

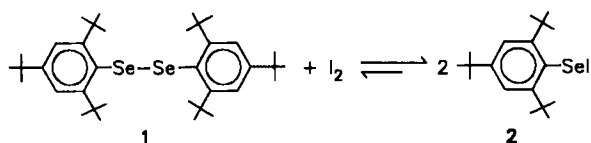
## Synthese und Struktur eines beständigen Iodselenids\*\*

Von Wolf-Walther du Mont\*, Silvia Kubiniok, Karl Peters  
und Hans-Georg von Schnering

Beständige binäre Verbindungen zwischen Selen und Iod, Elementen sehr ähnlicher Elektronegativität, wurden bislang nicht charakterisiert; das System Selen-Iod ist lediglich durch ein Eutektikum gekennzeichnet<sup>[1,2]</sup>. Diorganosulfide und -selenide geben mit Iod nur Charge-Transfer-Addukte. Für das zur cyclisierenden C-C-Verknüpfung von 1,5-Dienen empfohlene Toshimitsu-Reagens Diphenyldiselan/Iod wurde die Bildung von Iod(phenyl)selenid als reaktiver Zwischenstufe vorgeschlagen<sup>[3]</sup>, eine Isolierung dieser Spezies ist aber bisher nicht gelungen<sup>[4]</sup>.

Ähnliche Verhältnisse findet man im System Tellur-Phosphor, bei dem es uns gelang, durch Einführung sperriger Substituenten Tellurierungs-/Detellurierungs- sowie Dismutations-Gleichgewichte in Richtung auf die Bildung von Verbindungen mit Te-P-Bindungen zu beeinflussen und Gleichgewichtseinstellungen zu verlangen<sup>[5]</sup>. Es erschien daher vielversprechend, eine Verbindung mit Se-Se-Bindung sterisch zu aktivieren, so daß bei Reaktion mit Iod ein Produkt mit Se-I-Bindung begünstigt wird.

Die sperrigste Verbindung mit einer Se-Se-Bindung, die zudem die bisher höchste Barriere der Rotation um die Se-Se-Bindung aufweist, ist Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diselan **1**<sup>[6,7]</sup>, das durch Oxidation von Lithium-2,4,6-tri-*tert*-butylphenylselenid mit Sauerstoff erhalten wurde<sup>[8]</sup>. Während das Diselan an der Luft recht beständig ist, wird es von Iod rasch angegriffen, wobei 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl(iod)selenid **2** entsteht. Die Bildung von **2** ist praktisch quantitativ, wenn man einen Überschuß an Iod verwendet. **2** wird durch Umkristallisation in Form anthrazitschwarzer Kristalle rein erhalten,  $F_p = 156^\circ\text{C}$  (Zers.)<sup>[9]</sup>.



In festem Zustand liegt das Iodselenid **2** monomer mit gewinkelter C-Se-I-Einheit ( $97.5^\circ$ ) vor (Abb. 1). Signifikante zwischenmolekulare Se...I-, Se...Se- oder I...I-Kontakte bestehen nicht<sup>[10]</sup>. Die Arylseleno-Einheit von **2** weist – für 2,4,6-tri-*tert*-butylphenylsubstituierte Systeme charakteristische – Abweichungen von der Planarität auf<sup>[11]</sup>. Der Abstand Se-I (252.9 pm) entspricht gut den Erwartungen für eine Se-I-Einfachbindung<sup>[12]</sup> und ist gegenüber dem in *Passmore's* kationischen Spezies mit Iod der Koordinationszahl 1 etwas aufgeweitet<sup>[1,2b]</sup>.

Löst man Kristalle von **2** in Benzol oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, so tritt in geringem Maß Re-dismutation ein, was durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Integrale der Signale von **1** etwa 10–15% der von **2**; das Gleichgewicht ist bereits wenige Minuten nach dem Auflösen von Kristallen in Benzol eingestellt),  $^{13}\text{C}$ -NMR<sup>[9]</sup>,  $^{77}\text{Se}$ -NMR<sup>[9]</sup> und UV/

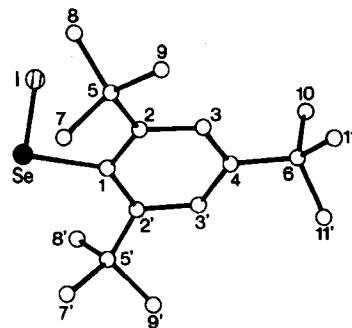


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnma$ ,  $a = 1160.9(3)$ ,  $b = 1541.3(4)$ ,  $c = 1078.8(3)$  pm;  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.553$  g cm $^{-3}$ , 1808 hkl mit  $F > 3\sigma(F)$ ,  $R = 0.027$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52420, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

VIS-Spektren (in Cyclopentan: schwache Absorption bei 538 nm,  $I_2$ ) belegt wird. Daraus läßt sich die Gleichgewichtskonstante für die Dismutation von Diselan **1** mit Iod zum Iodselenid **2** zu etwa  $10^2$  mol $^2$  L $^{-2}$  abschätzen. Die Einstellung des Dismutationsgleichgewichts ist langsam gemessen an den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Zeitskalen<sup>[9]</sup>. Die Einstellung des Dismutationsgleichgewichts zwischen Diphenyldiselan/Iod und Iod(phenyl)selenid ist hingegen bei Raumtemperatur schnell in den 80MHz- $^1\text{H}$ - und 75MHz- $^{13}\text{C}$ -NMR-Zeitskalen<sup>[13]</sup>. Damit wird erklärlich, daß bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktionen von Diselanen mit Iod Iodselenide in Gleichgewichten leicht übersehen werden können.

Die durch Substituenten steuerbare Dismutation von Verbindungen mit Se-Se-Bindungen mit solchen mit I-I-Bindungen und die überraschende Beständigkeit von **2**, dem ersten rein isolierten, basenfreien Iodselenid, sollten es ermöglichen, Reaktionen im System Chalkogen/Iod in Zukunft auch mechanistisch besser zu charakterisieren.

Eingegangen am 18. März,  
ergänzte Fassung am 29. Mai 1987 [Z 2145]

[\*] Prof. Dr. W.-W. du Mont, Dipl.-Chem. S. Kubiniok  
Fachbereich Chemie der Universität  
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg  
Prof. Dr. H.-G. von Schnering, Dr. K. Peters  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] a) W. Behrendt, U. W. Gerwarth, S. Jäger, I. Kreuzbichler, K. Seppelt in: *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th Ed., *Selenium Supplement Vol. B2*, Springer, Berlin 1984, S. 272; b) N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 817–819 und 901–904.
- [2] a) J. Passmore, P. Taylor, T. K. Whidden, P. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 689; b) W. A. S. Nandana, J. Passmore, P. S. White, C.-M. Wong, *ibid.* 1982, 1098.
- [3] A. Toshimitsu, S. Uemura, M. Okano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 87.
- [4] Iodsulfide wurden hingegen – unter anderem durch Cl/I-Austausch an Chlorsulfiden – hergestellt und bei tiefen Temperaturen spektroskopisch charakterisiert. Diese metastabilen Iodsulfide zerfallen unter Normalbedingungen zu Disulfanen und Iod: R. Minkwitz, U. Nass, H. Preut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 538 (1986) 143, zit. Lit. Cl/I-Austausch an Chlor(phenyl)selenid: S. Tomoda, Y. Takeuchi, Y. Nomura, *Synthesis* 1985, 212.
- [5] W.-W. du Mont, T. Severengiz, B. Meyer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1983) 61; W.-W. du Mont, S. Kubiniok, T. Severengiz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 531 (1985) 21.
- [6] W. Rundel, *Chem. Ber.* 101 (1968) 2956.
- [7] H. Kessler, W. Rundel, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3350.
- [8] L. Lange, *Dissertation*, Universität Oldenburg 1987; siehe auch: L. Lange, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* 286 (1985) C 1.
- [9] *Arbeitsvorschrift für 2*: Zu einer Lösung von 1.4 g (2.17 mmol) **1** [8] in 20 mL Toluol gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.55 g (2.17 mmol) Iod in 8 mL Toluol. Die Lösung wird nach 1 h Rühren unter vermindertem Druck eingengt. Umkristallisation des Rohproduktes aus Petrolether 40/60 liefert 1.5 g (77%) **2** in Form schwarzer Kristalle ( $F_p = 156^\circ\text{C}$ ). **2** ist sehr gut löslich in Benzol und Toluol sowie mäßig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Korrekte Elementaranalyse

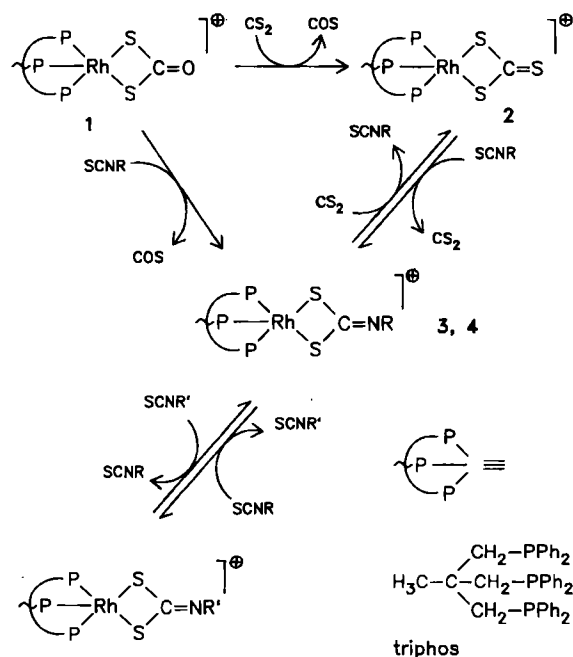
se. MS (EI, 70 eV, 100°C):  $m/z$  648 (0.1%,  $M^+$  von 1), 452 (12,  $M^+$  von 2), 326 (2,  $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SeH}^+$ ), 311 (1,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{Se}^+$ ), 269 (10,  $t\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}^+$ ), 255 (4,  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Se}^+$ ), 213 (41,  $t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{Se}^+$ ), 57 (100,  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 2:  $\delta = 1.2$  (s, 9H), 1.7 (s, 18H), 7.5 (s, 2H). In Gegenwart von Iod im Überschuß werden nur diese drei Signale beobachtet; löst man Kristalle von 2 in Benzol, so erscheinen noch die Signale von 1 mit 10–15% der Integrale von 2. 1:  $\delta = 1.3$  (s, 18H), 1.45 (s, 36H), 7.4 (s, 4H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (20 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 2 (in Gegenwart von Iod im Überschuß):  $\delta = 31.1$  ( $p\text{-CC}_3$ ), 33.4 ( $o\text{-CC}_3$ ), 35.3 ( $p\text{-CC}_3$ ), 39.9 ( $o\text{-CC}_3$ ), 123.7 ( $m\text{-C}$ ), 153.5 ( $p\text{-C}$ ), 157.7 ( $o\text{-C}$ ). 1:  $\delta = 31.4$  ( $p\text{-CC}_3$ ), 33.4 ( $o\text{-CC}_3$ ), 39.3 ( $o\text{-CC}_3$ ), 122.6 ( $m\text{-C}$ ), 156.5 ( $o\text{-C}$ ); diese Verschiebungen stimmen mit denen von reinem 1 überein [8].  $^{77}\text{Se-NMR}$  (15.28 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{Me}_2\text{Se}$ -Standard): 1:  $\delta = 472$ , 2:  $\delta = 474$ ; für die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Messungen danken wir M. Dettlaff und Prof. Dr. H. Schumann.

- [10] Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 2: I-Se 252.9(1), Se-Cl 194.1(3), C-C (Ring) 138.3 bis 140.9, C2-C5 155.4(4), C4-C6 154.7(5); I-Se-Cl 97.5(1), Se-Cl-C2 118.8(2), Se-Cl-C2' 118.8(2), Winkel im Ring 116.6–122.8, Cl-C2-C5 125.2(2).  
[11] M. Yoshifujii, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Angew. Chem.* 92 (1980) 405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 399.  
[12] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford 1984, S. 289.  
[13]  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen (20°C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{PhSeSePh}$  127.7, 129.2, 131.5;  $\text{PhSeSePh/I}_2$  (2:1) 128.2, 129.2, 132.4 (breit);  $\text{PhSeSePh/I}_2$  (1:1) 128.8, 129.3, 133.1 (75.47 MHz für alle  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren).

## Metathese $\text{CS}_2$ -ähnlicher Heteroallene an 1,1-Dithio-Komplexen von Rhodium(III)

Von Claudio Bianchini\*, Andrea Meli und Franco Vizza

Die metall-unterstützte Metathese von ungesättigten Verbindungen wie Alkenen<sup>[1]</sup>, Alkinen<sup>[2]</sup> und Nitrilen<sup>[3]</sup> hat technische und wissenschaftliche Bedeutung. Es ist allgemein anerkannt, daß die Spaltung und die Bildung von chemischen Bindungen in metallacyclischen Zwischenstufen mechanistisch wichtige Schritte dieser Reaktionen sind. Wir fanden nun einen neuen Typ einer metall-unterstützten Metathesereaktion, an der  $\text{CS}_2$ -ähnliche Heteroallene beteiligt sind (Schema 1).



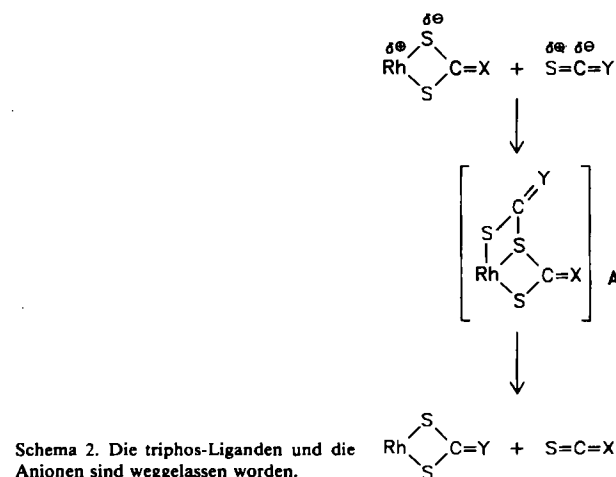
Schema 1. Die Anionen  $\text{BPh}_4^-$  sind weggelassen worden. 3, R=Ph; 4, R=Et.

[\*] Dr. C. Bianchini, Dr. A. Meli, Dr. F. Vizza  
Istituto per lo Studio della Stereochimica ed Energetica  
dei Composti di Coordinazione del C.N.R.  
Via J. Nardi 39, I-50132 Firenze (Italien)

Der Dithiocarbonatkomplex 1<sup>[4]</sup> reagiert in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur mit äquimolaren Anteilen  $\text{CS}_2$  quantitativ zum Trithiocarbonat 2<sup>[5]</sup> (rote Kristalle) und zu COS. Bei Umsetzung von 2 mit  $\text{SCNR}$  (R=Ph, Et) im Molverhältnis 1:2 fallen die Dithiocarbonimidsäure-Derivate 3, R=Ph<sup>[6]</sup>, bzw. 4, R=Et<sup>[7]</sup>, als dunkel-violette Kristalle aus, und es entweicht  $\text{CS}_2$ . Diese Reaktionen sind reversibel, d.h., die Zugabe von  $\text{CS}_2$  zu 3 oder 4 im Molverhältnis 2:1 führt quantitativ zur Rückbildung von 2 und zur Freisetzung des Organoisothiocyanats. 3 und 4 können auch direkt aus 1 mit äquimolaren Anteilen an  $\text{SCNPh}$  bzw.  $\text{SCNEt}$  dargestellt werden. Auch diese Isothiocyanate werden durch das Rhodiumsystem metathetisiert; so lassen sich z.B. 3 und 4 ineinander umwandeln. Die einzige Bedingung ist ein zweifacher Überschuß des jeweiligen Isothiocyanats.

Verbindung 1 und auch die verwandten Derivate 2, 3 und 4 sind koordinativ und elektronisch ungesättigt. Die beiden Schwefelatome decken, obwohl sie über  $\pi$ -Wechselwirkungen Elektronendichte auf das Rhodiumzentrum übertragen können, den Elektronenbedarf des Metalls nicht vollständig, so daß es ein elektrophiles Zentrum bleibt<sup>[8]</sup>. Alle diese Verbindungen enthalten polarisierte Rh–S-Bindungen, die die heterolytische Aktivierung von  $\text{H}_2$ <sup>[8]</sup> fördern können. Darüber hinaus neigt 1 zur photochemischen<sup>[9]</sup> oder thermischen<sup>[10]</sup> Eliminierung von CO oder COS. Wird COS eliminiert, so dimerisiert das [(triphos)RhS]<sup>+</sup>-Fragment unter Bildung von [(triphos)Rh( $\mu$ -S)<sub>2</sub>Rh(triphos)]<sup>2+</sup><sup>[9,11]</sup>. Auch 2, 3 und 4 zeigen, wenn auch nicht so ausgeprägt, diese Neigung zur cheletropen Eliminierung von Heteroallen-Einheiten aus den  $\text{RhSC(X)S}$ -Ringern (X=S, NR)<sup>[10]</sup>.

Eine mechanistische Interpretation der Reaktionen in Schema 1, die diesen Ergebnissen und Betrachtungen gerecht wird, ist in Schema 2 angedeutet. Demnach verläuft die Metathese über metallacyclische Zwischenstufen des Typs A, die durch [2+2]-Cycloaddition entstehen<sup>[12]</sup>. Der letzte Reaktionsschritt ist der Austritt einer der beiden Heteroallen-Einheiten aus den Zwischenstufen A. Dieser Vorgang kann  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt werden<sup>[13]</sup>.



Schema 2. Die triphos-Liganden und die Anionen sind weggelassen worden.

Der Ersatz von COS in 1 durch  $\text{CS}_2$  oder  $\text{SCNR}$  ist anscheinend eine bevorzugte Reaktion, die bei Zugabe äquivalenter Anteile der Coreaktanten quantitativ abläuft. Bei 2 und 3 (oder 4) scheint dagegen die thermodynamische Stabilität vergleichbar zu sein. Die gegenseitige Umwandlung läuft nur dann quantitativ ab, wenn  $\text{CS}_2$  oder  $\text{SCNR}$  in großem Überschuß eingesetzt werden, während bei Re-