

kcal mol<sup>-1</sup>[9]. Geht man davon aus, daß dieses  $\Delta E(b)$  durch die Differenz in den SE-Werten der dreigliedrigen



Ringe (SE(1)=24.7, SE(7)=27.5<sup>[10]</sup>, SE(8)=26.9 kcal mol<sup>-1</sup>[10]) und den Bindungsenergien (BE) von C-C- (80.0 kcal mol<sup>-1</sup>), C-O- (78 kcal mol<sup>-1</sup>[11]) und O-O-Bindungen bestimmt wird, so läßt sich BE(O-O) zu 36 kcal mol<sup>-1</sup> ermitteln, einem Wert, der nahe der berechneten Dissoziationsenergie von 31 kcal mol<sup>-1</sup>[12] liegt. Bei der Isomerisierung entsteht 2 mit einem Energieüberschuß von 54 kcal mol<sup>-1</sup>, der, wenn nicht durch Stoßdesaktivierung vermindert, zur OO-Bindungsspaltung und zum anschließenden Zerfall des Moleküls führt.

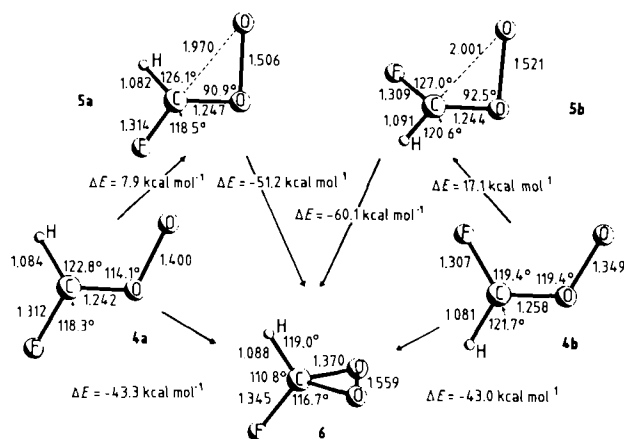
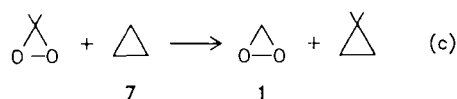


Abb. 2. Isomerisierung von Monofluorcarboxyloxid 4 zu Monofluordioxiran 6. MP2/6-31G\*-Energien und -Geometrien für 4-6; Abstände in Å. Die Diederwinkel  $\tau(\text{FCOO})$  und  $\tau(\text{HCOO})$  wurden zu  $-143.0$  bzw.  $42.2^\circ$  (5a) sowie  $53.6$  bzw.  $-137.3^\circ$  (5b) berechnet.

Eine thermodynamische Stabilisierung von 1 wird durch geminale Methylgruppen erzielt. Sie läßt sich über die Reaktionsenergie  $\Delta E(c)$  zu 21 kcal mol<sup>-1</sup> abschätzen<sup>[13]</sup>. Ge-



minale Methylgruppen erhöhen auch die kinetische Stabilität von 1, indem sie durch sterische Wechselwirkung den CCC-Bindungswinkel auf einen Wert nahe  $117^\circ$  fixieren und dadurch eine Umhybridisierung am C-Atom bei der Spaltung der OO-Bindung erschweren. Dies erklärt die relativ große Stabilität von Dimethyldioxiran, das kürzlich durch Oxidation von Aceton mit  $\text{KHSO}_5$  hergestellt wurde<sup>[14]</sup>. Fluor als Substituent erhöht zwar ebenfalls die thermodynamische Stabilität von 1, verringert aber zugleich dessen kinetische Stabilität, wie die relativ lange OO-Bindung (1.56 Å) und die Verkleinerung des exocyclischen Winkels auf  $110.8^\circ$  zeigen. Intermediär gebildete Fluordioxirane sind daher wahrscheinlich stärkere Epoxidierungsmittel als Dialkyldioxirane.

Eingegangen am 5. Oktober 1987 [Z 2457]

CAS-Registry-Nummern:

1: 157-26-6 / 2: 78894-19-6 / 4a: 112897-49-1 / 6: 76694-11-6 / Dimethyldioxiran: 74087-85-7.

- [1] G. Cicala, R. Curci, M. Fiorentino, O. Lariocchiuta, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2670; R. Jeyaraman, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2462; siehe auch H. Mimoun, *Angew. Chem.* 94 (1982) 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 734.
- [2] F. J. Lovas, R. D. Suenram, *Chem. Phys. Lett.* 51 (1977) 453; R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 5117.
- [3] D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3619, 3627.
- [4] I. R. Dunkin, G. A. Bell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1213; O. Chapman, T. C. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1842; G. A. Ganzer, R. S. Sheridan, M. T. H. Liu, *ibid.* 108 (1986) 1517; W. Sander, *Angew. Chem.* 98 (1986) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 254.
- [5] Møller-Plesset-Rechnungen 4. Ordnung mit 6-31G\*-Basis (MP4(SDQ)/6-31G\*) ergaben folgende Energien:  $-189.12016$  (1),  $-189.07021$  (2),  $-189.03391$  Hartree (3). Die MP4-Geometrien wurden unter Verwendung analytischer Gradienten berechnet: J. Gauss, D. Cremer, *Chem. Phys. Lett.* 138 (1987) 131. - Bezüglich Møller-Plesset-Rechnungen 2. Ordnung mit 6-31G\*-Basis (MP2/6-31G\*) siehe D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7199. Da MP2-Rechnungen bei 2 Diradikalstrukturen mit ausgeglichenem  $\pi$ -System begünstigen, resultiert bei ihnen eine  $2.2$  kcal mol<sup>-1</sup> höhere Isomerisierungsbarriere als bei den zuverlässigeren MP4-Rechnungen. Dies kann bei der Korrektur von MP2-Rechnungen berücksichtigt werden.
- [6] Gleiches gilt für die Rotation um die CO-Bindung von Alkoxy-carbenium-Ionen: D. Cremer, J. Gauss, R. F. Childs, C. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2435.
- [7] MP2/6-31G\*-Rechnungen ergaben folgende Energien:  $-288.07412$  (4a),  $-288.07462$  (4b),  $-288.05798$  (5a),  $-288.04385$  (5b),  $-288.14818$  Hartree (6). Die geschätzte MP4-Korrektur [5] für die Aktivierungsenergie beträgt  $-2.2$  kcal mol<sup>-1</sup>.
- [8] J. W. Agopovich, C. W. Gillies, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 813; *ibid.* 105 (1983) 5047.
- [9] MP2/6-31G\*-Energien:  $-151.13492$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $-115.35329$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ),  $-190.29560$  ( $\text{CH}_3\text{OOH}$ ),  $-190.39760$  ( $\text{HOCH}_2\text{OH}$ ),  $-117.46275$  (7),  $-153.31569$  Hartree (8).
- [10] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York 1976, Tabelle A2, S. 271-310.
- [11] BE bei 0K ohne Nullpunktschwingungsenergien. Die BE-Werte bei Raumtemperatur sind 83 bzw. 81 kcal mol<sup>-1</sup>. D. Cremer, E. Kraka in J. F. Liebman, A. Greenberg (Hrsg.): *Molecular Structure and Energetics*, Vol. 6, VCH Publishers, Deerfield Beach, FL, USA, im Druck; D. Cremer, J. Gauss, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7467.
- [12] L. B. Harding, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7180.
- [13] MP2/6-31G\*-Resultat: D. Cremer, M. Schindler, *Chem. Phys. Lett.* 133 (1987) 293; W. Adam, Y.-Y. Chan, D. Cremer, J. Gauss, D. Scheutzw, M. Schindler, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2800.
- [14] R. W. Murray, R. Jeyaraman, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 2847.

## Templat-synthese von makrocyclischen Multiphosphanliganden mit funktionellen Gruppen\*\*

Von David J. Brauer, Thomas Lebbe und Othmar Stelzer\*

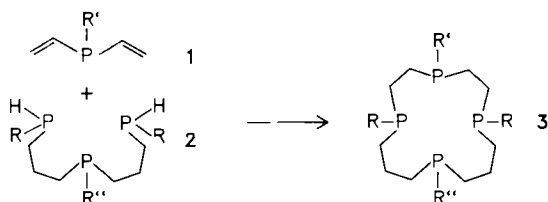
Mehrzählige makrocyclische Phosphanliganden - Kronenphosphane - zeigen ein ungewöhnliches Bindungsvermögen für Übergangsmetalle, das durch die Sequenz der Donoratome bestimmt wird<sup>[1]</sup>. Es läßt sich darüber hinaus durch die Wahl der Substituenten an den P-Atomen abstimmen. Diese Liganden, ihrer potentiellen Bedeutung nach den bekannten synthetischen makrocyclischen Donorsystemen vergleichbar, sind präparativ bislang jedoch nur schwer zugänglich.

Ein 14gliedriges Kronenphosphan mit der Donorsequenz  $\text{P}-\text{C}_2-\text{P}-\text{C}_2-\text{P}-\text{C}_3-\text{P}-\text{C}_3$  durch Cyclisierung eines tertiär-disubstituierten Triphosphans 2 mit einem Divinylphosphan 1 herzustellen, scheitert daran, daß selbst bei Anwendung des Verdünnungsprinzips bevorzugt Polymere gebildet werden. Unter Ausnutzung des Templateffekts<sup>[2]</sup>

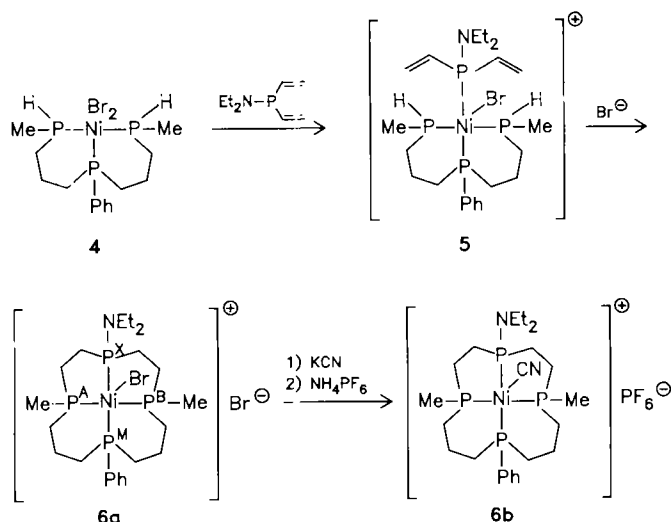
\*] Prof. Dr. O. Stelzer, Prof. Dr. D. J. Brauer, Dipl.-Chem. T. Lebbe  
Fachbereich 9  
Anorganische Chemie der Universität - Gesamthochschule  
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

\*\*] Reaktionen koordinierter Liganden, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 16. Mitteilung: G. Hasselkuß, S. Hietkamp, O. Stelzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 534 (1986) 50.

von  $\text{Ni}^{\text{II}}$  gelang uns nun aber die Synthese eines komplex-gebundenen Kronenphosphans der Struktur **3**, da durch Koordination an ein Übergangsmetall die terminalen PRH-Gruppierungen von **2** in einer Lage fixiert werden, die die Cyclisierungsreaktion mit **1** zu **3** begünstigt.



Der Aufbau eines für die Ringschlußreaktion geeigneten Templats **5** gelingt ausgehend vom  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplex  $[\text{NiBr}_2(\text{L})]$  **4** des tertiär-disekundären Triphosphans  $\text{MeHP}-(\text{CH}_2)_3-\text{PPh}-(\text{CH}_2)_3-\text{PMeH}$  (**L**) durch Verdrängung eines  $\text{Br}^\ominus$ -Liganden mit  $\text{Et}_2\text{N}-\text{P}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ <sup>[3]</sup>. Komplexe des Typs  $[\text{MX}_2(\text{L})]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) sind aus dem Phosphanliganden **L** und den  $\text{M}^{\text{II}}$ -Halogeniden ( $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{PdCl}_2$ ) einfach zugänglich<sup>[4]</sup>. Im



intermediär gebildeten Templatkomplex **5** sind die Reaktionspartner in enger Nachbarschaft fixiert. Die sich anschließende, rasche Addition der beiden Vinylgruppen des ungesättigten Phosphanliganden in **5** an die  $\text{PMeH}$ -Gruppierungen liefert **6a**, den Komplex eines 14gliedrigen Kronenphosphans mit funktioneller Gruppe ( $\text{NEt}_2$ ), als Gemisch von vier Diastereomeren, wie die Analyse des  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums des Rohprodukts zeigt (Tabelle 1). Die Phosphoratome der Diastereomere I–IV repräsentieren Spinsysteme des Typs  $\text{A}_2\text{MX}$  oder  $\text{ABMX}$  ( $\text{A}, \text{B} = \text{PMe}$ ,  $\text{M} = \text{PPh}$ ,  $\text{X} = \text{PNEt}_2$ ). Ein weiteres Isomer wird in sehr geringem Anteil gebildet. Aus der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung des Rohprodukts läßt sich das Isomer III ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spinsystem  $\text{A}_2\text{MX}$ ) durch Zugabe von Ether fällen und rein gewinnen.

Bei Behandlung von **6a** in wäßriger Lösung mit einer äquimolaren Menge  $\text{KCN}$  erhält man das Monocyanokation **6b**, das mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  als Hexafluorophosphat gefällt werden kann. Durch Umkristallisation aus Ethanol kann das Isomer IV ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spinsystem  $\text{ABMX}$ ) rein erhalten werden.

Laut Röntgenstrukturanalyse enthält dieses Isomer von **6b**<sup>[1]</sup> ein 14gliedriges Ringsystem mit den Donorsequenzen

Tabelle 1.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Komplexe **6a** und **6b** ( $\delta(\text{P})$ -Werte relativ zu 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern; Bezeichnung der P-Atome gemäß Formel von **6a**).

Stereoisomer	P <sup>A</sup>	P <sup>B</sup>	P <sup>M</sup>	P <sup>X</sup>	AX	BX	MX	AB	AM	BM
<b>6a</b> I	44.8	—	3.0	148.4	—	45.0	223	—	—	72
II	34.9	—	5.4	176.6	—	36.0	189	—	—	64
III	38.4	—	14.2	169.1	—	38	216	—	—	77
IV	19.8	24.4	7.4	173.7	35	44	256	200	77	77
<b>6b</b> I	55.5	—	21.0	164.2	—	39	140	—	—	63
II	36.9	—	9.7	175.5	—	29	172	—	—	58
III	49.8	—	21.1	155.1	—	35	154	—	—	76
IV	13.2	36.7	24.1	180.0	−19	−34	223	113	−62	68

$\text{P}-\text{C}_2-\text{P}$  und  $\text{P}-\text{C}_3-\text{P}$ , das längs der Kante  $\text{P}(2)-\text{Ni}-\text{P}(4)$  gefaltet ist (Abb. 1).  $\text{Ni}$  ist verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert, mit  $\text{P}(2)$  ( $=\text{PNEt}_2$ ) und  $\text{P}(4)$  ( $=\text{PPh}$ ) in den axialen Positionen. Der  $\text{CN}^\ominus$ -Ligand,  $\text{P}(1)$  und  $\text{P}(3)$  ( $=2 \times \text{PMe}$ ) besetzen die äquatorialen Positionen. Wegen der sterischen Wechselwirkung mit der  $\text{NEt}_2$ -Gruppe an  $\text{P}(2)$  ist der  $\text{CN}^\ominus$ -Ligand nicht symmetrisch zwischen  $\text{P}(1)$  und  $\text{P}(3)$  angeordnet. Der Winkel  $\text{P}(3)-\text{Ni}-\text{C}(23)$  ist mit  $102.1(2)^\circ$  deutlich kleiner als der Winkel  $\text{P}(1)-\text{Ni}-\text{C}(23)$  ( $140.6(2)^\circ$ ); dies ist auch mit dem großen  $\text{Ni}-\text{P}(3)$ -Abstand ( $2.235(1) \text{ \AA}$ ) in Einklang.

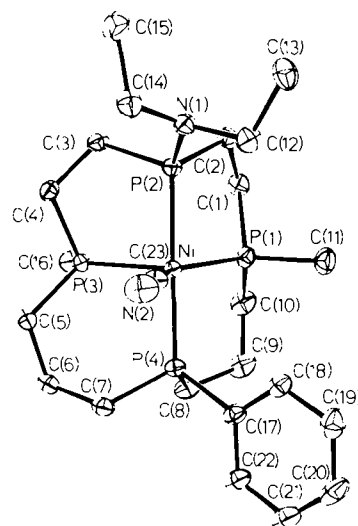
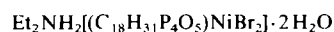


Abb. 1. Perspektivische Darstellung der Struktur des Kations von **6b** im Kristall ohne H-Atome. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]:  $\text{Ni}-\text{P}(1)$  2.173(2),  $\text{Ni}-\text{P}(2)$  2.178(1),  $\text{Ni}-\text{P}(3)$  2.235(1),  $\text{Ni}-\text{P}(4)$  2.177(2),  $\text{Ni}-\text{C}(23)$  1.910(5);  $\text{P}(2)-\text{Ni}-\text{P}(4)$   $178.87(6)$ ,  $\text{P}(1)-\text{Ni}-\text{P}(3)$   $117.17(6)$ ,  $\text{P}(1)-\text{Ni}-\text{C}(23)$   $140.6(2)$ ,  $\text{P}(3)-\text{Ni}-\text{C}(23)$   $102.1(2)$ .

Die  $\text{PNEt}_2$ -Gruppierung in **6a** ermöglicht vielfältige Abwandlungen des makrocyclischen Ligandensystems. So läßt sich in **6a** (eingesetzt als Gemisch der Isomere II und III) mit  $\text{HCl}$  die  $\text{NEt}_2$ -Gruppe durch  $\text{Cl}^\ominus$  ersetzen, während mit  $\text{H}_2\text{S}$  die  $\text{NEt}_2$ -Gruppe und der  $\text{Br}^\ominus$ -Ligand gegen  $\text{HS}^\ominus$  ausgetauscht werden. Allerdings läßt sich der makrocyclische Phosphanligand aus **6a** mit wäßriger  $\text{KCN}$  im Überschuß selbst bei erhöhter Temperatur ( $80-100^\circ\text{C}$ ) nicht verdrängen. Mit 10proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  gelingt es jedoch, **6a** unter oxidativ-hydrolytischer Spaltung der  $\text{P}-\text{N}$ -Bindung in einen Phosphanoxidkomplex der Zusammensetzung



zu überführen, aus dem Nickel mit Ammoniumsulfid oder Diacetyldioxim abgespalten werden kann.

## Arbeitsvorschrift

**6a** [Bromo(4-diethylamino-1,7-dimethyl-11-phenyl-1,4,7,11-tetraphosphacyclotetradecan)nickel(II)-bromid]: Die Lösungen von 3,53 g (22,5 mmol)  $\text{Et}_3\text{N}-\text{P}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$  und 11,36 g (22,5 mmol) **4** jeweils in 750 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden innerhalb von 3 h mit gleicher Geschwindigkeit zu 300 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  getropft. Die intensiv rote Reaktionsmischung wird im Vakuum (20°C, 0,2 mbar) auf ca. 20 mL eingedunstet und anschließend mit 500 mL Ether versetzt. Der braungelbe Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum (20°C, 0,02 mbar) getrocknet. Ausbeute: 14,5 g (98%) **6a** (korrekte Elementaranalyse).

Eingegangen am 4. September 1987 [Z 2423]

CAS-Registry-Nummern:

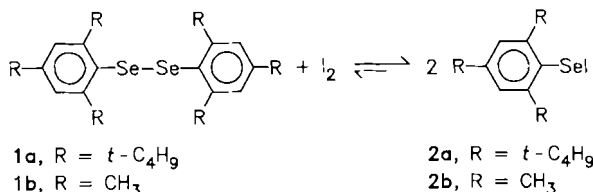
**1**: 63034-50-4 / **2**: 79345-74-7 / **4**: 79351-76-1 / **6a**: 112896-24-9 / **6b1**: 112896-26-1 / **6b11**: 112965-95-4 /  $\text{Et}_3\text{N}_2[\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{P}_4\text{O}_3]\text{NiBr}_2$ : 112925-46-9.

- [1] R. Bartsch, S. Hietkamp, H. Peters, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 3304; D. J. Brauer, F. Gol, S. Hietkamp, H. Peters, H. Sommer, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **119** (1986) 349; L. Horner, P. Walach, H. Kunz, *Phosphorus Sulfur* **5** (1978) 171; M. A. Fox, K. A. Campbell, E. P. Kyba, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 4163.  
 [2] G. A. Melson in G. A. Melson (Hrsg.): *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum, New York 1979, S. 1ff.  
 [3] K. Issleib, H. Becker, *Z. Anorg. Chem.* **428** (1977) 282.  
 [4] M. Baacke, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2568.  
 [5] Kristallographische Daten von **6b**: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 12,342(2)$ ,  $b = 14,076(2)$ ,  $c = 19,928(2)$  Å,  $\beta = 104,92(1)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1,428$  g cm $^{-3}$ , Siemens AED1-Diffraktometer, Zr-filtrierte  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, 5864 unabhängige Reflexe,  $R = 0,052$  und  $R_w = 0,065$  für 3975 Reflexe mit  $|F_o| \geq 4\sigma(F_o)$  und 356 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldsdorf 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52841, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

## Das Reagens Diphenyldiselan/Iod: Kein „Phenylselenenyljodid“, sondern ein Charge-Transfer-Komplex mit cyclischen Einheiten\*\*

Von Silvia Kubiniok, Wolf-Walther du Mont\*,  
Siegfried Pohl\* und Wolfgang Saak

Die Elemente Schwefel und Selen lassen sich mit elementarem Iod bekanntlich nicht zu beständigen Molekülverbindungen mit Chalkogen-Iod-Bindungen umsetzen. Erst kürzlich gelang der Nachweis, daß in speziellen Fällen – durch Spaltung von Selen-Selen-Bindungen mit Iod – ungeladene Moleküle mit kovalenten Selen-Iod-Bindungen erzeugt und sogar isoliert werden können<sup>[1]</sup>. So geben Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diselan **1a** und offenbar auch Bis(2,4,6-trimethylphenyl)diselan **1b** mit Iod Dismutationsgleichgewichte<sup>[1]</sup>: In Lösung lassen sich die Aryl(iod)selenide **2a** bzw. **2b** durch  $^1\text{H}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren neben den Edukt-Diselanen **1a** bzw. **1b** nachwei-

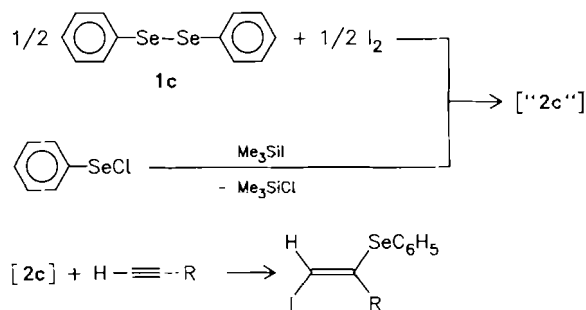


[\*] Prof. Dr. W.-W. du Mont, Prof. Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. S. Kubiniok, Dipl.-Chem. W. Saak  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

[\*\*] Eigenschaften von Chalkogen-Chalkogen-Bindungen, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. 8. Mitteilung: [1].

sen<sup>[2]</sup>; kristallines Iod(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)selenid **2a** besteht aus monomeren Molekülen mit Selen-Iod-Einfachbindung<sup>[1]</sup>.

Das Reagens Diphenyldiselan **1c**/Iod<sup>[3]</sup>, das *Toshimitsu, Uemura* und *Okano* für spezielle CC-Verknüpfungsreaktionen empfehlen, ist seit einiger Zeit unter dem Namen „Phenylselenenyljodid“<sup>[4]</sup> [Alternative zu Iod(phenyl)selenid] im Handel erhältlich. Chemische Reaktionen mit dem „Toshimitsu-Reagens“ legen in der Tat das Auftreten einer reaktiven Spezies  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeI}$  **2c** nahe<sup>[5]</sup>; so gelang z. B. die Iodselenierung von 1-Hexin mit Diphenyldiselan **1c**/Iod ebenso wie mit dem Produkt der Reaktion von Phenylselenenylchlorid mit Iodtrimethylsilan<sup>[6]</sup>.



$^{13}\text{C}$ - und  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren der durch Umsetzung von **1c** mit Iod erhaltenen Lösungen liefern jedoch keine verlässlichen Hinweise auf die Bildung einer molekularen Spezies **2c**<sup>[7]</sup>. Bei Zugabe von einem halben Äquivalent Iod zu **1c** in Chloroform sind zwar NMR-Verschiebungsänderungen zu beobachten, doch lassen sich keine separaten Signale für das Reaktionsprodukt auflösen. Versetzt man das Diselan **1c** mit Iod im Überschuß, so treten gegenüber den früher für das Toshimitsu-Reagens angegebenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Werten<sup>[6]</sup> weitere Verschiebungsänderungen auf<sup>[7]</sup>. Diese Befunde lassen offen, ob in Lösung ein Dismutationsgleichgewicht zwischen **1c**/Iod und **2c** besteht, das sich, gemessen an der NMR-Zeitskala, schnell einstellt, oder ob sich aus dem Diselan **1c** mit Iod ein (kinetisch labiles) Charge-Transfer-Addukt bildet.

Das Produkt der Reaktion von **1c** mit Iod läßt sich ähnlich einfach wie das Aryl(iod)selenid **2a** herstellen. Mischen der Edukte in Petrolether 40/60 und Kristallisation bei  $-14^\circ\text{C}$  liefern rötlich-schwarz glänzende Kristalle, die nach kurzem Trocknen die korrekte analytische Zusammensetzung haben<sup>[8]</sup>. Beläßt man das Produkt längere Zeit (ca. 2–4 h) unter vermindertem Druck, so verliert es allmählich etwas Iod, was erklären mag, daß die Verbindung bisher immer nur „fast rein“ oder „98%“ erhalten wurde<sup>[4–6]</sup>.

Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> der aus Petrolether kristallin erhaltenen Verbindung ergibt, daß in festem Zustand zweifellos kein Iod(phenyl)selenid **2c** vorliegt, sondern der Diphenyldiselan-Iod-Charge-Transfer-Komplex **3c** (Abb. 1). Zwei Diphenyldiselanmoleküle sind mit zwei  $\text{I}_2$ -Molekülen derart verknüpft, daß ein leicht gewellter Achtring aus je zwei  $\text{Se}_2$ - und  $\text{I}_2$ -Gruppen entsteht. Da die Winkel in diesem Ring alternierend annähernd  $90^\circ$  und  $180^\circ$  betragen, wird nahezu ein Quadrat gebildet. Die  $\text{Se}-\text{Se}$  (234,7 pm) und  $\text{I}-\text{I}$ -Bindungen (277,5 pm)<sup>[9]</sup> sind gegenüber denen in **1c** (229 pm)<sup>[10]</sup> bzw. elementarem Iod (271,5 pm)<sup>[11]</sup> verlängert. Diphenyldiselan koordiniert ein Diiod-Molekül, wobei ein Selenatom als Donor gegenüber einem Iodatome fungiert. Zusätzlich bestehen Wechselwirkungen zwischen dem anderen Selenatom und einem Iodatome der nächsten  $\text{R}_2\text{Se}_2-\text{I}_2$ -Einheit; in diesem Fall spielt das Selenatom die Rolle des Acceptors. Die gegenseitigen