

Untersuchungen an Selen-Verbindungen. LXIII<sup>1)</sup>

## Über die Verbindungen $C_6H_5Se(OCH_3)_{3-n}X_n$ [ $n = 1, 2$ ] und $(C_6H_5)_2Se(OCH_3)X$

Von V. HORN und R. PAETZOLD

Inhaltsübersicht. Bei der Reaktion von  $C_6H_5Se(OCH_3)_3$  mit  $C_6H_5SeX_3$  ( $X = Br, Cl$ ) im Molverhältnis 2:1 bzw. 1:2 entstehen  $C_6H_5Se(OCH_3)_2X$  bzw.  $C_6H_5Se(OCH_3)X_2$ . Aus  $C_6H_5Se(OCH_3)_2Br$  und  $AgNO_3$  entsteht  $C_6H_5Se(OCH_3)_2NO_3$ .  $(C_6H_5)_2Se(OCH_3)_2$  reagiert mit  $(C_6H_5)_2SeX_2$  zu  $(C_6H_5)_2Se(OCH_3)X$ . Alle Verbindungen sind farblose bzw. gelbe kristalline Substanzen. Das Nitrat ist ionogen aufgebaut entsprechend der Formel  $[C_6H_5Se(OCH_3)_2]^+ NO_3^-$ . Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Zahl und der Natur der Substituenten, der Lage der Se—O- und C—O-Valenzschwingungsbanden und der Natur der thermischen Zersetzungsprozesse.

Studies on Selenium Compounds. LXIII. The Compounds  $C_6H_5Se(OCH_3)_{3-n}X_n$  [ $n = 1, 2$ ] and  $(C_6H_5)_2Se(OCH_3)X$

Abstract. Reaction of  $C_6H_5Se(OCH_3)_3$  and  $C_6H_5SeX_3$  ( $X = Br, Cl$ ) in molar ratios 2:1 or 1:2 yields  $C_6H_5Se(OCH_3)_2X$  and  $C_6H_5Se(OCH_3)X_2$ , resp. Reaction of  $C_6H_5Se(OCH_3)_2Br$  and  $AgNO_3$  yields  $C_6H_5Se(OCH_3)_2NO_3$  which forms ionic crystals.  $(C_6H_5)_2Se(OCH_3)_2$  reacts with  $(C_6H_5)_2SeX_2$  forming  $(C_6H_5)_2Se(OCH_3)X$ . The compounds are colourless or yellow crystalline solids. A correlation exists between the number and nature of the substituents, the position of the Se—O and C—O valence vibrations of the Se—OCH<sub>3</sub> groups, and the nature of the decomposition processes.

### 1. Einleitung

Von Phenylselen-IV-Verbindungen sind bisher nur die Verbindungen  $C_6H_5SeCl_3$ ,  $C_6H_5SeBr_3$ ,  $(C_6H_5)_2SeCl_2$ ,  $(C_6H_5)_2SeBr_2$ <sup>2)</sup>,  $(C_6H_5)_2Se(OCH_3)_2$ <sup>3)</sup> und  $C_6H_5Se(OCH_3)_3$ <sup>1)</sup> bekannt geworden. Sie besitzen verzerrt trigonal-bipyramidale Strukturen. Die Phenylgruppe(n) und das freie Elektronenpaar nehmen dabei stets äquatoriale Positionen ein. In Verbindungen des Typs  $(C_6H_5)_3SeX$  ( $X = F, Cl, Br, J, NO_3$ ) ist der Substituent X ionisch

<sup>1)</sup> LXII: Mitt.: V. HORN u. R. PAETZOLD, Z. anorg. allg. Chem. **398**, 173 (1973).

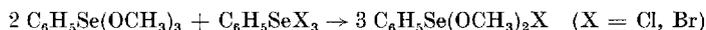
<sup>2)</sup> HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, **9**, Stuttgart 1955.

<sup>3)</sup> R. PAETZOLD u. U. LINDNER, Z. anorg. allg. Chem. **350**, 295 (1967).

gebunden<sup>2)</sup>. Um zu sehen, wie sich die Spektren und Eigenschaften solcher Verbindungen bei Variation der Substituenten am vierbindigen Selenatom in der Reihe  $(C_6H_5)Se(OCH_3)_{3-n}X_n$  [ $n = 0, 1, 2, 3$ ] und  $(C_6H_5)_2Se(OCH_3)_{2-n}X_n$  [ $n = 0, 1, 2$ ] ändern, präparierten wir alle Phenylselenmethoxidchloride und -bromide und untersuchten sie IR-spektroskopisch. Verbindungen dieses Typs sind bisher noch nicht in der Literatur beschrieben.

## 2. Darstellung und Eigenschaften

Beim Vereinigen der Lösungen von  $C_6H_5Se(OCH_3)_3$  in Äther und  $C_6H_5SeCl_3$  bzw.  $C_6H_5SeBr_3$  in THF im Molverhältnis 2:1 fallen sehr rasch in nahezu quantitativer Ausbeute das farblose  $C_6H_5Se(OCH_3)_2Cl$  bzw. das gelbe  $C_6H_5Se(OCH_3)_2Br$  feinkristallin aus:



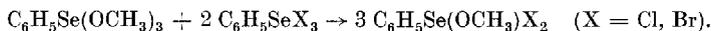
Beide Verbindungen lassen sich aus Methylenchlorid umkristallisieren. In anderen Lösungsmitteln sind sie nur wenig (THF,  $CH_3CN$ ,  $CH_3OH$ ,  $CHCl_3$ ) oder praktisch nicht (Benzol, Dioxan,  $CCl_4$ , Äther) löslich.

$C_6H_5Se(OCH_3)_2Br$  läßt sich mit  $AgNO_3$  in einem Methylenchlorid/Acetonitril-Gemisch in  $C_6H_5Se(OCH_3)_2NO_3$  überführen:



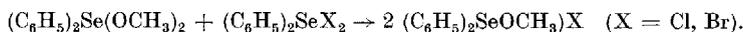
$C_6H_5Se(OCH_3)_2NO_3$  bildet farblose Kristallnadeln, die löslich sind in  $CH_2Cl_2$ , weniger in  $CH_3CN$  und nicht in Äther.

Wird zu einer Lösung von  $C_6H_5Se(OCH_3)_3$  in Äther langsam eine Lösung von  $C_6H_5SeCl_3$  bzw.  $C_6H_5SeBr_3$  in THF im Molverhältnis 1:2 zugegeben, so fallen zuerst die Phenylselenidmethoxidhalogenide  $C_6H_5Se(OCH_3)_2X$  aus, die sich dann bei weiterer Halogenidzugabe wieder auflösen. Die Lösung ist nach beendeter Reaktion vollkommen klar. Nach dem Einengen und Versetzen mit etwas Äther kristallisieren das grobkristalline farblose  $C_6H_5Se(OCH_3)_2Cl$  bzw. das gelbe  $C_6H_5Se(OCH_3)_2Br$  aus:



Die Substanzen sind löslich und umkristallisierbar in THF,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ , weniger in  $CH_3CN$  und nicht merklich löslich in Benzol,  $CCl_4$  und Äther. Das Dinitrat  $C_6H_5Se(OCH_3)_2(NO_3)_2$  konnte in Analogie zur Synthese des Mononitrats  $C_6H_5Se(OCH_3)_2NO_3$  nicht dargestellt werden.

Bei der Umsetzung von  $(C_6H_5)_2Se(OCH_3)_2$  mit  $(C_6H_5)_2SeCl_2$  bzw.  $(C_6H_5)_2SeBr_2$  in THF im Molverhältnis 1:1 entstehen nach Entfernen des Lösungsmittels und Behandeln des Rückstandes mit wenig Äther das feinkristalline farblose  $(C_6H_5)_2Se(OCH_3)Cl$  bzw. das gelbe  $(C_6H_5)_2Se(OCH_3)Br$ :



Die Substanzen lösen sich in THF,  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$  und sind unlöslich in Benzol,  $CCl_4$  und Äther.

Alle beschriebenen Verbindungen sind äußerst feuchtigkeitsempfindlich und hydrolysieren rasch an feuchter Luft oder in Wasser.

Beim Erwärmen über ihren Schmelzpunkt zersetzen sich die Verbindungen unter Abspaltung gasförmiger Reaktionsprodukte. Schmelzpunkte, Analysen und die gasförmigen Reaktionsprodukte der thermischen Zersetzung sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Bei der thermischen Zersetzung spielen 2 Prozesse eine Rolle:

1. Die Abspaltung gasförmiger Methylverbindungen ( $CH_3Cl$ ,  $CH_3Br$ ,  $CH_3NO_2$ ), die auch bei analogen Verbindungen, wie  $ClSe(OCH_3)_3$ ,  $BrSe(OCH_3)_3$ ,  $Cl_2Se(OCH_3)_2$ <sup>4)</sup>,  $Br_nSi(OCH_3)_{4-n}$ <sup>5)</sup> und  $ClAs(OCH_3)_4$ <sup>6)</sup> beobachtet wird.

2. Die Redoxreaktion zwischen Selen(IV) und der  $OCH_3$ -Gruppe unter Bildung der Se(II)-Verbindungen  $(C_6H_5)_2Se_2$  bzw.  $(C_6H_5)_2Se$  und Formaldehyd. Solche Reaktionen werden beispielsweise auch bei der thermischen Zersetzung von  $(CH_3)_2Se(OCH_3)_2$ <sup>3)</sup> und  $C_6H_5Se(OCH_3)_3$ <sup>1)</sup> beobachtet.

Prozeß 1 wird gefördert durch eine Zunahme, Prozeß 2 dagegen durch eine Abnahme der  $Se-OCH_3 =$  Bindungsstärke (s. Abschn. 3).

Tabelle 1

Analysenergebnisse, Schmelzpunkte und gasförmige Reaktionsprodukte der thermischen Zersetzung von Phenylselenmethoxidhalogeniden und  $C_6H_5Se(OCH_3)_2NO_2$

Verbindung	% Se		% $OCH_3$		% Halogen (bzw. % $NO_2$ )		Fp. (°C)	gasförmige Produkte der thermischen Zersetzung
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.		
$C_6H_5Se(OCH_3)_2Cl$	31,2	31,0	24,5	24,8	14,0	14,0	129–131	$H_2CO$ , $CH_3Cl$
$C_6H_5Se(OCH_3)_2Br$	26,5	26,4	20,8	21,1	26,9	26,9	125–126	$H_2CO$ , $CH_3Br$
$C_6H_5Se(OCH_3)_2NO_2$	28,2	28,2	22,2	22,7	22,2	22,1	65–67	$H_2CO$ , $CH_3NO_2$
$C_6H_5Se(OCH_3)Cl_2$	30,6	30,5	12,0	12,5	27,5	27,5	72–75	–, $CH_3Cl$
$C_6H_5Se(OCH_3)Br_2$	22,8	22,8	8,93	9,09	46,2	45,9	85–87	$H_2CO$ , $CH_3Br$
$(C_6H_5)_2Se(OCH_3)Cl$	26,4	26,4	10,4	10,5	11,9	12,2	127	$H_2CO$ , $CH_3Cl$
$(C_6H_5)_2Se(OCH_3)Br$	23,0	22,8	9,01	8,30	23,3	23,4	121	$H_2CO$ , –

### 3. Diskussion der IR-Spektren

Die IR-Spektren der Verbindungen sind in Tab. 2 mitgeteilt und zugeordnet. Wegen der großen Ähnlichkeit der Spektren der Chlor- und Bromverbindungen haben wir auf die Wiedergabe der Spektren der Chlorverbindungen verzichtet. Die inneren Schwingungen der  $C_6H_5$ - und  $OCH_3$ -Gruppen sind weitgehend lagekonstant und können durch Vergleich mit bekannten Verbindungen<sup>1)3)</sup> zugeordnet werden.

<sup>4)</sup> M. REICHENBÄCHER, Dissertation Friedrich-Schiller-Universität Jena 1971.

<sup>5)</sup> R. S. BOTTEI u. L. J. KUZMA, J. inorg. nuclear Chem. **30**, 415 (1968).

<sup>6)</sup> D. HASS u. I. CECH, Z. Chem. **9**, 384 (1969).

Tabelle 2

Ausgewählte IR-Spektren von  $C_6H_5Se(OCH_3)_2X$ - und  $(C_6H_5)_2Se(OCH_3)_2X$ -Verbindungen

$C_6H_5Se(OCH_3)_2Br$	$C_6H_5Se(OCH_3)_2NO_3$	$C_6H_5Se(OCH_3)_2Br_2$	$(C_6H_5)_2Se(OCH_3)_2Br$	Zuordnung	
				nach <sup>1)</sup> *)	nach <sup>7)</sup>
—	~400 m	~400 m	~402 w		w
427 w	—	—	429 vw	} $\Delta_1$ und $\delta$ Gerüst	
455 w	—	—	—		
468 w(sh)	—	—	—		
—	—	465 s	466 s	} $\nu$ 1 PhSe	y
484 m	484 m	—	482 m(sh)		
556 s	597 s	—	518 s	} $\nu$ Se—O	
602 s	628 m	603 vs	—		
—	636 m(sh)	—	—	} $\Delta_2$	s
615 m(sh)	613 m	615 m(sh)	613 w		
673 w(sh)	670 w(sh)	667 w(sh)	—	} $\Delta_3$ und $\nu_2$ PhSe	v
686 m	687 m	679 s	680 s		
753 s	753 s	746 vs	742 vs	} $\nu_1$	f
764 m(sh)	—	—	748 vs		
—	829 w	—	—	} $\nu$ NO <sub>2</sub>	
855 vw	—	850 vw	836 w		
940 w(sh)	925 w(sh)	935 w(sh)	918 w	} $\nu$ C—O+( $\nu_2$ )	j
971 vs	963 vs	972 vs	988 vs		
980 m(sh)	—	—	998 vs	} $\omega_1$	p
1002 vw(sh)	1003 w(sh)	1000 w	—		
1024 w	1023 w	1023 m	1020 s	} $\delta_1$	b
1052 vw	1041 w	1055 m	1055 m		
1062 w	1068 w	1070 w	1069 m	} $\nu_1$ PhSe	d
1076 vw	—	—	—		
1105 w	1100 w	1096 w	1097 w	} KPh	Komb.
—	1150 w(sh)	1155 w	—		
—	1170 w(sh)	—	1163 w	} $\delta_2$ und $\nu_e$ CH <sub>3</sub> und $\delta_3$	c
1188 w	1182 m	1181 w	1178 m		
1200 vw	—	—	—	} $\delta_4$	a
1290 w	1290 w(sh)	1284 w	1284 w		
—	1322 vs	—	—	} $\nu_e$ NO <sub>2</sub> + ( $\delta$ CH <sub>3</sub> )	e
—	1385 vs	—	—		
1318 w	—	1311 w	1308 w	} KPh	Komb.
—	—	1332 w	1329 w		
1350 vw	—	(1382 m)	(1385 m)	} $\omega_2$ KPh } + $\delta$ CH <sub>3</sub>	Komb.
1430 w	1438 m	1430 m	—		
1450 m	1449 m	1445 s	1445 s	} $\omega_3$ $\omega_4$	n
1480 m	(1480 m)	(1475 s)	(1476 m)		
1590 vw	—	1589 w	1580 m	} $\omega_5 + \omega_6$	l + k
2821 w	—	2828 m	2814 w		
2839 w	2840 w	—	—	} K OCH <sub>3</sub>	
—	2893 vw	2888 w	2870 w(b)		
2934 m	—	2942 m	2932 m	} $\nu$ CH <sub>2</sub>	
—	2954 m	—	2960 m(sh)		
2990 w(b)	—	—	—	} $\nu$ CH(Ph)	z <sub>1-4</sub>
3022 vw	3018 w	3005 w	3000 w(sh)		
3056 w	—	—	—		
3069 w	—	—	3065 w		
3078 w	3080 w	3080 w	3080 vw		
—	3110 w	3110 w	—		

\*) D. H. WHIFFEN, J. chem. Soc. [London] 1956, 1350.

In Tab. 3 sind zur besseren Übersicht die Wellenzahlen der Se—O- und C—O-Valenzschwingungen bzw. deren Mittelwerte mit denen der Verbindungen  $(C_6H_5)_2Se(OCH_3)_2$  und  $C_6H_5Se(OCH_3)_3$  zusammengestellt.

Tabelle 3

Se—O- und C—O-Valenzschwingungen von Phenylselenmethoxidhalogeniden (in  $cm^{-1}$ ) (MW = Mittelwert)

Verbindungen	MW: $\nu$ Se—O	MW: $\nu$ C—O
$(C_6H_5)_2Se(OCH_3)_2^3$	501	1042
$(C_6H_5)_2Se(OCH_3)Br$	518	998
$(C_6H_5)_2Se(OCH_3)Cl$	528	991
$C_6H_5Se(OCH_3)_3^1$	531	1028
$C_6H_5Se(OCH_3)_2Br$	579	975
$C_6H_5Se(OCH_3)_2Cl$	582	976
$C_6H_5Se(OCH_3)Br_2$	603	972
$C_6H_5Se(OCH_3)_2NO_3$	620	963
$C_6H_5Se(OCH_3)Cl_2$	626	962

Aus Tab. 3 sind folgende Abhängigkeiten erkennbar:

1. Eine Wellenzahlerhöhung der Se—O-Valenzschwingung geht in der Regel mit einer Erniedrigung der C—O-Valenzfrequenz einher, was auf eine Kopplung zwischen der Verstärkung der Se—O-Bindung und der Schwächung der C—O-Bindung hinweist. Damit ist erklärbar, daß mit steigender Se—OC-Bindungsstärke die Tendenz zur Methylhalogenidabspaltung und in umgekehrter Richtung die Tendenz zur Redoxreaktion steigt. So entsteht bei der Zersetzung der Verbindung  $(C_6H_5)_2Se(OCH_3)Br$  (niedrigste  $\nu$  Se—O) nur  $CH_2O$ , während die Verbindung  $C_6H_5Se(OCH_3)Cl_2$  (höchste  $\nu$  Se—O) nur  $CH_3Cl$  bildet (Tab. 1).

2. Die Substitution von Methoxidgruppen durch Br und Cl führt in dieser Reihenfolge zu einer Erhöhung der Wellenzahl der  $\nu$  Se—O, während die Substitution durch die weniger elektronegative Phenylgruppe eine Erniedrigung gibt. Der Wellenzahlanstieg der  $\nu$  Se—O ist bei den Halogeniden eng mit einer entsprechenden Polaritätszunahme der Selen-Halogen-Bindung verknüpft.

3. Das  $C_6H_5Se(OCH_3)_2NO_3$  besitzt im Vergleich zu den anderen  $C_6H_5Se(OCH_3)_2X$ -Verbindungen den höchsten  $\nu$  Se—O-Mittelwert. Das weist auf  $(C_6H_5Se(OCH_3)_2)^+$ -Ionen und damit auf ein Ionengitter der Formel  $[C_6H_5Se(OCH_3)_2]^+NO_3^-$  hin. Dafür sprechen auch das Fehlen der total-symmetrischen IR-inaktiven  $NO_3^-$ -Valenzschwingung bei  $1050\text{ cm}^{-1}$  und die geringe Aufspaltung ( $63\text{ cm}^{-1}$ ) der entarteten  $NO_3^-$ -Valenzschwingungs-

bande (Mittelwert:  $1354\text{ cm}^{-1}$ ), die mit einer niedrigen site-Symmetrie im Gitter, nicht aber als Ergebnis einer durch Kovalenzbindung eingetretenen Symmetrierniedrigung erklärt werden kann. Aufspaltungen vom selben Ausmaß werden auch in den Spektren von einfachen Nitraten beobachtet.

#### 4. Experimenteller Teil <sup>8)</sup>

Sämtliche Präparationen werden bei Feuchtigkeitsausschluß unter Schutzgas vorgenommen.

**$\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}(\text{OCH}_3)_2\text{Br}$ :** 4,98 g (0,02 Mol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}(\text{OCH}_3)_3$  werden in 30 ml Äther gelöst. Unter Kühlen ( $0^\circ\text{C}$ ) und Schütteln wird diese Lösung portionsweise innerhalb einer halben Stunde mit einer Lösung von 2,63 g (0,01 Mol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeCl}_3$  (3,96 g (0,01 Mol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeBr}_3$ ) in 30 ml THF in einem Schlenkgefäß vermischt. Es fällt ein farbloser (gelblicher) feinkristalliner Niederschlag aus, der abgefrittet, dreimal mit Äther/THF (2:1) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

**$\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}(\text{OCH}_3)_2\text{NO}_3$ :** In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Hahn-schliff werden 3,74 g (0,0126 Mol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}(\text{OCH}_3)_2\text{Br}$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst bzw. suspen-diirt. Unter Rühren wird innerhalb einer halben Stunde bei Raumtemperatur eine Lösung von 2,15 g (0,0126 Mol)  $\text{AgNO}_3$  in 20 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  zugetropft. Vom ausgefallenem  $\text{AgBr}$  wird abgefrittet und das klare farblose Filtrat im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand, ein farb-loses Öl, welches nach einiger Zeit auskristallisiert, wird mit wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und Äther bis zur beginnenden Kristallisation zugesetzt. Der grobkristalline, nadelförmige farblose Niederschlag wird abgefrittet, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**$\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}(\text{OCH}_3)_2\text{Br}$ :** 2,49 g (0,01 Mol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}(\text{OCH}_3)_3$  werden im SCHLENK-Gefäß mit 30 ml Äther vermischt. Zu dieser Mischung wird portions-weise unter Kühlung ( $0^\circ\text{C}$ ) und Schütteln innerhalb einer halben Stunde eine Lösung von 5,25 g (0,02 Mol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeCl}_3$  (7,92 g (0,02 Mol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeBr}_3$ ) in 50 ml THF gegeben. Zuerst fällt ein Niederschlag von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}(\text{OCH}_3)_2\text{Br}$ ) aus, der sich bei weiterer  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeCl}_3$  ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeBr}_3$ )-Zugabe wieder auflöst. Die klare gelbe (rotbraune) Lösung wird im Vakuum eingeeengt, der ölige Rückstand mit wenig THF aufgenommen und mit Äther bis zur beginnenden Kristallisation versetzt. Der farblose (gelbe) grobkristalline Nieder-schlag wird mit Äther/THF (6:1) dreimal gewaschen und im Vakuum getrocknet.

**$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}(\text{OCH}_3)_2\text{Cl}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}(\text{OCH}_3)_2\text{Br}$ :** 2,95 g (0,01 Mol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}(\text{OCH}_3)_2$  werden im SCHLENK-Gefäß in 20 ml THF gelöst. Dazu wird portionsweise innerhalb einer halben Stunde unter Kühlen ( $0^\circ\text{C}$ ) und Schütteln eine Lösung von 3,04 g (0,01 Mol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeCl}_2$  (3,93 g (0,01 Mol)  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeBr}_2$ ) in 30 ml THF gegeben. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bis auf etwa 1 ml abgezogen und der Rückstand vorsichtig mit Äther bis zur beginnenden Kristallisation versetzt. Der farblose (gelbe) Niederschlag wird abgefrittet, zweimal mit Äther/THF (6:1), schließlich mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Angangsverbindungen: Die Darstellung der Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}(\text{OCH}_3)_3$  ist in der vorangegangenen Mitteilung <sup>1)</sup> beschrieben. Die Synthese der Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}(\text{OCH}_3)_2$  ist in der Mitteilung XLI angegeben.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}_2$  wird aus Brombenzol und Selen über eine GRIGNARD-Reaktion in Diäthyläther dargestellt <sup>2)</sup>. Bei der Umsetzung von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}_2$  mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{Br}_2$  erhält man  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeCl}_3$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeBr}_3$  <sup>2)</sup>.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeCl}_3$  zersetzt sich teilweise beim Umkristallisieren. Es wird deshalb nur mehrmals mit  $\text{CHCl}_3$  und Äther gewaschen.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeBr}_3$  wird zweimal in  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert.

<sup>8)</sup> Für die gewissenhafte Ausführung präparativer und analytischer Arbeiten danken wir Frau MARGARETE TEWS.

Analysen. Selen wird jodometrisch bestimmt<sup>9)</sup>. Zur Ermittlung des Methoxidgehalts werden die Verbindungen in schwefelsaurer Lösung hydrolysiert, der entstehende Alkohol in eine Vorlage mit  $2n K_2Cr_2O_7$  destilliert und das nicht umgesetzte  $Cr_2O_7^{2-}$  jodometrisch titriert<sup>10)</sup>. Die Halogenidbestimmungen werden potentiometrisch ausgeführt. Nitrat wird mit Nitron gravimetrisch bestimmt.

IR-Spektren. Die IR-Spektren der kristallinen Substanzen wurden in Nujol- bzw. Hexachlorbutadiensuspension in kapillarer Schichtdicke zwischen KBr-Scheiben mit dem Infrarot-Spektrometer UR 20 des VEB Carl Zeiss Jena aufgenommen.

Die Präparation der Substanzen erfolgte unter strengem Feuchtigkeitsausschluß in einer Trockenbox.

Jena, Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1972.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. R. PAETZOLD und Dr. V. HORN  
Sektion Chemie d. Univ. Jena  
DDR-69 Jena, Philosophenweg 14

<sup>9)</sup> G. AYREY, D. BARNHARD u. D. T. WOODBRIDGE, J. chem. Soc. [London] **1952**, 2089.

<sup>10)</sup> O. BLANK u. H. FINKENBEINER, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 1326 (1906).