³C-NMR-Verschiebungen von Modellverbindungen stimmen gut mit den experimentellen Daten überein und bestätigen die Struktur (Schema 2). Eine stark erhöhte magnetische Abschirmung bei Dreiringen gegenüber den größeren Ringen ist ein allgemeines Phänomen, z.B. bei Cycloalkanen und Cycloalkenen (¹³C) sowie bei cyclischen Ethern (¹⁷O), Thioethern (³³S), Aminen (¹⁵N) und Phosphinen (³¹P).^[16]

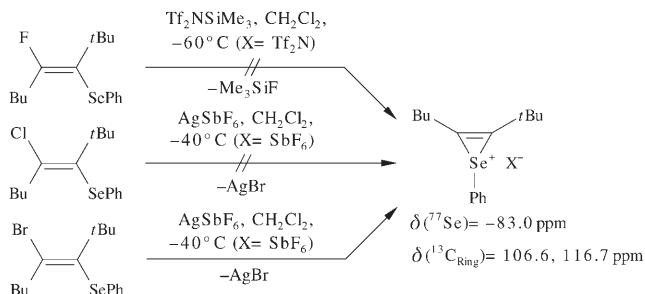
Mit Di-tert-butylacetylen geben alle PhSe⁺X⁻-Äquivalente den gesuchten Dreiring. Die Acetylene mit dem Sub-

**Schema 2.** GIAO-MP2/6-311+G(d,p)-Berechnungen der ⁷⁷Se-, ¹²⁵Te- und ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen von Selenirenium- und Tellurireniumionen (Cs-Symmetrie) bezogen auf Me₂Se, Me₂Te bzw. Tetramethylsilan; δ-Werte in ppm (Optimierung mit MP2/6-311+G(d,p), Te-Basisatz: SDB-cc-pVTZ, Te-Basisatz für GIAO: IGLO-II-Typ^[15]).

stituentenmuster Ad/Ad, Ph/tBu, nBu/tBu und iPr/iPr reagieren mit PhSeCl/SbCl₅ bei -40°C ebenfalls zu Selenireniumionen. Mit 5-Decin, Cycloundecin und Cyclododecin tritt bei -40°C Zersetzung ein, die Selenireniumionen werden erst bei -80°C beobachtet. Cyclodecin und 2-Butin bilden mit PhSeCl/SbCl₅ auch bei -80°C keine Selenireniumionen, 2-Butin versagt bei -80°C auch mit Ph₂Se₂/Br₂/2 AgSbF₆.

Schmid und Garratt haben bei Raumtemperatur mit 2-Butin und p-TolylSeCl/AgPF₆ gearbeitet. Ihr ¹³C-NMR-Wert von 136 ppm, den sie dem Dreiring zugeordnet haben, kann daher nur von Zersetzungsprodukten herrühren.^[7] Mit dem MeSe⁺-Äquivalent (MeSe)₃⁺SbCl₆⁻ und Di-*tert*-butylacetylen oder Diadamantylacetylen gelingt die Synthese der Methylselenireniumionen.

Selenireniumionen lassen sich auch durch Abspaltung eines Halogenidions aus vicinalen (*E*)-Halogen(phenylseleno)olefinen herstellen. Entsprechende Fluor-^[9] und Chlorolefine^[15] sind jedoch zu stabil, weshalb keine F⁻-Abstraktion durch Tf₂NSiMe₃ oder Cl⁻-Abspaltung durch AgSbF₆ stattfindet. Erst das Bromolefin^[15] reagiert mit AgSbF₆ unter *E*→Z-Konfigurationsumkehr vollständig zum Dreiring (Schema 3).



Schema 3. Versuche zur Synthese von Selenireniumionen durch Halogenidabspaltung aus (*E*)-Halogen(phenylseleno)olefinen.

Die Molekülstrukturen von 1-Phenyl-2,3-di-*tert*-butyl-, 1-Phenyl-2,3-diadamantyl- und 1-Methyl-2,3-di-*tert*-butylselenireniumsalzen wurden kristallographisch bestimmt (Abbildungen 1 und 2).^[15,17] Die Se-C-Bindungen in den Dreiringen (197.1–198.6 pm) sind deutlich länger als die Se-Ph- bzw. Se-Me-Bindung (191.4 und 195.2 pm). Letztere entsprechen denjenigen in normalen Selenoniumionen wie PhMeEtSe⁺ (Se-Ph 193.0 pm, Se-Me 192.6 pm).^[18] Die Winkel am Heteroatom betragen knapp 38° und sind damit noch kleiner als im Thiireniumion (40.85°).^[4] Die C=C-Bindungen sind mit 127.9 und 128.5 pm (S-Analogon 127.8 pm^[4]) bemerkenswert kurz; die Werte liegen zwischen denen für Doppelbindungen ((*Z*)-tBuCH=CHtBu 134.3 pm) und Dreifachbindungen (tBuC=CtBu 120.2 pm).^[19] Es besteht eine lineare Abhängigkeit der Raman-C-C-Valenzschwingungswellenzahlen von den C-C-Bindungslängen.^[15] Der C=C-Abstand und der C=C-C-Winkel von rund 156° entsprechen annähernd einer sp^{1.5}-Hybridisierung der Ring-C-Atome, die Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analyse^[15] des Trimethylselenireniumions ergibt für die C=C-Bindung eine sp^{1.35}-Hybridisierung.

Die kristallographisch untersuchten Salze erwiesen sich als so stabil, dass die Isolierung von (tBu₂C₂SePh)⁺SbCl₆⁻,

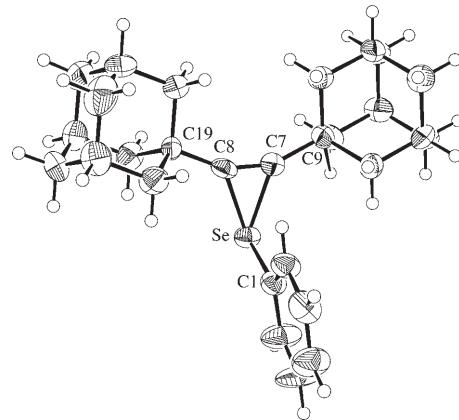


Abbildung 1. Molekülstruktur des Kations von (Ad₂C₂SePh)⁺SbCl₆⁻ ·CH₂Cl₂ (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungsparameter [pm, %]: Se–C1 191.4(8), Se–C7 197.1(8), Se–C8 198.6(9), C7–C8 128.5(12) C7–C9 147.9(12), C8–C19 147.9(12), C7–Se–C8 37.9(3), C1–Se–C7 105.6(4), C1–Se–C8 106.5(4), C7–C8–C19 155.7(9), C8–C7–C9 156.0(9).

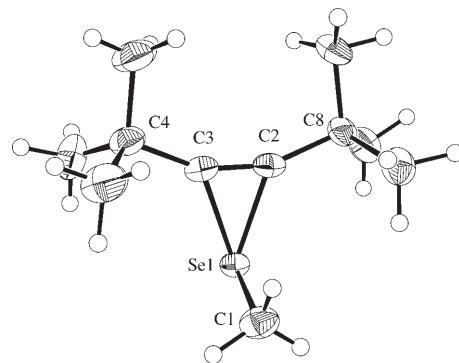
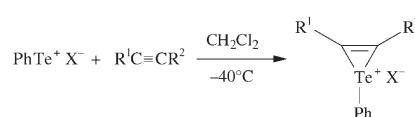


Abbildung 2. Molekülstruktur des Kations von (tBu₂C₂SeMe)⁺SbCl₆⁻ ·0.5CH₂Cl₂ (Schwingungsellipsoide bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungsparameter [pm, %]: Se1–C1 195.2(4), Se1–C2 198.4(3), Se1–C3 198.5(3), C2–C3 127.9(5), C3–C4 150.1(5), C2–C8 150.5(5), C2–Se1–C3 37.60(14), C1–Se1–C2 102.51(16), C1–Se1–C3 102.02(16), C2–C3–C4 156.2(3), C3–C2–C8 157.3(3).

(Ad₂C₂SePh)⁺SbCl₆⁻, (tBu₂C₂SeMe)⁺SbCl₆⁻ und (Ad₂C₂SeMe)⁺SbCl₆⁻ möglich wurde. Diese farblosen bis leicht gelb gefärbten Verbindungen sind unter Argon einige Stunden bei Raumtemperatur haltbar, zersetzen sich bei dieser Temperatur aber im Verlauf einer Woche merklich. Sie zeigen im FAB-Massenspektrum einen intensiven Molpeak für das Kation.

Zur Suche nach Tellurireniumionen wurden die PhTe⁺X⁻-Reagentien Ph₂Te₂/XeF₂/2 SbF₅, Ph₂Te₂/Br₂/2 AgSbF₆,^[20] und Ph₂Te₂/2NOSbF₆^[11] ausschließlich mit Di-*tert*-alkylacetylenen bei -40°C in CH₂Cl₂ umgesetzt (Tabelle 2, Schema 4). Unter



Schema 4. Synthese der Tellurireniumionen.

Tabelle 2: Reaktionen von $\text{PhTe}^+\text{SbF}_6^-$ -Reagentien mit Acetylenen und Nachweis der Tellurirenumionen durch ^{125}Te - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bei -40°C .^[a]

$\text{PhTe}^+\text{SbF}_6^-$ -Reagens	Acetylen	$\delta(^{125}\text{Te})$	$\delta(^{13}\text{C}_{\text{Ring}})$
$\text{Ph}_2\text{Te}_2/\text{XeF}_2/2\text{SbF}_5$	$t\text{BuC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$	-381.0	— ^[b]
$\text{Ph}_2\text{Te}_2/\text{Br}_2/2\text{AgSbF}_6$	$t\text{BuC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$	-383.5	112.2
$\text{Ph}_2\text{Te}_2/2\text{NOSbF}_6$	$t\text{BuC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$	-380.5	110.7 ^[b,c]
$\text{Ph}_2\text{Te}_2/2\text{NOSbF}_6$	$\text{AdC}\equiv\text{CAd}$	-426.3	108.8 ^[b,c]
$\text{Ph}_2\text{Te}_2/\text{Br}_2/2\text{AgSbF}_6$	$\text{AdC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$	-407.1	— ^[b]
$\text{Ph}_2\text{Te}_2/2\text{NOSbF}_6$	$\text{AdC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$	-402.1	109.9, 109.5 ^[b,c]

[a] δ -Werte in ppm. [b] Bei -40°C kein Signal beobachtet. [c] Breites Signal bei -90°C .

den gewählten Bedingungen konnten wir Tellurirenumionen anhand ihrer ^{125}Te -NMR-Signale bei -380 bis -426 ppm eindeutig identifizieren. Diese ^{125}Te -Signale erscheinen bei wesentlich höherem Feld als dasjenige von Me_3Te^+ (408 ppm).^[14] Die δ -Werte der zum Teil erst bei sehr tiefer Temperatur beobachtbaren ^{13}C -NMR-Signale ähneln denen der Selenverbindungen. Die Ergebnisse der GIAO-MP2-Rechnungen bestätigen die beobachtete hohe magnetische Abschirmung der Te- und Ring-C-Atome (Schema 2). Zur Herstellung von Methyltellurirenumionen gibt es kein Reagens: $\text{Me}_2\text{Te}_2/2\text{NOSbF}_6/t\text{BuC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$ liefert nur Zersetzungprodukte, $(\text{Me}_2\text{TeTeMe})^+\text{BF}_4^-$ ^[15,21] und das neue $(\text{Me}_2\text{SeSeMe})^+\text{BF}_4^-$ ^[15] reagieren nicht mit Acetylenen, und Versuche zur Synthese von $(\text{MeTe})_3^+$ -Salzen analog Lit. [13] führten zu den neuen viergliedrigen (R_4Te_4)²⁺-Ringen.^[22]

Die Kristallisation der Tellurirenumalsalze bereitete größte Schwierigkeiten, selbst bei Einsatz des unsymmetrischen Alkins $\text{AdC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$. Die Versuche waren stets von Zersetzung unter Schwarzfärbung begleitet. Dennoch gelang nach Reaktion von $t\text{BuC}\equiv\text{C}t\text{Bu}$ mit $\text{Ph}_2\text{Te}_2/\text{Br}_2/2\text{AgSbF}_6$ die Isolierung von 1-Phenyl-2,3-di-*tert*-butyltellurirenumhexafluoroantimonat (Abbildung 3).^[17]

Wie bei den Selenverbindungen sind die Te-C-Bindungen innerhalb des Heterocyclus (219.0 und 220.1 pm) länger als die Bindung vom Te-Atom zum Ph-Ring (213.7 pm). Letztere ähnelt derjenigen in einfachen Telluroniumionen wie PhMeEtTe^+ (211.7 pm).^[18] Die C=C-Bindung (128.8 pm) entspricht jener der Selenanaloga, der C-Te-C-Winkel ist mit 34.1° noch kleiner als der entsprechende Winkel in den Selenverbindungen. Die Ringspannung und die, verglichen mit der Se-C-Bindung, ohnehin schwächere Te-C-Bindung, die zudem im Tellurirenumion noch aufgeweitet ist, bestimmen die geringe Stabilität dieser Verbindungen.

Die Berechnung der kernunabhängigen chemischen Verschiebungen (NICS)^[23,24] für Chalkogenirenumionen liefert negative Werte $-\langle \text{H}_2\text{C}_2\text{SH} \rangle^+$: NICS(1) -7.82 ppm, $\langle \text{H}_2\text{C}_2\text{SeH} \rangle^+$: NICS(1) -10.34 ppm, $\langle \text{H}_2\text{C}_2\text{TeH} \rangle^+$: NICS(1) -12.32 ppm.^[15] Demnach zeigen diese Dreiringe einen diamagnetischen Ringstromeffekt aufgrund einer aromatischen Elektronendelokalisation (vgl. auch die NICS-Werte aromatischer Dreiringe mit Si- und Ge-Atomen^[3]). Für die Ionen $(\text{Me}_2\text{C}_2\text{EMe})^+$ ($\text{E} = \text{Chalkogen}$) haben wir aber nur sehr kleine Aromatenstabilisierungsenergien durch Isomerisierung^[23,25] berechnet: auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Theorieniveau für $\text{E}=\text{S}$ -2.72 kcal mol $^{-1}$, für $\text{E}=\text{Se}$ -2.79 kcal mol $^{-1}$ und

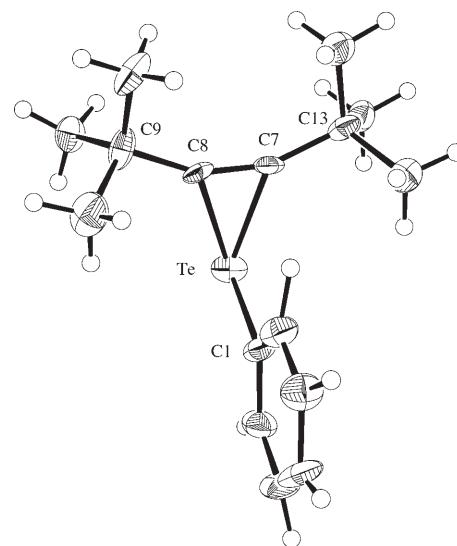


Abbildung 3. Molekülstruktur des Kations von $(t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{TePh})^+\text{SbF}_6^-$ · 1.5CCl_4 (Schwingungsellipsoide bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungsparameter [pm,^a]: Te-C1 213.7(10), Te-C7 220.1(9), Te-C8 219.0(9), C7-C8 128.8(14), C7-C13 149.7(15); C8-C9 149.9(14); C7-Te-C8 34.1(4), C1-Te-C7 99.3(4), C1-Te-C8 99.3(4), C7-C8-C9 155.5(10), C8-C7-C13 157.6(9).

für $\text{E}=\text{Te}$ -4.72 kcal mol $^{-1}$.^[15] Daher bleibt die Frage nach ihrer Aromatizität offen. Weitere experimentelle Untersuchungen zur Reaktivität gegen Nucleophile sowie Rechnungen zur Charakterisierung der Bindungsverhältnisse sind vorgesehen.

Experimentelles

Zur Herstellung der PhSe^+ , PhTe^+ und MeSe^+ -Äquivalente, zum NMR-spektroskopischen Nachweis der Selenirenium- und Tellurirenumkationen und zu den Ab-initio-Rechnungen siehe die Hintergrundinformationen.

Synthese der Selenireniumsalze: Man versetzt eine Lösung von 3 mmol des Reagens $\text{PhSe}^+\text{SbCl}_6^-$ oder $(\text{MeSe})_3^+\text{SbCl}_6^-$ in 20 mL CH_2Cl_2 bei -40°C tropfenweise mit Di-*tert*-butylacetylen (420 mg, 3 mmol) bzw. Diadamantylacetylen (884 mg, 3 mmol, gelöst in 5 mL CH_2Cl_2), röhrt 30 min bei dieser Temperatur, kühlt auf -78°C und gibt Pentan (50 mL) zu. Nach Filtration wäscht man mit Pentan (3×30 mL) und trocknet im Vakuum. Es wird aus CH_2Cl_2 /Pentan bei -78°C umkristallisiert.

$(t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{SePh})^+\text{SbCl}_6^-$: Ausbeute 1.19 g (63 %), Schmp. 111–111.5°C (Zers.). FAB-MS: $m/z = 295$ (100, M^+ bezogen auf ^{80}Se). ^{77}Se -NMR (CD_2Cl_2) $\delta = -70.6$ ppm. ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2) $\delta = 115.64$ (C=C); 33.77 (CMe_3), 29.40 (CMe_3); Ph: 126.04 (*i*), 131.60 (*o*), 129.10 (*m*), 132.90 ppm (*p*).

$(\text{Ad}_2\text{C}_2\text{SePh})^+\text{SbCl}_6^-$: Ausbeute 1.96 g (83 %), Schmp. 105–106°C (Zers.), FAB-MS: $m/z = 451$ (55, M^+ bezogen auf ^{80}Se), 293 (19, $M^+-\text{PhSeH}$), 135 (100, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$). Raman: $\tilde{\nu} = 1856$ cm $^{-1}$ (C=C). ^{77}Se -NMR (CD_2Cl_2) $\delta = -93.5$ ppm. ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2) $\delta = 113.55$ (C=C); Ad: 35.27 (C1), 41.36 (C2), 28.10 (C3), 35.67 (C4); Ph: 126.60 (*i*), 131.46 (*o*), 128.88 (*m*), 132.64 ppm (*p*).

$(t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{SeMe})^+\text{SbCl}_6^-$: Ausbeute 1.37 g (81 %), Schmp. 130°C (Zers.). FAB-MS: $m/z = 233$ (100, M^+ bezogen auf ^{80}Se). ^{77}Se -NMR (CD_2Cl_2) $\delta = -161.4$ ppm. ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2) $\delta = 114.09$ (C=C); 33.36 (CMe_3), 28.78 (CMe_3), 22.10 ppm (MeSe).

$(\text{Ad}_2\text{C}_2\text{SeMe})^+\text{SbCl}_6^-$: Ausbeute 1.96 g (90 %), Schmp. 140–141°C (Zers.), FAB-MS: $m/z = 389$ (55, M^+ bezogen auf ^{80}Se), 293

(47, $M^+ - \text{MeSeH}$), 135 (100, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$). $^{77}\text{Se-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta = -184.0$ ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta = 112.54$ ($\text{C}=\text{C}$); Ad: 34.75 (C1), 40.95 (C2), 28.01 (C3), 35.77 (C4); 23.27 ppm (MeSe).

Eingegangen am 10. April 2008

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · NMR-Spektroskopie · Röntgenbeugung · Selen · Tellur

-
- [1] H. Braunschweig, I. Fernández, G. Frenking, K. Radacki, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5307–5310; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5215–5218.
- [2] a) R. Waterman, G. L. Hillhouse, *Organometallics* **2003**, *22*, 5182–5184; b) S. Haber, M. Schmitz, U. Bergsträßer, J. Hoffmann, M. Regitz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1581–1589.
- [3] V. Ya. Lee, A. Sekiguchi, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6716–6740; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6596–6620.
- [4] a) G. Capozzi, V. Lucchini, G. Modena, P. Scrimin, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 911–912; b) V. Lucchini, G. Modena, G. Valle, G. Capozzi, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4720–4724; c) R. Destro, V. Lucchini, G. Modena, L. Pasquato, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3367–3370.
- [5] a) T. Wirth, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3890–3900; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3740–3749; b) M. Tiecco in *Topics in Current Chemistry, Organoselenchemistry*, Vol. 208 (Hrsg.: Th. Wirth), Springer, Heidelberg, **2000**, S. 8–54.
- [6] a) G. Schmid, D. G. Garratt, *Chem. Scr.* **1976**, *10*, 76–81; b) C. Saluzzo, G. Alvernhe, D. Anker, G. Haufe, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2127–2130; c) Y. Usuki, M. Iwaoka, S. Tomoda, *Chem. Lett.* **1992**, 1507–1510; d) T. Brunetti, M. Diddoro, M. L. Di Vona, B. Floris, P. Galloni, S. Licoccia, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 521–526.
- [7] G. Schmid, D. G. Garratt, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 3991–3994.
- [8] H. Poleschner, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6565–6574.
- [9] a) H. Poleschner, M. Heydenreich, K. Spindler, G. Haufe, *Synthesis* **1994**, 1043–1049; b) H. Poleschner, K. Seppelt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2002**, 2668–2672.
- [10] L. Henriksen, N. Stuhr-Hansen, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1998**, 136–138, 175–190.
- [11] C. Köllemann, F. Sladky, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, C1–C3.
- [12] A. G. Kutateladze, J. L. Kice, T. G. Kutateladze, N. S. Zefirov, N. V. Zyk, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1949–1952.
- [13] R. Laitinen, R. Steudel, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1095–1100.
- [14] K. Laali, H. Y. Chen, R. J. Gerzina, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4126–4128.
- [15] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [16] a) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1984**, S. 102; b) S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, Bd. 1, Grundlagen, ¹⁷O, ³³S- und ¹²⁹Xe-NMR-Spektroskopie*, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1992**, S. 83; c) D. B. Chesnut, L. D. Quin, S. B. Wild, *Heteroat. Chem.* **1997**, *8*, 451–457.
- [17] a) Kristalldaten für $(\text{Ad}_2\text{C}_2\text{SePh})^+\text{SbCl}_6^- \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{Cl}_6\text{SbSe-CH}_2\text{Cl}_2$): $M_r = 869.95$, monoklin, $P2/c$, $a = 1877.0(5)$, $b = 1021.6(2)$, $c = 1980.1(5)$ pm, $\beta = 115.2(0)^\circ$, $V = 3434.5(14) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, 23895 gemessene und 4807 unabhängige Reflexe, 364 Parameter, $\text{GooF} = 1.009$, $R_1 = 0.0441$, $wR_2 = 0.1222$. b) Kristalldaten für $(t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{SeMe})^+\text{SbCl}_6^- \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Cl}_6\text{SbSe-0.5CH}_2\text{Cl}_2$): $M_r = 609.15$, orthorhombisch, Cmc_2 , $a = 1491.73(16)$, $b = 3618.4(4)$, $c = 1670.6(3)$ pm, $V = 9017(2) \times 10^6$ pm³, $Z = 16$, 55909 gemessene und 14210 unabhängige Reflexe, 538 Parameter, $\text{GooF} = 1.003$, $R_1 = 0.0278$, $wR_2 = 0.0679$. c) Kristalldaten für $(t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{TePh})^+\text{SbF}_6^- \cdot 1.5\text{CCl}_4$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{SbTe-1.5CCl}_4$): $M_r = 809.41$, monoklin, $P2/c$, $a = 1649.0(7)$, $b = 935.3(4)$, $c = 1954.1(8)$ pm, $\beta = 110.01(1)^\circ$, $V = 2832(2) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, 34549 gemessene und 6845 unabhängige Reflexe, 336 Parameter, $\text{GooF} = 1.092$, $R_1 = 0.0737$, $wR_2 = 0.1941$. CCDC-638635 ($(\text{Ad}_2\text{C}_2\text{SePh})^+\text{SbCl}_6^- \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$), 683631 ($(t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{SeMe})^+\text{SbCl}_6^- \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$) und 683634 ($(t\text{Bu}_2\text{C}_2\text{TePh})^+\text{SbF}_6^- \cdot 1.5\text{CCl}_4$) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [18] T. Shimizu, T. Urakubo, P. Jin, M. Kondo, S. Kitagawa, N. Kamigata, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 171–175.
- [19] a) W. von E. Doering, W. R. Roth, F. Bauer, R. Breuckmann, T. Ebbrecht, M. Herbold, R. Schmidt, H.-W. Lennartz, D. Lenoir, R. Boese, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1263–1275; b) R. Boese, D. Bläser, R. Latz, A. Bäumen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1999**, *55*, IUC9900016.
- [20] J. Jeske, W.-W. du Mont, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2304–2306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2219–2221.
- [21] W.-F. Liaw, S.-J. Chiou, W.-Z. Lee, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *J. Chin. Chem. Soc.* **1996**, *43*, 29–35.
- [22] B. Müller, H. Poleschner, K. Seppelt, *Dalton Trans.* **2008**, DOI: 10.1039/b802259n.
- [23] a) P. von R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318; b) Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888; c) P. von R. Schleyer, M. Manoharan, Z.-X. Wang, B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465–2468.
- [24] E. Kleinpeter, S. Klod, A. Koch, *THEOCHEM* **2007**, *811*, 45–60.
- [25] P. von R. Schleyer, F. Puhlhöfer, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2873–2876.