

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 CH_2Cl_2 werden innerhalb von 3 h mit gleicher Geschwindigkeit zu 300 mL CH_2Cl_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:

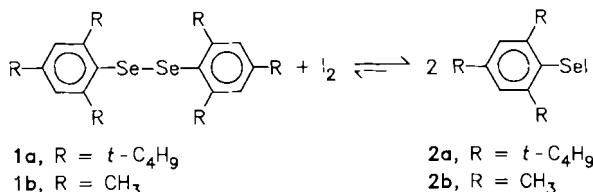
1: 63034-50-4 / **2**: 79345-74-7 / **4**: 79351-76-1 / **6a**: 112896-24-9 / **6b1**: 112896-26-1 / **6b11**: 112965-95-4 / $\text{Et}_3\text{N}_2[\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{P}_4\text{O}_3]\text{NiBr}_2$: 112925-46-9.

- [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, $\beta = 104,92(1)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{calc}} = 1,428$ g cm $^{-3}$, Siemens AED1-Diffraktometer, Zr-filtrierte MoK_α -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^[1]. So geben Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diselan **1a** und offenbar auch Bis(2,4,6-trimethylphenyl)diselan **1b** mit Iod Dismutationsgleichgewichte^[1]: In Lösung lassen sich die Aryl(iod)selenide **2a** bzw. **2b** durch ^1H - und ^{77}Se -NMR-Spektren neben den Edukt-Diselanen **1a** bzw. **1b** nachwei-

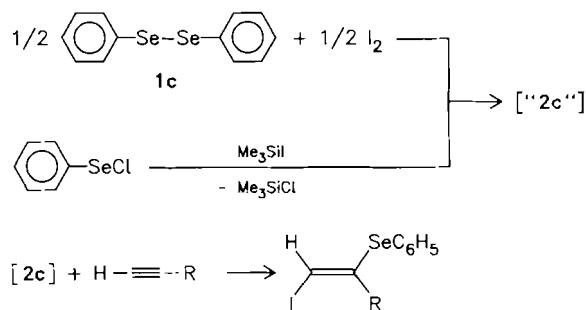


[*] Prof. Dr. W.-W. du Mont, Prof. Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. S. Kubiniok, Dipl.-Chem. W. Saak
 Fachbereich Chemie der Universität
 Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

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

Das Reagens Diphenyldiselan **1c**/Iod^[3], das *Toshimitsu, Uemura* und *Okano* für spezielle CC-Verknüpfungsreaktionen empfehlen, ist seit einiger Zeit unter dem Namen „Phenylselenenyljodid“^[4] [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^[5]; so gelang z. B. die Iodselektion von 1-Hexin mit Diphenyldiselan **1c**/Iod ebenso wie mit dem Produkt der Reaktion von Phenylselenenylchlorid mit Iodtrimethylsilan^[6].



^{13}C - und ^{77}Se -NMR-Spektren der durch Umsetzung von **1c** mit Iod erhaltenen Lösungen liefern jedoch keine verlässlichen Hinweise auf die Bildung einer molekularen Spezies **2c**^[7]. 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}C -NMR-Werten^[6] weitere Verschiebungsänderungen auf^[7]. 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°C liefern rötlich-schwarz glänzende Kristalle, die nach kurzem Trocknen die korrekte analytische Zusammensetzung haben^[8]. 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^[4–6].

Die Röntgenstrukturanalyse^[9] 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 I_2 -Molekülen derart verknüpft, daß ein leicht gewellter Achtring aus je zwei Se_2 - und I_2 -Gruppen entsteht. Da die Winkel in diesem Ring alternierend annähernd 90° und 180° betragen, wird nahezu ein Quadrat gebildet. Die $\text{Se}-\text{Se}$ (234,7 pm) und $\text{I}-\text{I}$ -Bindungen (277,5 pm)^[9] sind gegenüber denen in **1c** (229 pm)^[10] bzw. elementarem Iod (271,5 pm)^[11] 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

Selen/Iod-Donor/Acceptor-Verhältnisse lassen sich anhand der charakteristischen Koordinationsgeometrien hypervalenter (10-Se-3)-Acceptor-Selenatome (lineare Anordnung I-Se-Se) und (10-I-2)-Acceptor-Iodatome (lineare Anordnung Se-I-I) analysieren^[9]: An den Ecken des „Quadrats“ befinden sich die Donoratome, auf den Kantenmitten die Atome mit Acceptor-Charakter (Abb. 1). Selen-Iod-

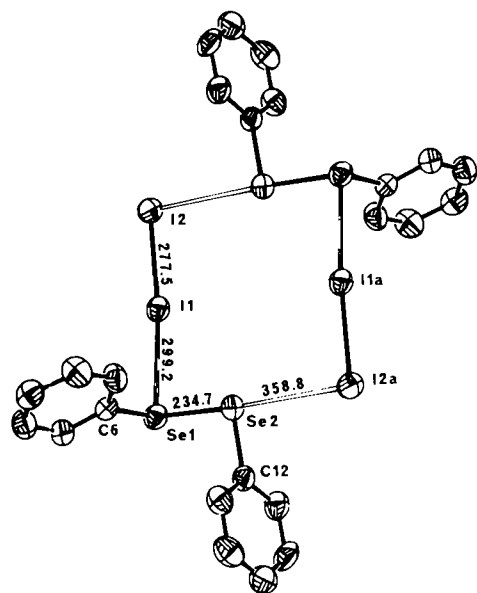
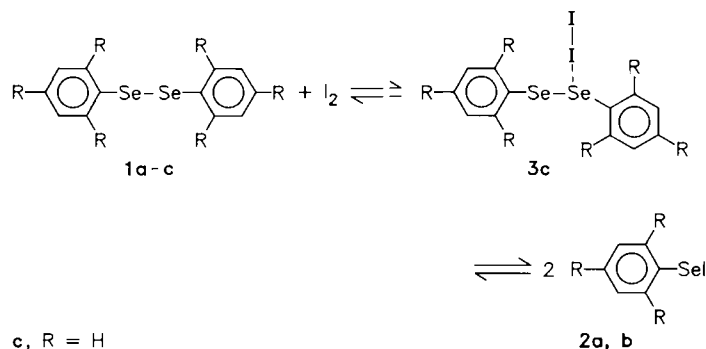


Abb. 1. Dimere, zentrosymmetrische Einheit von $\text{Ph}_2\text{Se}_2 \cdot \text{I}_2$ **3c** im Kristall, ohne H-Atome; Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°], soweit nicht in der Abbildung enthalten: Se1-C6 194.4(7), Se2-C12 192.8(6); Se2-Se1-I1 90.2(1), Se2-Se1-C6 104.3(2), I1-Se1-C6 94.7(2), Se1-Se2-I2a 176.5(1), Se1-Se2-C12 98.4(2), I2a-Se2-C12 84.0(2), Se1-I1-I2 174.2(1), I1a-I2a-Se2 88.4(1).

Kontakte in **3c**, die durch Se(Donor)-I(Acceptor)-Wechselwirkung zustandekommen (299.2 pm), sind etwa 50 pm länger als die Se-I-Einfachbindung im Aryl(iod)selenid **2a** (252.9 pm)^[1,12]. Die weiteren Selen-Iod-Kontakte in **3c**, die durch I(Donor)-Se(Acceptor)-Wechselwirkung zu erklären sind, überschreiten die Länge der Se-I-Einfachbindung bereits um etwa 100 pm, womit Kernabstände des „secondary bonding“ erreicht werden^[12], wie sie z. B. auch in der Kettenstruktur des thermochromen Tetramethyldistibans vorliegen^[13]. Derartige Kontakte bestehen auch zwischen Iod-Molekülen (350 pm) und zwischen den Ketten des grauen Selen (344 pm); die Struktur von **3c** ist hierzu eine bemerkenswerte heteronucleare Variante^[11]. Iod-Iod-Kontakte (412.7 pm) zwischen den Ecken-Iodatomen (I2, I2a) führen zu kettenartiger Aneinanderreihung der quadratischen Einheiten im Kristall.

In Lösung ist **3c** labil (NMR), es besteht ein Assoziations-/Dissoziationsgleichgewicht zwischen den Edukten **1c**/Iod (UV: schwache Absorption bei 524 nm) und dem Charge-Transfer-Addukt **3c**. Die gut bekannten chemischen Reaktionen mit dem Reagens „ $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeI}$ “^[3,5,6] und das Auftreten des Molekülpeaks von **2c** ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SeI}$, m/z 284 mit ^{80}Se) in den Massenspektren von **3c** legen nahe, daß zwischen **1c**/Iod, **2c** und **3c** Scrambling-Reaktionen ablaufen können, die durch geringe Energieunterschiede und niedrige Aktivierungsenergien begünstigt werden.

Die Bildung des cyclischen Diselan-Diiod-Charge-Transfer-Addukts **3c** unter Schwächung von Se-Se- und I-I-Bindungen (gegenüber den Edukten **1c** und I_2) ist bereits der Primärschritt einer 2 + 2-Dismutation von Se-Se-Bindungen mit I-I-Bindungen. Sterisch anspruchsvolle



Substituenten an Selen verringern die Tendenz zur Bildung von Charge-Transfer-Komplexen mit Iod^[14]. Im Fall der Diselane **1a, b** kommt die sterische Hinderung der Edukte der Tendenz zur Dismutation unter Bildung von Molekülen mit kovalenter Se-I-Bindung (**2a, b**) zugute; das erste Beispiel **2a** wurde kürzlich durch Röntgenstrukturanalyse gesichert^[11]. Die Existenzfähigkeit von Verbindungen **3** neben **2**, **1** und I_2 bietet auch eine verbesserte Erklärung der katalytischen Wirkung von Iod bei der Kristallisation von elementarem Selen^[15].

Eingegangen am 8. Oktober 1987 [Z 2470]

- [1] a) W.-W. du Mont, S. Kubiniok, K. Peters, H.-G. von Schnering, *Angew. Chem.* 99 (1987) 820; b) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 780.
- [2] ^1H -NMR: **1a, 2a** siehe [1]; **1b/2b** (300 MHz, in C_6D_6): **1b**: δ = 2.02 (6H), 2.32 (12H), 6.66 (4H); **2b**: δ = 1.96 (3H), 2.45 (6H), 6.59 (2H). ^{77}Se -NMR (57.24 MHz, $\text{Me}_2\text{Se}/\text{C}_6\text{D}_6$ -Standard): **1a/2a** (in C_6D_6): **1a**: δ = 515.6; **2a**: 517.6 (die in [1a] angegebenen ^{77}Se -NMR-Daten waren nicht korrekt); **1b/2b** (in C_6D_6): **1b**: δ = 369; **2b**: δ = 400. Korrekte Analysendaten von **2b** liegen vor.
- [3] A. Toshimitsu, S. Uemura, M. Okano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 87.
- [4] Aldrich-Katalog 1986/87, Best. Nr. 30.259-7.
- [5] A. Toshimitsu, K. Terao, S. Uemura, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 1724.
- [6] S. Tomoda, Y. Takeuchi, Y. Nomura, *Synthesis* 1985, 212.
- [7] ^{13}C -NMR (75.47 MHz, 20°C, in CDCl_3): **1c**: δ = 127.7 (C-4), 129.2 (C-3,5), 131.5 (C-2,6); **1c** + I_2 (1:0.5): δ = 128.2, 129.2, 132.4; **1c** + I_2 (1:1): δ = 128.8, 129.3, 133.1; **1c** + I_2 (1:2): δ = 129.2, 129.4, 133.6. Messung bei -30°C ergab keine Koaleszenzphänomene.
- [8] Arbeitsvorschrift für **3c**: Zu einer Lösung von 1.0 g (3.2 mmol) **1c** in 200 mL Petrolether 40/60 gibt man bei Raumtemperatur 0.81 g (3.2 mmol) Iod. Nach 3 h Rühren wird die Lösung zur Kristallisation auf -14°C abgekühlt. Filtration und kurzzeitiges Trocknen unter vermindertem Druck liefern 1.72 g (95%) **3c** als rötlich-schwarz glänzende Kristalle. **3c** ist sehr gut löslich in Benzol und Toluol sowie mäßig löslich in aliphatischen Lösungsmitteln. Fp = 58°C. ^1H -NMR: δ = 6.8–8.0 (m); ^{77}Se -NMR (57.24 MHz, $\text{Me}_2\text{Se}/\text{C}_6\text{D}_6$ -Standard), in C_6D_6 : δ = 477.7, in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_6\text{D}_6$ (3:1): δ = 470.4, in CDCl_3 : δ = 485.3; Verschiebungen konzentrationsabhängig. MS (70 eV, DIR, 55°C): m/z [%] 314 (4, Ph_2Se^+), 284 (10, PhSeI^+), 254 (100, I^+), 234 (2, PhSe^+), 157 (14, PhSe^+), 127 (36, I^+), 77 (13, C_6H_5^+).
- [9] **3c** kristallisiert triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 975.6(4), b = 991.0(4), c = 1009.6(4) pm, α = 116.04(2), β = 91.77(2), γ = 115.26(2)°, V = 764.04 × 10⁶ pm³, Z = 2, bezogen auf die Formel $\text{Ph}_2\text{Se}_2 \cdot \text{I}_2$; 2227 symmetrieabhängige Reflexe, davon 1875 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$); R_w = 0.0296 (Messung: Siemens-Stoe AED 2; Lösung: SHELX 76). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52950, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [10] R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.* 5 (1952) 458.
- [11] H. Krebs, *Angew. Chem.* 70 (1958) 615; F. van Bolhuis, P. P. Koster, T. Michelsen, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 90.
- [12] G. Y. Chao, J. D. McCullough, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 940; H. Hope, J. D. McCullough, *ibid.* 17 (1964) 712; H. D. Maddox, J. D. McCullough, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 522.
- [13] A. J. Ashe III, E. G. Ludwig, J. Oleksyszyn, J. C. Huffmann, *Organometallics* 3 (1984) 337; O. Mundt, M. Riffel, G. Becker, A. Simon, *Z. Naturforsch. B39* (1984) 317.
- [14] P. Laur, *5th Int. Symposium on the Chemistry of Selenium and Tellurium*, Oak Ridge, TN (USA) 1987; Abstract 10.
- [15] H. Krebs, *Angew. Chem.* 65 (1953) 293.