

Abfangen von Hexafluoroselenoaceton durch Cycloadditionen mit Dienen sowie Darstellung von $\text{Hg}[\text{SeCF}(\text{CF}_3)_2]_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiSeCF}(\text{CF}_3)_2$

Alois Haas*, Christian Limberg und Michael Spehr

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-Bochum

Eingegangen am 26. Juni 1990

Key Words: Bis(perfluoroisopropylseleno)mercury / Silane, (perfluoroisopropylseleno)trimethylsilyl / Selenoketone, bis(trifluoromethyl) / [4 + 2] Cycloadditions / Retro Diels-Alder reaction

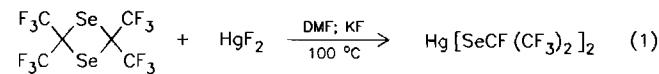
Scavenging of Hexafluoroselenoaceton by Cycloadditions with Dienes and Preparation of $\text{Hg}[\text{SeCF}(\text{CF}_3)_2]_2$ and $(\text{CH}_3)_3\text{SiSeCF}(\text{CF}_3)_2$

Bis(perfluoroisopropylseleno)mercury (**2**) was obtained from 2,2,4-tetrakis(trifluoromethyl)-1,3-diselenetane (**1**) and HgF_2 in DMF, and (perfluoroisopropylseleno)trimethylsilane (**3**) from **2** and $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$. The reaction of **2** with $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$ as well as the pyrolysis of **1** yield a deep purple liquid in very small amounts, not sufficient for further characterisation, which is assumed to be hexafluoroselenoaceton (**4**). However, **4** is for-

med as an intermediate in the reaction of hexafluoropropene with CsF and selenium and can be trapped by isoprene or anthracene to form **5a**, **5b**, and **6**, respectively. In boiling benzene a transformation of $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{Se}$ from **6** to 2,3-dimethyl-1,3-butadiene is accomplished yielding **7** in a retro Diels-Alder cleavage.

Perhalogenierte Selenocarbonyl-Verbindungen sind zur Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen¹⁻⁴⁾. Die erfolgreiche Darstellung von Selenocarbonylfluoriden des Typs $\text{FC}(\text{R})\text{Se}$ ($\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{SeCF}_3$) durch Umsetzung der entsprechenden Quecksilbersalze mit Aluminiumiodiden veranlaßte uns, Versuche zur Synthese von Hexafluoroselenoaceton (**4**) auf einem analogen Weg zu unternehmen. Das Produkt wurde bisher nur einmal als mögliche Zwischenstufe der Umsetzung von Hexafluoracetone mit Triphenylphosphanselenid diskutiert⁵⁾. Die Reaktion führt unter den angegebenen Bedingungen (150°C ; geschlossenes System) jedoch ausschließlich zum cyclischen Dimeren von **4**, dem 2,2,4,4-Tetrakis(trifluoromethyl)-1,3-diselenetan (**1**).

Die Synthese des hierzu benötigten Bis(perfluoroisopropylseleno)quecksilbers (**2**) gelingt, analog zur Darstellung der entsprechenden Thioverbindung⁶⁾, durch Umsetzung von **1** mit HgF_2 in DMF in Gegenwart von KF gemäß (**1**).



1

2

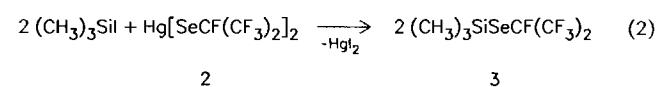
Bei der weiteren Umsetzung von **2** mit AlI_3 oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$ nach dem bereits beschriebenen Verfahren^{1,2)} erhält man jedoch neben wenig $[(\text{CF}_3)_2\text{CFSe}]_2$ als Hauptprodukt **1**. Geringe Mengen einer tiefvioletten Verbindung in den nachgeschalteten Kühlfallen lassen zwar auf das gesuchte **4** schließen, allerdings konnten die Ausbeuten trotz vielfältiger Variation der Versuchsparameter nicht soweit gesteigert werden, daß ausreichende Mengen zum Isolieren und Charakterisieren der Substanz erhalten werden konnten.

Das während obiger Reaktion sich bildende **1** muß als eindeutiges Indiz für das intermediäre Auftreten von **4** an-

gesehen werden. Für **4** ist jedoch auf Grund des höheren Perfluoralkylsubstitutionsgrades eine höhere Labilität als beispielsweise für $\text{FC}(\text{R})\text{Se}$ ($\text{R} = \text{F}, \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{SeCF}_3$) zu erwarten^{2,4)}.

Diese ist offensichtlich derart ausgeprägt, daß es trotz Reaktionsführung im dynamischen Vakuum ($5 \cdot 10^{-3}$ Torr) nicht gelingt, **4** ausreichend schnell aus der Reaktionszone zu entfernen und bei -196°C auszufrieren, was eine Dimerisierung in der Gasphase mit anschließender Abscheidung von **1** an den gekühlten Stellen des Systems zur Folge hat.

Weitere erfolgversprechende Synthesen für **4** sind die 1,2-Eliminierung eines geeigneten Elementfluorids aus einem entsprechenden Perfluorisopropylselan sowie die Pyrolyse von **1**. Für die erstere Reaktion fiel die Wahl auf (Perfluorisopropylseleno)trimethylsilan (**3**), das aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ und **2** nach (2) synthetisiert werden konnte.



2

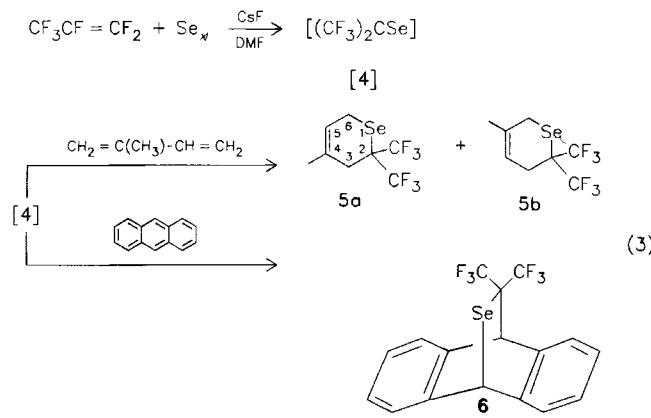
3

Das relativ labile **3** beginnt bereits bei 20°C langsam $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ abzuspalten. Die ^{19}F -NMR-kontrollierte Reaktion zeigt, daß die Zersetzung nach etwa 12 Stunden abgeschlossen ist und durch Temperaturerhöhung zusätzlich beschleunigt wird. Obwohl die Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ einen Reaktionsablauf in der gewünschten Richtung anzeigt, konnten in den komplexen Produktgemischen weder **4** noch wahrscheinliche Folgeprodukte von **4**, wie etwa **1**, eindeutig nachgewiesen werden. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die Pyrolyse von $(\text{CH}_3)_3\text{SiSeCF}_3$ im Zusammenhang mit Synthesever suchen für F_2CSe erhalten⁷⁾.

Die Pyrolyse von **1** wurde in Quarzrohren (Länge 25 cm, Durchmesser 1 cm) sowohl i. Vak. als auch im Stickstoff-

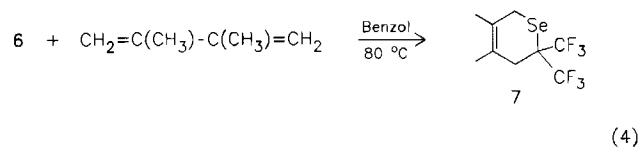
strom durchgeführt. Dabei wurde beobachtet, daß eine Spaltung von **1** in der Gasphase erst ab etwa 400°C beginnt, erkennbar an der Abscheidung von Selen an den kälteren Stellen des Quarzrohres. Hinweise auf **4** wurden unter diesen Bedingungen jedoch nicht erhalten. Lediglich bei Pyrolysen im Stickstoffstrom und Temperaturen von etwa 750°C wurden geringe Mengen einer violetten Substanz erhalten, deren Ausbeuten jedoch für eine Charakterisierung nicht ausreichten und auch durch weitere Variation der Versuchsparameter nicht gesteigert werden konnten. In dieser Hinsicht unterscheidet sich **1** signifikant von $(F_2CSe)_2$ und $(Cl_2CSe)_2$, die bei Temperaturen von 300–360°C quantitativ in die monomeren Selenocarbonyl-Verbindungen übergeführt werden konnten.^{8,9)}

Für die Umsetzung von Hexafluorpropen mit CsF und elementarem Schwefel zu 2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan wird die intermediäre Bildung von Hexafluorothioaceton angenommen¹⁰⁾. Die Tatsache, daß sich diese Reaktion auch mit elementarem Selen durchführen läßt¹¹⁾, veranlaßte uns dazu, diese Umsetzung in Gegenwart von Dienenen wie Isopren und Anthracen vorzunehmen. In beiden Fällen wurden die entsprechenden Cycloaddukte von **4** in mittleren bzw. guten Ausbeuten gemäß (3) erhalten.



Das Verhältnis von **5a**:**5b** beträgt 1:2.7. Die Strukturzuordnung erfolgte nach selektiver 1H -Entkopplung des Signals von C-6 im ^{13}C -NMR-Spektrum mit Hilfe der Frequenzen des olefinischen Protons 4-H bzw. 5-H. Die Regioselektivität der Reaktion steht damit im Einklang mit den Ergebnissen von Kraft und Meinke an elektronenarmen Selenoketonen¹²⁾ und kann mit Hilfe des FMO-Modells von Fukui¹³⁾ erklärt werden. Da die Bildung von **5a**, **5b** und **6** über ionische Zwischenstufen nicht völlig ausgeschlossen werden kann, andererseits jedoch die Cycloaddukte von Chalkogenocarbonyl-Verbindungen mit Anthracen in besonderem Maße für Retro-Diels-Alder-Spaltungen geeignet sind^{14,15)}, wurde **6** zusätzlich mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in siedendem Benzol umgesetzt. Dabei wird eine quantitative Übertragung von **4** unter Bildung von 3,6-Dihydro-4,5-dimethyl-2,2-bis(trifluormethyl)-2H-selenin (**7**) nach (4) beobachtet.

Die Bildung von **7** läßt sich nur verstehen, wenn man eine Retro-Diels-Alder-Spaltung von **6** annimmt, und das dabei entstehende **4** sofort mit dem elektronenreicherem 2,3-Dimethyl-1,3-butadien weiterreagiert. Wird die Reaktion (4) in



Abwesenheit zusätzlicher Absangereagenzien durchgeführt, so kann das eingesetzte **6** quantitativ zurückgewonnen werden. Da von Cycloadditionsreaktionen perhalogenierter Selenocarbonyl-Verbindungen bekannt ist, daß diese wesentlich schneller ablaufen als die konkurrierende Oligomerisierung^{2–4)}, muß auch hier angenommen werden, daß **6** zunächst gespalten wird, daß die Rückreaktion aber schneller als eine Dimerisierung von **4** zu **1** erfolgt.

Wir danken der Fa. Hoechst AG, Frankfurt am Main, für die Spende von Hexafluoraceton-Sesquihydrat.

Experimenteller Teil

IR: Bruker FT-Spektrometer IFS 85. Feste Substanzen als KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als Kapillarfilm zwischen KBr-Platten, Gase in einer 10-cm-Gasküvette mit KBr-Fenstern. – NMR: Spektrometer Bruker WP 80 (1H und ^{19}F , Lock $CDCl_3$), WM 250 (hochaufgelöste sowie Heterokern-Spektren, Lock $CDCl_3$). Interne Standards: 1H : TMS, ^{13}C : $CDCl_3$ ($\delta = 77.0$), ^{19}F : $CFCl_3$, ^{77}Se : $(CH_3)_2Se$, ^{29}Si : TMS. Negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung. – MS: Varian MAT CH, 70 eV, Emission 100 μA . Bei Fragmenten mit Isotopenverteilungsmuster wird nur der intensivste Peak aufgeführt.

2,2,4,4-Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-diselenetan (1) wurde in Anlehnung an das Verfahren von Raasch⁵⁾ aus Hexafluoraceton und Triphenylphosphanselenid synthetisiert.

Bis(hexafluorisopropylseleno)quecksilber (2): In einem ausgeheizten 100-ml-Kolben werden 5.6 g (96.4 mmol) frisch getrocknetes KF, 15.7 g (65.8 mmol) HgF_2 , 15.0 g (32.7 mmol) **1** und 50 ml wasserfreies DMF gegeben. Der Kolben wird mit Magnetrührstab und Rückflußkühler mit aufgesetztem Trockenrohr ($CaCl_2$) versehen. Die Mischung wird 48 h unter Rühren auf 100°C erhitzt, wonach **1** vollständig verbraucht ist. Der entstandene schwarze Feststoff wird abfiltriert, und vom Filtrat wird bei 30°C/10 $^{-2}$ Torr das Lösungsmittel abdestilliert. Die 2. Fraktion, eine 70proz. Lösung von **2** in DMF, erhält man bei demselben Druck und 70°C. Die Abtrennung des DMF erfolgt durch Gaschromatographie: Säule 3 m \times 6 mm, OV 101 auf Chromosorb P AW 45–60 mesh, 170°C, Heliumstrom 80 ml/min. Ausb. 8.0 g (35%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 65°/5 \cdot 10 $^{-3}$ Torr. – IR: $\tilde{\nu} = 1283\text{ cm}^{-1}$ (vs), 1224 (vs), 1162 (m), 1094 (m), 951 (s), 916 (s), 750 (s), 710 (s). – ^{19}F -NMR: $\delta = -75.3$ [d, $^3J(F-CF_3) = 12.3$ Hz, 12 F, CF_3], -139.4 (sept, 2 F, CF). – ^{13}C -NMR: $\delta = 121.0$ [q, $^1J(C-F) = 284.2$, von d, $^2J(F-CF_3) = 28.6$ Hz, 4 C, CF_3], 93.4 [d, $^1J(C-F) = 249.9$, von sept, $^2J(F-CF_3) = 36.2$ Hz, 2 C, CF]. – ^{77}Se -NMR: $\delta = 283.8$ [d, $^2J(Se-CF) = 14.6$, von sept, $^3J(Se-C(CF_3)_2) = 7.3$ Hz, 2 Se]. – MS: m/z (%) = 698 (50) [M^+], 679 (6) [$M^+ - F$], 529 (17) [$M^+ - C_3F_7$], 498 (15) [$M^+ - Hg$], 449 (35) [$M^+ - SeC_3F_7$], 329 (18) [$C_3F_7Se^+$], 249 (32) [$C_3F_7Se^+$], 230 (17) [$(CF_3)_2CSe^+$], 202 (15) [Hg^+], 180 (6) [$(CF_3)FSe^+$], 160 (38) [Se^+], 150 (30) [$C_3F_6^+$], 100 (60) [$C_2F_4^+$], 80 (15) [Se^+], 69 (100) [CF_3^+].

$C_6F_{14}HgSe_2$ (696.6) Ber. C 10.2, 10.1

(Heptafluorisopropylseleno)trimethylsilan (3): In einem Carius-Rohr mit Teflonventil wird 1.00 g (1.4 mmol) **2** vorgelegt, das Rohr

Afbangen von Hexafluorselenoaceton

evakuiert, mit Aluminiumfolie verkleidet und mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Hinzu werden 0.57 g (3.0 mmol) $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ kondensiert, und es wird auf 20°C erwärmt. Dabei bildet sich oranges HgI_2 sowie eine farblose Flüssigkeit. Diese wird abkondensiert und durch fraktionierende Kondensation gereinigt. Man erhält **3** als farblose Flüssigkeit, die sehr zersetzblich, hydrolyseempfindlich und flüchtig ist. Die Substanz reagiert in der Gasphase mit Schliffett und Gummisepten unter Selenabscheidung und besitzt bei 20°C einen Dampfdruck von 30 Torr. Ausb. 0.75 g (83%). — IR: $\tilde{\nu}$ = 2969 cm^{-1} (m), 2909 (w), 1413 (w), 1268 (vs), 1172 (m), 1104 (s), 1074 (s), 980 (m), 953 (s), 926 (m), 853 (s), 752 (m), 710 (m). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.5 (s, 9H, CH_3). — $^{19}\text{F-NMR}$: δ = -76.0 [d, $^3J(\text{FC}-\text{CF}_3)$ = 12.2 Hz, 6F, CF_3], -160.6 (sept, 1F, CF). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 121.0 [q, $^1J(\text{C}-\text{F})$ = 284.2, von d, $^2J(\text{FC}-\text{CF}_3)$ = 28.6 Hz, 2C, CF_3], 92.6 [d, $^1J(\text{C}-\text{F})$ = 286.1, von sept, $^2J(\text{FC}-\text{CF}_3)$ = 36.2 Hz, 1C, CF], 2.2 (q, 3C, CH_3). — $^{77}\text{Se-NMR}$: δ = 159.2 [d, $^2J(\text{Se}-\text{CF})$ = 17.6, von sept, $^3J(\text{Se}-\text{C}(\text{CF}_3)_2)$ = 8.8 Hz, von m, 1Se]. — $^{29}\text{Si-NMR}$: δ = 22.7 [d, $^3J(\text{Si}-\text{CF})$ = 8.5, von m, $^2J(\text{Si}-\text{CH}_3)$ = 7.3 Hz, 1Si]. — MS: m/z (%) = 250 (3) [$\text{HSiCF}(\text{CF}_3)_2^+$], 230 (5) [$(\text{CF}_3)_2\text{CSe}^+$], 211 (7) [$\text{C}_3\text{F}_7\text{Se}^+$], 161 (13) [CF_3CSe^+], 147 (100) [$\text{C}_2\text{F}_5\text{Si}^+$], 111 (6) [FCSe^+], 73 (59) [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$], 69 (12) [CF_3^+].

$\text{C}_6\text{H}_9\text{F}_7\text{SeSi}$ (321.2) Bcr. C 22.44 H 2.82 Gef. C 22.2 H 2.9

3,6-Dihydro-4-methyl-2,2-bis(trifluormethyl)-2H-selenin (5a) und 3,6-Dihydro-5-methyl-2,2-bis(trifluormethyl)-2H-selenin (5b): In einem ausgeheizten 250-ml-Dreihalskolben werden 12.0 g (152.0 mmol) Selen, 4.0 g (26.3 mmol) frisch getrocknetes CsF und 100 ml wasserfreies DMF gegeben. Des weiteren werden 20.0 g (293.6 mmol) Isopren zugesetzt. Der Kolben wird mit einem Rückflußkühler, auf den ein Blasenzähler mit konz. Schwefelsäure aufgesetzt ist, einem Gaseinleitungsrohr, einem Thermometer und einem Magnetrührstab bestückt. Die Suspension wird stark gerührt und bei 45°C Hexafluorpropen eingeleitet. Nachdem das Inert-Gas aus der Apparatur verdrängt ist, stellt man den Gasdurchsatz so ein, daß man mit Hilfe des Blasenzählers eine vollständige Absorption des Hexafluorpropens beobachtet. Die exotherme Reaktion ist beendet, wenn das Selen völlig verbraucht ist und man eine rote Lösung erhält. Der Verbrauch an Hexafluorpropen beträgt 57.0 g (379.9 mmol). Die Lösung wird auf Wasser gegossen, die Phasen werden getrennt und von der organischen Phase alle Substanzen, die im Wasserstrahlvak. bei einer Ölbadtemp. von 160°C destilliert werden können, entfernt. Aus dem braunen Rückstand wird das Isomeren-Gemisch bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr/45°C destilliert. Die erhaltene farblose Flüssigkeit ist bei Raumtemp. stabil und reagiert nicht mit Luft und Wasser. Ausb. 36.5 g (81%), Isomerenverhältnis **5a:5b** = 1:2.7 (aus $^1\text{H-NMR}$). — IR: $\tilde{\nu}$ = 2929 cm^{-1} (m), 1660 (w), 1450 (m), 1428 (w), 1299 (s), 1263 (vs), 1234 (vs), 1195 (vs), 1131 (m), 1075 (m), 1017 (s), 941 (s), 843 (m), 738 (s), 705 (m). — MS: m/z (%) = 298 (100) [M^+], 283 (20) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 229 (13) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3$], 217 (32) [$\text{M}^+ - \text{HSe}$], 197 (19) [$\text{M}^+ - \text{HSe} - \text{HF}$], 177 (27) [$\text{M}^+ - \text{HSe} - 2\text{HF}$], 147 (22) [$\text{C}_5\text{H}_8\text{Se}^+$], 127 (40) [$\text{M}^+ - \text{HSe} - \text{CF}_3\text{H}$], 69 (42) [CF_3^+], 68 (50) [C_5H_8^+].

$\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_6\text{Se}$ (297.1) Ber. C 32.34 H 2.71
Gef. C 32.3, 32.2 H 2.5, 2.5

5a: $^1\text{H-NMR}$: δ = 5.9 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.1 Hz, 1H, 5-H), 1.8 (s, 3H, CH_3), 3.3 (d, 2H, 6-H), 2.6 (s, 2H, 3-H). — $^{19}\text{F-NMR}$: δ = -68.8 (s, 6F, CF_3). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 136.2 (s, 1C, C-4), 122.3 (d, 1C, C-5), 18.2 (t, 1C, C-6), 56.3 [sept, $^2J(\text{C}(\text{CF}_3)_2)$ = 25.5 Hz, 1C, C-2], 30.3 (t, 1C, C-3), 125.3 [q, $^1J(\text{C}-\text{F})$ = 283.0 Hz, 2C, CF_3]. — $^{77}\text{Se-NMR}$: δ = 328.5 [t, $^2J(\text{Se}-\text{CH}_2)$ = 17.8, von sept, $^3J(\text{Se}-\text{C}(\text{CF}_3)_2)$ = 7.3 Hz, 1Se].

5b: $^1\text{H-NMR}$: δ = 5.6 (t, $^3J_{3,4}$ = 6.1 Hz, 1H, 4-H), 1.8 (s, 3H, CH_3), 3.2 (s, 2H, 6-H), 2.6 (d, 2H, 3-H). — $^{19}\text{F-NMR}$: δ = -68.6

(s, 6F, CF_3). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 120.7 (d, 1C, C-4), 137.8 (s, 1C, C-5), 21.8 [t, 1C, C-6, im $^{13}\text{C}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zusätzlich $^1J(\text{C}-6\text{-Se})$ = 59.9 Hz], 56.3 [sept, $^2J(\text{C}-2\text{-CF}_3)$ = 25.5 Hz, 1C, C-2], 26.0 (t, 1C, C-3), 125.3 [q, $^1J(\text{C}-\text{F})$ = 283.0 Hz, 2C, CF_3]. — $^{77}\text{Se-NMR}$: δ = 336.2 [d, $^2J(\text{Se}-\text{CH}_2)$ = 19.0, von sept, $^3J(\text{Se}-\text{C}-\text{CF}_3)$ = 7.3 Hz, 1Se].

9,10-Dihydro-12,12-bis(trifluormethyl)-9,10-episelenonemethanoanthracen (6): Die Versuchsdurchführung erfolgt analog zur Darstellung von **5a** und **5b** mit 24.0 g (304.0 mmol) Selen und 50.0 g (280.5 mmol) Anthracen statt Isopren. Die Reaktion ist nach 3 d beendet, wobei 68.4 g (455.9 mmol) Hexafluorpropen verbraucht worden sind. Die Reaktionsmischung wird auf Wasser gegossen. Der dabei entstehende Niederschlag wird in Benzol aufgelöst, und die Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird bis zur Trockne eingeengt, wobei man einen gelben Feststoff erhält. Dieser wird in der Siedehitze in der gerade erforderlichen Menge Diethylether gelöst und die Lösung danach auf -80°C abgekühlt. Das dabei ausfallende Anthracen wird abfiltriert, das Filtrat bis zur Trockne eingeengt und derselbe Vorgang mit CHCl_3 wiederholt. Der danach erhaltene Feststoff wird mit Toluol gewaschen. Man erhält farbloses **6**, das an der Luft stabil und bei Raumtemp. unbegrenzt haltbar ist. Ausb. 43.3 (35%), Schmp. 99°C. — IR: $\tilde{\nu}$ = 3773 cm^{-1} (w), 3080 (w), 3067 (w), 3047 (w), 3027 (w), 2362 (w), 2335 (w), 1700 (m), 1653 (m), 1457 (m), 1249 (vs), 1184 (s), 1163 (s), 957 (m), 936 (m), 763 (s), 750 (s), 705 (s), 649 (s), 612 (m). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 7.2 (m, 8H, Ph), 5.4 (s, 1H, 9-H), 5.0 (s, 1H, 10-H). — $^{19}\text{F-NMR}$: δ = -62.6 (s, 6F, CF_3). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 41.2 [d, $^1J(\text{C}-\text{H})$ = 150.7 Hz, 1C, C-10], 47.7 [d, $^1J(\text{C}-\text{H})$ = 141.1 Hz, 1C, C-9], 67.7 [sept, $^2J(\text{C}(\text{CF}_3)_2)$ = 24.8 Hz, 1C, C-12], 124.8 [q, $^1J(\text{C}-\text{F})$ = 286.1 Hz, 2C, CF_3], 142.7 (s, 2C, Ph), 139.0 (s, 2C, Ph). — $^{77}\text{Se-NMR}$: δ = 576.0 [d, $^2J(\text{Se}-\text{CH})$ = 36.4, von sept, $^3J(\text{Se}-\text{C}(\text{CF}_3)_2)$ = 3.4 Hz, 1Se]. — MS: m/z (%) = 408 (8) [M^+], 259 (4) [$\text{M}^+ - \text{SeCF}_3$], 230 (3) [$(\text{CF}_3)_2\text{CSe}^+$], 178 (100) [$\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$], 149 (82) [$\text{C}_{12}\text{H}_9^+$], 69 (22) [CF_3^+].

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{Se}$ (402.2) Ber. C 50.14 H 2.48
Gef. C 50.5, 50.4 H 2.8, 2.8

3,6-Dihydro-4,5-dimethyl-2,2-bis(trifluormethyl)-2H-selenin (7): 8.0 g (19.6 mmol) **6** werden in einen 250-ml-Kolben in 100 ml Benzol gelöst und 8.2 g (99.8 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien zugegeben. Die Lösung wird 40 h unter Rückfluß erhitzt, wonach ein $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zeigt, daß das Edukt vollständig verbraucht und nur ein fluorhaltiges Produkt entstanden ist. Die Lösung wird auf ca. ein Drittel eingeengt, wobei Anthracen ausfällt, das abfiltriert wird. Das restliche Benzol wird im Wasserstrahlvak. abdestilliert. Eine Destillation der restlichen Lösung liefert bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr/42°C **7** als farblose, an der Luft stabile Flüssigkeit, die bei Raumtemp. unbegrenzt haltbar ist. Ausb. 5.1 g (84%). — IR: $\tilde{\nu}$ = 2996 cm^{-1} (m), 2926 (s), 2967 (m), 1582 (m), 1449 (s), 1427 (m), 1387 (m), 1339 (s), 1314 (vs), 1258 (vs), 1085 (vs), 1045 (s), 1011 (m), 964 (vs), 946 (vs) 902 (s), 822 (m), 745 (s), 710 (s), 612 (s), 515 (m). — $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.9 (s, 3H, CH_3), 1.8 (s, 3H, CH_3), 2.6 (s, 2H, 3-H), 3.2 (s, 2H, 6-H). — $^{19}\text{F-NMR}$: δ = -68.5 (s, 6F, CF_3). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 18.3 (q, 1C, CH_3), 19.9 (q, 1C, CH_3), 24.3 [t, 1C, C-6, im $^{13}\text{C}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zusätzlich $^1J(\text{C}-6\text{-Se})$ = 43.9 Hz], 32.4 (t, 1C, C-3), 58.3 [sept, $^2J(\text{C}(\text{CF}_3)_2)$ = 24.8 Hz, 1C, C-2], 125.4 [q, $^1J(\text{C}-\text{F})$ = 280.4 Hz, 2C, CF_3], 127.9 (s, 1C, C-5), 130.8 (s, 1C, C-4). — $^{77}\text{Se-NMR}$: δ = 356.7 [t, $^2J(\text{Se}-\text{CH}_2)$ = 18.5, von sept, $^3J(\text{Se}-\text{C}(\text{CF}_3)_2)$ = 7.0 Hz, 1Se]. — MS: m/z (%) = 312 (100) [M^+], 297 (51) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 283 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 161 (15) [CF_3CSe^+], 147 (28) [$\text{C}_5\text{H}_7\text{Se}^+$], 145 (34) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Se}^+$], 133 (30) [$\text{C}_4\text{H}_5\text{Se}^+$], 82 (41) [C_6H^+], 69 (19) [CF^+], 67 (84) [C_5H^+].

$\text{C}_{9}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{Se}$ (311.1) Ber. C 34.74 H 3.24
Gef. C 35.0, 35.1 H 3.2, 3.2

CAS-Registry-Nummern

1: 36827-57-3 / 2: 129541-20-4 / 3: 129541-21-5 / 4: 129541-26-0 /
 5a: 129541-23-7 / 5b: 129541-22-6 / 6: 129541-24-8 / 7: 129541-
 25-9 / $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$: 116-15-4 / $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$: 78-
 79-5 / $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$: 513-81-5 / Anthracen: 120-
 12-7

¹⁾ A. Haas, M. Spehr, *Chimia* **42** (1988) 265.
²⁾ R. Boese, A. Haas, M. Spehr, *Chem. Ber.* **123** (1990) 51.
³⁾ J. Grobe, D. Le Van, J. Welzel, *J. Organomet. Chem.* **340** (1988) 153.
⁴⁾ J. Grobe, D. Le Van, J. Wezel, *J. Organomet. Chem.* **386** (1990) 321.
⁵⁾ M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 3517.

A. Haas, C. Limberg, M. Spehr

⁶⁾ B. L. Dyatkin, S. R. Sterlin, L. G. Zhuravkova, B. I. Martynov, E. I. Mysov, I. L. Knunyants, *Tetrahedron* **29** (1973) 2759.
⁷⁾ C. J. Marsden, *J. Fluorine Chem.* **5** (1975) 423.
⁸⁾ A. Darmadi, A. Haas, B. Koch, *Z. Naturforsch.*, Teil B, **35** (1980) 526.
⁹⁾ A. Darmadi, A. Haas, H. Willner und H. Schnöckel, *Z. Naturforsch.*, Teil B, **36** (1981) 1261.
¹⁰⁾ D. C. England, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 153.
¹¹⁾ A. Haas, S. R. Sterlin, unveröffentlichte Ergebnisse.
¹²⁾ G. A. Krafft, P. T. Meinke, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8679.
¹³⁾ K. Fukui, *Angew. Chem.* **94** (1982) 852; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 801.
¹⁴⁾ G. Erker, R. Hock, R. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 624.
¹⁵⁾ G. W. Kirby, A. N. Trethewey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1153.

[218/90]