

| Verbindung                                                       | fest in KBr<br>$\bar{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] | Lösung in Wasser<br>$\bar{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] | Bemerkung                                                             |
|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Na <sub>2</sub> [Ni(CNO) <sub>4</sub> ] · 5 H <sub>2</sub> O     | 2267 m*<br>2185 m                              | 2242 m<br>2167 m                                    | $\nu_{C-N}$ und $\nu_{N-O} + \nu_{N-O}$                               |
| Na <sub>4</sub> [Fe(CNO) <sub>6</sub> ] · 18 H <sub>2</sub> O    | 1126 s<br>2195 m<br>2147 ww (sh)<br>2057 ww    | 1111 s<br>2184 m<br>2059 ww                         | $\nu_{N-O}$<br>$\nu_{C-N}$                                            |
| [Cren <sub>3</sub> ][Co(CNO) <sub>6</sub> ] · 3 H <sub>2</sub> O | 1049 s<br>2241 m-s<br>2161 m<br>1097 s         | 1031 s                                              | $\nu_{N-O}$<br>$\nu_{C-N}$ und $\nu_{N-O} + \nu_{N-O}$<br>$\nu_{N-O}$ |

Tab. 1. IR-Absorptionsfrequenzen von Fulminato-Komplexen. s = stark, m = mittel, ww = sehr schwach, (sh) = Schulter.

Verbindung zeigt ein magnetisches Moment von 3,98 B.M. entsprechend den drei ungepaarten Elektronen des komplexen Chrom(III)-Kations.

Die IR-Spektren der Verbindungen zeigen im Bereich von ca. 4,5  $\mu$  die C-N-, bei ca. 9  $\mu$  die N-O-Valenzschwingungen (vgl. Tab. 1). Im Spektrum von Na<sub>2</sub>[Ni(CNO)<sub>4</sub>] · 5 H<sub>2</sub>O und [Cr(en)<sub>3</sub>][Co(CNO)<sub>6</sub>] · 3 H<sub>2</sub>O werden bei 2200 cm<sup>-1</sup> zwei intensive Absorptionen beobachtet, von denen jeweils eine Bande einer Kombinationsschwingung von N-O-Gruppen zugeordnet werden kann. Die hohe Intensität der Kombinationsschwingungen kann auf Fermi-Resonanz mit den C-N-Schwingungen zurückgeführt werden. Das Auftreten von jeweils nur einer intensiven C-N- und N-O-Schwingung macht

es wahrscheinlich, daß in diesen Fulminato-Komplexen eine lineare M-C-N-O-Anordnung (M = Metall) vorliegt. Weitere Aussagen über die Struktur sollen erst nach Aufnahme des längerwelligen Spektralbereichs gemacht werden. Besonders interessant erscheint die Frage, inwieweit das Fulminat-Ion in seinen Komplexen als  $\pi$ -Elektronen-Acceptor wirken kann.

Über weitere spektroskopische (IR- und UV-Spektren) sowie präparative Untersuchungen an Fulminato-Komplexen soll demnächst berichtet werden.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. HIEBER darf ich für die großzügige Förderung und Unterstützung herzlich danken. Herrn Dipl.-Chem. R. KRAMOLOWSKY bin ich für die Durchführung der magnetischen Messungen zu Dank verpflichtet.

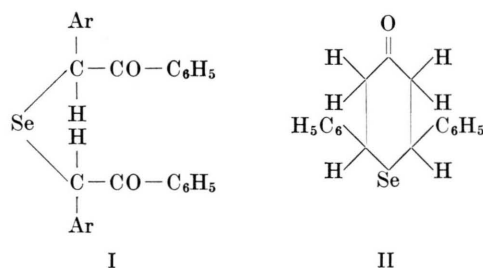
### Untersuchungen an Organoselen-Verbindungen III<sup>1</sup> Additionen von Selenwasserstoff sowie aliphatischen und aromatischen Selenolen an ungesättigte Kohlenstoff-Bindungen

Von JÜRGEN GOSSELCK UND ERNST WOLTERS

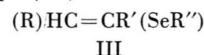
Chemisches Institut der Justus Liebig-Universität Gießen  
(Z. Naturforsch. 17 b, 131–132 [1962]; eingeg. am 28. September 1961)

Die spontane Addition von Selenophenolen an Chalkone führt, wie GILMAN und CASON<sup>2</sup> zeigten, unter Eintritt des Arylselen-Restes in  $\beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe zu  $\alpha$ -Phenacyl-aralkyl-aryl-seleniden. Wir fanden, daß sich auch Selenwasserstoff an Chalkone bzw. Dibenzalacetone addiert. Hierbei entstehen im ersteren Fall  $\alpha, \alpha'$ -Diaroyl-aralkyl-selenide (I), im letzteren das 2.6-Diphenyl-selenopyranon (II).

Ebenso lassen sich Selenwasserstoff sowie aliphatische und aromatische Selenole an die C $\equiv$ C-Bindung anlagern. Die Additionen wurden entweder in absolut ätherischer Lösung unter Zusatz katalytischer Mengen



von Piperidin oder durch einfaches Zusammengeben der Komponenten bei Raumtemperatur vorgenommen. Die große Oxydationsempfindlichkeit der Selenole bedingte strengen Luftausschluß. Man erhält auf diese Weise leicht in exothermer Reaktion  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Selenide<sup>3</sup> des Typs (III)



Die Addukte schieden sich nach mehreren Stdn. oder nach dem Verdampfen des Lösungsmittels kristallin ab

<sup>1</sup> I. Mitt.: J. GOSSELCK, Z. Naturforsch. 16 b, 404 [1961].  
II. Mitt.: J. GOSSELCK u. H. BARTH, Z. Naturforsch. 16 b, 280 [1961].

<sup>2</sup> H. GILMAN u. L. F. CASON, J. Amer. chem. Soc. 73, 1074 [1951].

<sup>3</sup> H. FUNK u. W. PAPPENROTH haben die Darstellung von 2.2'-Dibrom-divinyl-selenid-dibromid aus Acetylen, SeO<sub>2</sub> und HBr beschrieben, J. prakt. Chem. (4) 8, 263 [1959]. — L. CHIERICI u. F. MONTANARI, Boll. sci. Fac. Chim. ind. Bologna 14, 78 [1956].

| Nr. | R                                 | R'                             | R''                                            | Ausgangskomp.                                         | Schmp.   | Farbe und Kristallf. | Bruttoformel                                      | Mol.-Gew. | C-Werte ber. gef. | H-Werte ber. gef. |
|-----|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------|----------------------|---------------------------------------------------|-----------|-------------------|-------------------|
| 1   | -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    | -H                             | -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | Phenylacetylen und Selenophenol                       | 45–47°   | farblose Rhomben     | C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Se                | 259,20    | 64,97             | 4,67              |
| 2   | -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | β-Phenylpropionsäure-äthylester u. Selenophenol       | 30–31°   | gelbe Nad.           | C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> Se | 331,26    | 61,62             | 4,83              |
| 3   | -COCH <sub>3</sub>                | -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | Acetylphenylacetylen u. Selenophenol                  | 108–109° | gelbe Nad.           | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> OSe               | 301,23    | 63,79             | 4,68              |
| 4   | -COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | -H                             | -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | Benzoylacetylen u. Selenophenol                       | 86–87°   | gelbe Nad.           | C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> OSe               | 287,21    | 62,72             | 4,21              |
| 5   | -COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | -H                             | -CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | Benzoylacetylen und Benzylselenol                     | 93–94°   | hellgelbe Blättchen  | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> OSe               | 301,24    | 63,79             | 4,68              |
| 6   | -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | -C≡CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>          | β-Phenylpropionsäure-äthylester und H <sub>2</sub> Se | 145–146° | farblose Stäbchen    | C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> Se | 429,36    | 61,53             | 5,17              |
| 7   | -COOH                             | -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | -C≡CHCOOH                                      | durch Verseifung von 6                                | 266–267° | farblose Sternchen   | C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> Se | 373,25    | 57,92             | 3,78              |
| 8   | -COOH                             | -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | durch Verseifung von 2                                | 123°     | lange gelbe Nadeln   | C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> Se | 303,21    | 59,41             | 3,39              |

und ließen sich durch Umkristallisieren aus Äthanol von geringen Mengen mitentstandener Diselenide befreien. Die Ausbeuten lagen durchweg zwischen 60 bis 80 Prozent. Eine Auswahl der dargestellten Substanzen findet sich in Tab. 1.

Nach unseren bisherigen Feststellungen scheinen die Additionen in hohem Maße stereospezifisch zu verlaufen. Dies ist zur Zeit Gegenstand näherer Untersuchungen.

Nach der gleichen Methode haben wir die isologen Schwefelverbindungen hergestellt und ihre IR-Absorptionen mit denjenigen der ungesättigten Selenverbindungen verglichen. Wie aus den folgenden Abb. (1 a, b und 2 a, b) zu ersehen ist, besitzen die IR-Spektren derartiger Isologenpaare eine *bemerkenswerte Ähnlichkeit* sowohl hinsichtlich Lagen und Konturen, als auch häufig der Intensitäten der Banden.

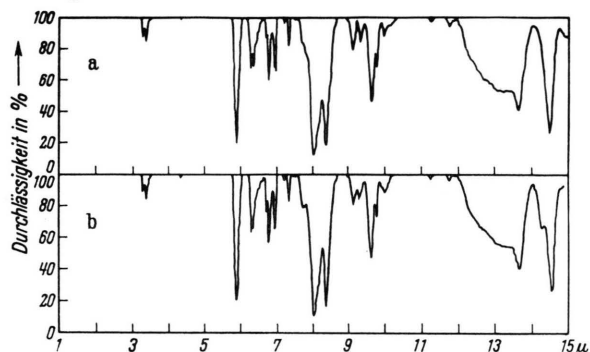


Abb. 1 a und 1 b. IR-Spektren von β-(Phenylseleno-)zimtsäureäthylester (1 a) und β-(Phenylthio-)zimtsäureäthylester (1 b).

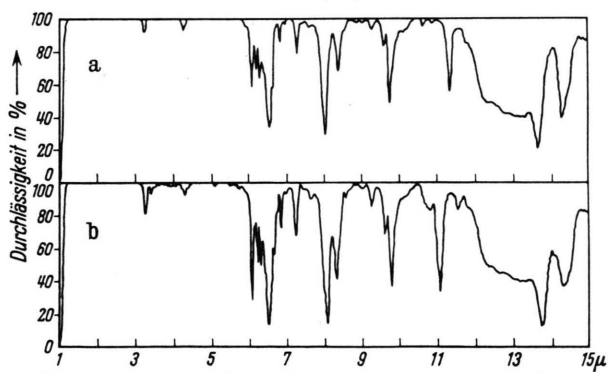


Abb. 2 a und 2 b. IR-Spektren von (Benzoyl-)vinyl-benzylselenid (2 a) und (Benzoyl-)vinyl-benzylsulfid (2 b). Sämtliche IR-Spektren in 0,2-m. CCl<sub>4</sub>-Lösung.

Der Vergleich der Spektren isologer Verbindungen beschränkt sich nicht auf die oben beschriebenen ungesättigten Selenide; er hat sich als *allgemein anwendbares Hilfsmittel* bei der Strukturaufklärung unbekannter Organoselen-Verbindungen bewährt, da die in Frage kommenden Schwefelisologen in der Regel präparativ wesentlich leichter zugänglich sind.

Herrn Professor Dr. F. KRÖHNKE danken wir herzlich für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit. Der eine von uns (J. G.) dankt den Farbwerken Hoechst A.G. für ein Stipendium. Herr W. AUGSTEIN hat wertvolle präparative Hilfe geleistet.

Tab. 1. α,β-Ungesättigte Selenide des Typs (R) HC=CR' (SeR'').