

Carbonylchromverbindung wirkt offensichtlich als Reduktionsmittel; die Klärung weiterer Einzelheiten zum Reaktionsablauf und zu den weiteren Reaktionsprodukten erfordert noch eingehendere Untersuchungen. Obwohl von Cyclopolyarsanen Komplexe der Art $(\text{PhAs})_6\text{Mo}(\text{CO})_4$ ^[6] oder $(\text{PhAs})_n\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ ($n=8-10$)^[7] bekannt sind, haben wir bislang keine entsprechenden Komplexe mit $\text{Cr}(\text{CO})_5$ beobachtet.

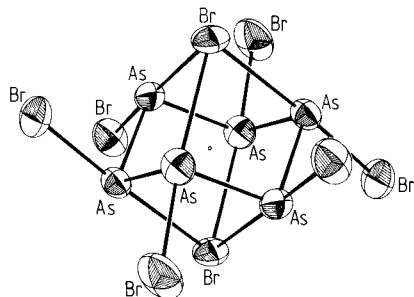


Abb. 1. Molekülstruktur des Anions von $(\text{PPh}_4)_2[\text{As}_6\text{Br}_8]$ im Kristall mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 20°C). Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: As-As 243.0 bis 246.5(3), As-Br(terminal) 243.2 bis 248.4(4), As-(μ₃-Br) 293.6 bis 299.4(3); As-As-As 97.7 bis 100.5(1), As-As-Br 87.2 bis 89.9(1), Br-As-(μ₃-Br) 174.4 bis 176.7(1)°.

Nach der Röntgenstrukturanalyse^[8] sind in der Verbindung $(\text{PPh}_4)_2[\text{As}_6\text{Br}_8]$ Anionen mit der in Abbildung 1 gezeigten Struktur vorhanden. Das Ion kann als As_6Br_6 -Molekül aufgefaßt werden, an das zwei Br^- -Ionen angelagert sind. Im As_6Br_6 -Molekül hat der As_6 -Ring Sesselkonformation, und die Bromatome befinden sich in äquatorialen Positionen. As_6Br_6 hat damit den gleichen Aufbau wie As_6Ph_6 ^[4]. Die As-As-Bindungslängen betragen im Mittel 245.2 pm und liegen im gleichen Bereich wie bei Polyarsanen^[3,4,6,7,9] und Polyarseniden^[10,11]. Die beiden angelagerten Br^- -Ionen befinden sich über und unter dem As_6 -Ring; sie sind jeweils mit drei As-Atomen verbunden. Das Koordinationspolyeder an jedem Arsenatom kann als trigonale Bipyramide beschrieben werden, bei der eine äquatoriale Position vom einsamen Elektronenpaar eingenommen wird und Bromatome die axialen Positionen besetzen.

Die $[\text{As}_6\text{Br}_8]^{2-}$ -Ionen sind wegen der großen Kationen weit voneinander entfernt; es gibt keine As...Br-Kontakte zwischen den Ionen. IR- und Raman-Spektren sind in Einklang mit dem Alternativverbot, das für die Punktsymmetrie D_{3d} zu erwarten ist. Im Bereich zwischen 100 und 300 cm^{-1} treten sieben IR- und sieben Raman-Banden auf^[12] (insgesamt zu erwartende Anzahl: zehn IR-, elf Raman-Banden^[13]). Wegen der annähernd übereinstimmenden Frequenzen von As-As- und As-Br-Valenzschwingungen um 270 cm^{-1} ^[14] ist mit erheblichen Schwingungskopplungen zu rechnen, so daß die genaue Zuordnung der einzelnen Schwingungen nicht ohne weiteres möglich ist.

Eingegangen am 13. September 1988 [Z 2966]

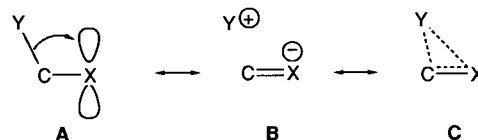
- [1] L. R. Smith, J. L. Mills, *J. Organomet. Chem.* 84 (1975) 1.
- [2] M. Baudler, P. Bachmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 485 (1982) 129.
- [3] O. Mundt, G. Becker, H. J. Wessely, H. J. Breunig, H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 486 (1982) 70.
- [4] A. L. Rheingold, P. J. Sullivan, *Organometallics* 2 (1983) 327.
- [5] U. Müller, A. Mohammed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 533 (1986) 65.
- [6] A. L. Rheingold, M. E. Fountain, *Organometallics* 5 (1986) 2410.
- [7] A. L. Rheingold, M. E. Fountain, A. J. DiMaio, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 141.

- [8] Röntgenstrukturanalyse mit 1517 beobachteten ($F > 2\sigma(F)$) unabhängigen Reflexen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Vierkreisdiffraktometer Enraf-Nonius CAD4, „empirische“ Absorptionskorrektur, 1929 gemessene Reflexe im Bereich $\theta < 18^\circ$), $R=0.077$, $wR=0.028$. $a=1171.6(5)$, $b=1181.1(6)$, $c=1186.3(4)$ pm, $\alpha=62.87(3)$, $\beta=78.63(3)$, $\gamma=75.65(4)^\circ$; Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=2$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53475, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K. F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Feher, *Angew. Chem.* 93 (1981) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 406.
- [10] W. Schmeltow, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 89 (1977) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 857.
- [11] C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6036.
- [12] IR-Banden des Festkörpers (im Bereich $\tilde{\nu}=100-400 \text{ cm}^{-1}$): 292 w, 270 w, 258 w, 228 s, 203 sh, 193 vs, 114 m. Raman-Banden (im Bereich $\tilde{\nu}=50-400 \text{ cm}^{-1}$): 290 vw, 262 w, 249 vw, 224 m, 204 s, 195 s, 120 vw, 90 m, 68 s.
- [13] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: *Schwingungsspektroskopie*, 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1988, S. 112.
- [14] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: *Schwingungsfrequenzen I*, Thieme, Stuttgart 1981, S. 60, 204.
- [15] Anmerkung bei der Korrektur (16. Januar 1989): Kürzlich wurde ein andersartiger Syntheseweg und die Struktur von $[\text{As}_6\text{I}_8]^{2-}$ beschrieben: C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1241.

Struktur eines C-Borylborirens mit starker C-B-Hyperkonjugation**

Von Andrea Höfner, Bernd Ziegler, Werner Massa und Armin Berndt*

C-Y-Hyperkonjugation in **A** führt – wie die Grenzformeln **B** und **C**^[1] veranschaulichen – zur Verkürzung der CX-Bindung, zur Verlängerung der CY-Bindung und zur Verkleinerung des YCX-Winkels.



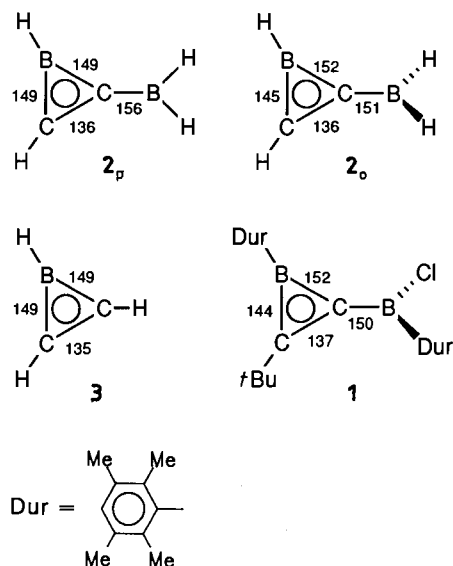
Für Carbokationen wurden die geometrischen Konsequenzen von C-C-Hyperkonjugation kürzlich anhand der Struktur des 3,5,7-Trimethyl-1-adamantyl-Kations im Kristall verifiziert^[3,4]. Die hier vorgestellten Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchung des C-Borylborirens **1** bestätigen die aus ab-initio-Berechnungen^[5] erhaltenen geometrischen Konsequenzen von C-B-Hyperkonjugation in einem ungeladenen Molekül.

Nach ab-initio-Berechnungen (3-21G//3-21G) von Schleyer et al.^[5] stimmen die Bindungslängen im planaren C-Borylboriren **2_p** weitgehend mit denen im unsubstituierten Boriren **3**^[6,7] überein, während sich die im orthogonalen C-Borylboriren **2_o** erheblich von denen in **2_p** und **3** unterscheiden (vgl. die in den Formelbildern angegebenen Werte [pm]). Der BCB-Winkel ist in **2_o** 11.5° kleiner als in **2_p**^[8]. Ursache für diese Strukturverzerrung^[9] ist C-B-Hyperkonjugation, die nach den Rechnungen^[5] auch zur Stabilisierung von **2_o** gegenüber **2_p** um ca. 10 kcal mol^{-1} führt.

Wir haben jetzt röntgenographisch für das C-Borylboriren **1** eine nahezu orthogonale Konformation sowie Struk-

[*] Prof. Dr. A. Berndt, Dipl.-Chem. A. Höfner, Dipl.-Chem. B. Ziegler, Prof. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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



turparameter, die mit den für **2_o** berechneten sehr gut übereinstimmen, ermittelt.

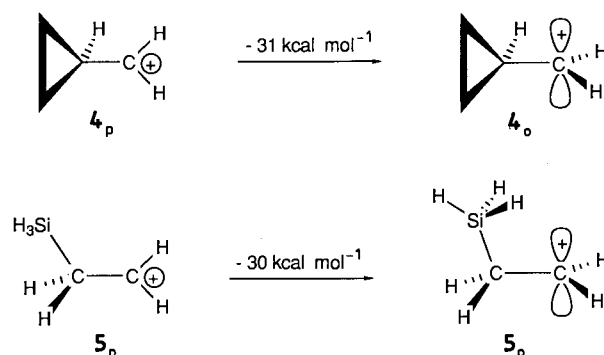
1^[10] lässt sich analog zur entsprechenden (flüssigen) Verbindung mit *tert*-Butyl^[11] anstelle der Durylsubstituenten herstellen, und zwar aus *tert*-Butyl(trimethylstannyl)acetylen und 1,2-Dichlor-1,2-diduryldiboran(4)^[12]. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse^[14] von **1**.

Die Ebene B1, C1, C2 bildet mit der Ebene C1, B2, C14 einen Winkel von 85°. Die Durylringe sind gegenüber den Ebenen B1, C1, C2 und C2, B2, C1 um 49 bzw. 88° verdreht. Die C1C2-Bindung im Dreiring ist mit 137 pm deutlich länger als CC-Doppelbindungen in Cyclopropenen (130 pm^[15]) und gleich lang wie die entsprechende Bindung im Tri-*tert*-butylcyclopropenylum-Ion^[16]. Die BC-Bindungen des Dreirings sind mit 144 und 152 – im Mittel 148 pm – deutlich kürzer als die für Boriran berechnete BC-Einfachbindung (155 pm^[6]). Die Abstände im Boriren

belegen die cyclische Delokalisierung der beiden π -Elektronen.

Der B1C2B2-Winkel in **1** ist mit 146.3° dem für **2_o** berechneten (145.7°)^[5] erheblich ähnlicher als dem für **2_p** ermittelten (157.2°)^[5]. Der Unterschied in den BC-Abständen im Ring von **1** und der für eine BC-Einfachbindung sehr kurze exocyclische BC-Abstand von 150 pm – beide in sehr guter Übereinstimmung mit den für **2_o** berechneten Daten – sind starke experimentelle Belege für die ausgeprägte hyperkonjugative Wechselwirkung in orthogonalen C-Borylborenen.

Normalerweise findet man Hyperkonjugation nur in geladenen Systemen^[17]. Die starke Hyperkonjugation in (neutralen) C-Borylborenen beruht auf der Kombination der für Hyperkonjugation wirkungsvollsten Bauelemente im Borirenring: gespannter Dreiring (vgl. **4**^[18]) und Atome geringer Elektronegativität (vgl. **5**^[19]); in **1** und **2** ist es das Boratom mit negativer π -Ladung).



Eingegangen am 15. September 1988 [Z 2968]

CAS-Registry-Nummern:

1: 118376-38-8 / *tert*-Butyl(trimethylstannyl)acetylen: 34664-54-5 / 1,2-Dichlor-1,2-diduryldiboran: 118376-39-9.

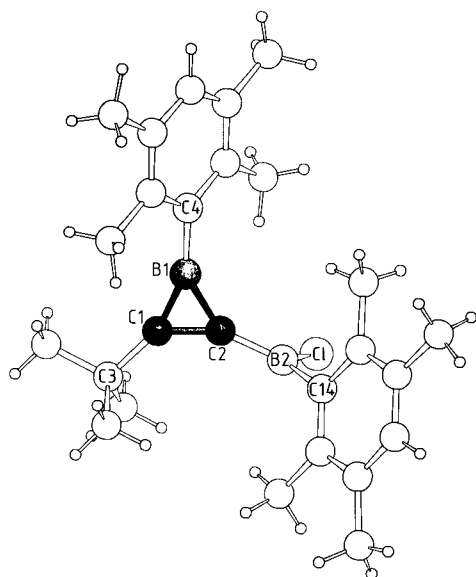


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung der Struktur von **1** im Kristall. Projektion etwa auf die Ebene B1, C1, C2. Wichtige interatomare Abstände [pm] und Winkel [°]: C1-B1 144.3(4), C1-C2 136.7(4), C2-B1 151.6(4), C2-B2 149.8(5), C1-C3 150.6(4), B1-C4 154.8(4), B2-C1 178.4(4), B2-C14 156.3(4); C1-B1-C2 54.9(2), B1-C1-C2 65.3(2), B1-C2-C1 59.8(2), C1-B1-C4 157.1(3), C2-B1-C4 147.9(3), B1-C1-C3 159.0(3), C2-C1-C3 135.7(3), B1-C2-B2 146.3(3), C1-C2-B2 153.8(3), C2-B2-C14 124.6(3), C2-B2-C1 116.7(2), C14-B2-C1 118.3(2); C1-C2-B2-C14 – 95.5(6), C1-C2-B2-C1 91.1(6).

- [1] Die zur Beschreibung von Hyperkonjugation übliche Grenzformel **B** gibt keinen Hinweis auf den YCX-Winkel. Die Grenzformel **C** beschreibt eine asymmetrische Verbrückung, die stärkere Variante der Hyperkonjugation [2], und gibt alle geometrischen Konsequenzen von Hyperkonjugation anschaulich wieder.
- [2] P. von R. Schleyer, D. Lenoir, P. Mison, G. Liang, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 683.
- [3] T. Laube, *Angew. Chem.* 98 (1986) 368; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 349.
- [4] Eindrucksvolle Beispiele für die geometrischen Konsequenzen negativer Hyperkonjugation: W. B. Farnham, D. A. Dixon, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2607, zit. Lit.
- [5] P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2773, zit. Lit.
- [6] P. H. M. Budzelaar, A. J. Kos, T. Clark, P. von R. Schleyer, *Organometallics* 4 (1985) 429; Berücksichtigung der Elektronenkorrelation mit MP2(FU)/6-31G* ergibt für **3** Bindungslängen von 136 (C-C) und 147 pm (B-C); P. von R. Schleyer, Vortrag bei der 6. IMEBORON-Tagung, Bechyně, CSSR 1987.
- [7] Die für **3** berechneten Bindungslängen wurden kürzlich experimentell bestätigt: J. J. Eisch, *EUCHEM Conf. PSIBLOCS* (Paris 1988).
- [8] Die BCB-Winkel betragen 157.2 (**2_p**) und 145.7 (**2_o**); P. von R. Schleyer (Erlangen), persönliche Mitteilung.
- [9] Die Verkürzung der dem exocyclischen Boratom gegenüberliegenden BC-Bindung des Dreirings lässt sich über die Walsh-Orbitale des Dreirings erklären.
- [10] **1**: Farblose Kristalle, Fp = 112°C, Ausbeute (NMR-spektroskopisch) ca. 95%. – NMR-Spektren in CDCl₃: 300.1 MHz-¹H-NMR: δ = 1.48 (s, 9 H; C(CH₃)₃), 2.24, 2.30, 2.36, 2.39 (je s, je 6 H; *o*- und *m*-CH₃), 7.06, 7.10 (je s, je 1 H; *p*-H); 100.6 MHz-¹³C-NMR (–40°C): δ = 19.5 (q, 2 C; *o*- oder *m*-CH₃), 19.9 (q, 4 C; *o*- oder *m*-CH₃), 20.3 (q, 2 C; *o*- oder *m*-CH₃), 29.3 (q, 3 C; C(CH₃)₃), 35.6 (s, 1 C; C(CH₃)₃), 132.0, 132.2 (je d, je 1 C; *p*-C), 133.0, 133.1 (je s, je 2 C; *m*-C), 133.8, 136.1 (je s, je 2 C; *o*-C), 139.4 (s, 2 C; *ipso*-C), 183.0 (s, 1 C; C*t*Bu), 189.2 (s, 1 C; CB₂); 96.3 MHz-¹¹B-NMR: δ = 66 ($\nu_{1/2}$ ≈ 1870 Hz), 40 ($\nu_{1/2}$ ≈ 850 Hz).

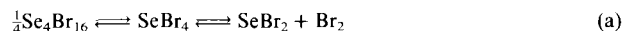
- [11] C. Poes, A. Berndt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 313.
- [12] 1,2-Dichlor-1,2-diduryldiboran(4) ist aus Duryllithium und 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) analog zu 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) [13] zugänglich.
- [13] R. Hunold, J. Allwohn, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 100 (1988) 961; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 961.
- [14] Röntgenstrukturanalyse von **1**: Raumgruppe $C2/c$, $Z=8$, $a=2282.2(2)$, $b=1190.5(2)$, $c=2045.9(1)$ pm, $\beta=113.65(1)^\circ$; $\rho_{\text{ber}}=1.08$ g cm $^{-3}$; 2455 Reflexe wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei 220 K gemessen; von 2381 unabhängigen Reflexen wurden 2274 mit $F_0 > 2\sigma(F_0)$ zur Strukturmittlung verwendet; Lösung mit Direkten Methoden; Verfeinerung zu $R=0.042$, $R_w=0.040$ (Gewichte $w=1/\sigma^2(F_0)$); keine Absorptionskorrektur ($\mu=13.2$ cm $^{-1}$); Cl- und C-Atome wurden mit anisotropen und alle H-Atome mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert (371 Parameter); eine Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren auch für die Boratome war problemlos möglich. Da jedoch kaum Anisotropie gefunden wurde und die Lageparameter nicht signifikant beeinflusst wurden, wurde zugunsten eines günstigeren Parameter/Reflexzahl-Verhältnisses auf diese Verfeinerung verzichtet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53358, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] P. H. Kasai, R. J. Myers, D. F. Eggers, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* 30 (1959) 512.
- [16] R. Boese, N. Augart, *Z. Kristallogr.* 182 (1988) 32.
- [17] R. Hoffmann, L. Radom, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, W. J. Hehre, L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6221.
- [18] M. Saunders, K. E. Laidig, K. B. Wiberg, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7652.
- [19] S. G. Wierschke, J. Chandrasekhar, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1496.

Bromoselenate(II,IV), ein neuer Typ gemischtvalenter Verbindungen**

Von Bernt Krebs*, Erhard Lührs und Frank-Peter Ahlers

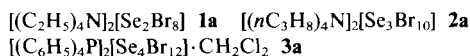
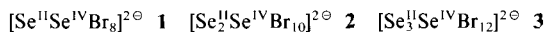
Verbindungen der Chalkogene in der Oxidationsstufe +2 mit Chlor, Brom und Iod sind deutlich weniger stabil als die entsprechenden Se^{IV} - und Te^{IV} -Verbindungen. So dominieren unter den Halogenoselen- und -tellur-Anionen bisher die lange bekannten Hexahalogenoselenate(IV) und -tellurate(IV) $[\text{XY}_6]^{2-}$ sowie die mehrkernigen Spezies $[\text{X}_3\text{Y}_{13}]^{2-}$, $[\text{X}_2\text{Y}_{10}]^{2-}$ und $[\text{X}_2\text{Y}_9]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Se}$; $\text{Y} = \text{Cl}$, Br ; $\text{X} = \text{Te}$; $\text{Y} = \text{Cl}$, Br , I), die als Abbauprodukte der tetrameren molekularen Halogenide X_4Y_{16} entstehen^[1,4e]. Erst vor kurzem gelang es, auch reine Halogenoselenat(II)- und -tellurat(II)-Ionen herzustellen und als kristalline Salze zu isolieren. Die Anionen $[\text{SeBr}_4]^{2-}$, $[\text{Se}_2\text{Br}_6]^{2-}$, $[\text{TeCl}_4]^{2-}$, $[\text{TeBr}_4]^{2-}$ und $[\text{TeI}_4]^{2-}$ konnten strukturanalytisch charakterisiert werden^[2-5]. Entsprechendes gilt für weitere neue Anionen wie die Dianionen $[\text{Se}_3\text{Br}_8]^{2-}$ ^[4b,c,6], $[\text{Se}_4\text{Br}_{14}]^{2-}$ ^[6,7], $[\text{Se}_5\text{Br}_{12}]^{2-}$ ^[4b,c,6] und $[\text{Te}_4\text{I}_{14}]^{2-}$ ^[4b,c,6].

Unter Ausnutzung der schon bei der Synthese reiner Halogenoselenate(II) in organischen Lösungsmitteln wirksamen Dissoziationsgleichgewichte (a) und (b) konnte nun



eine bemerkenswerte neue Klasse gemischtvalenter Verbindungen erschlossen werden, in der Selen nebeneinander in den Oxidationsstufen +2 und +4 vorliegt. Es wur-

den die Anionen **1–3** hergestellt und in Form der tief orangefarbenen bis rötlich-schwarzen Salze **1a–3a** kristallin isoliert sowie durch Röntgenstrukturanalysen, Elementaranalysen und Schwingungsspektren charakterisiert.



Werden den Lösungen von SeBr_4 in schwach polaren organischen Lösungsmitteln Bromide zugesetzt, so entstehen durch nucleophile Additionen komplexe Reaktionsgemische, aus denen die gemischtvalenten Bromoselenate isoliert werden konnten. Für deren Bildung ist Br^\ominus von Bedeutung, da es einerseits (unter „Neutralisierung“ des Oxidationspotentials von Br_2) zur Verschiebung des $\text{SeBr}_4/\text{SeBr}_2$ -Gleichgewichts (a) nach rechts führt und andererseits die Br^\ominus -Übertragung katalysiert (vgl. [2]). Mögliche formale Reaktionsweisen sind die Addition von Br^\ominus an SeBr_4 zu Bromoselenaten(IV) und die anschließende Addition von SeBr_2 -Molekülen an das Selenat(IV) (oder die Substitution von SeBr_4 - durch SeBr_2 -Gruppen) sowie die Addition von SeBr_4 an primär gebildete Bromoselenate(II). Durch Variation von Reaktionsdauer, Lösungsmittel, Konzentration, Temperatur und Gegenionen können die Reaktionsbedingungen für die reproduzierbare Synthese reiner Produkte durch Fällung optimiert werden. Wie die Röntgenstrukturanalyse^[8] zeigt, besteht **1** (Abb. 1) aus einem

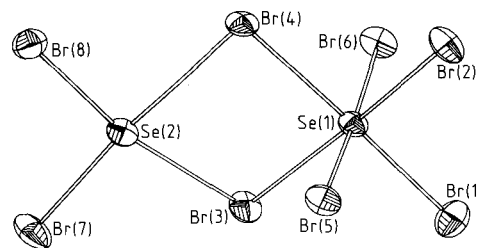


Abb. 1. Struktur von **1** in Kristallen von **1a** [8]. Wichtige Abstände [Å] und Winkel $^\circ$: Se(1)-Br(1) 2.496(2), Se(1)-Br(2) 2.471(3), Se(1)-Br(3) 2.706(3), Se(1)-Br(4) 2.648(2), Se(1)-Br(5) 2.535(4), Se(1)-Br(6) 2.596(4), Se(2)-Br(3) 2.817(2), Se(2)-Br(4) 2.889(2), Se(2)-Br(7) 2.379(3), Se(2)-Br(8) 2.435(2), Se(1)···Se(2) 4.044(3); Br(1)-Se(1)-Br(2) 92.6(1), Br(7)-Se(2)-Br(8) 96.1(1), Br(3)-Se(1)-Br(4) 86.8(1), Br(3)-Se(2)-Br(4) 80.2(1) (vgl. auch [4c, 7]).

$\text{Se}^{\text{IV}}\text{Br}_6$ -Oktaeder, das mit einer quadratisch-planaren $\text{Se}^{\text{II}}\text{Br}_4$ -Einheit kantenverknüpft ist. Wie in allen anderen Halogenoselenaten(II) sind die nicht an Bindungen beteiligten Se-Elektronenpaare im Sinne einer ψ^2 -oktaedrischen Koordination um Se^{II} stereochemisch aktiv. Die Se^{II} -Br-Brückenbindungen (Mittel 2.853 Å) sind sehr viel länger als die terminalen Bindungen (2.407 Å). Der Diederwinkel zwischen der planaren $\text{Se}^{\text{II}}\text{Br}_4$ -Einheit und der Grundfläche des $\text{Se}^{\text{IV}}\text{Br}_6$ -Oktaeders beträgt 34° . In dem von Hauge et al.^[7] unabhängig hergestellten $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Se}_2\text{Br}_8]$ ist das Anion sehr viel stärker gefaltet: der entsprechende Diederwinkel beträgt 57° .

Im exakt zentrosymmetrischen **2** (Abb. 2) ist die Asymmetrie der $\text{Se}^{\text{II}}\text{Br}_4$ -Struktureinheiten noch stärker ausgeprägt (Se-Br_{Brücke} 2.970, Se-Br_{term} 2.349 Å). Hier ist an das $\text{Se}^{\text{IV}}\text{Br}_6$ -Oktaeder in *trans*-Stellung zum ersten ein zweites SeBr_2 -Molekül addiert, und die resultierenden Äquatorebenen sind 22° gegeneinander geneigt.

Besonders bemerkenswert ist die Struktur von **3** (Abb. 3). Hier sind zunächst zwei SeBr_2 -Moleküle über *cis*-Kan-

[*] Prof. Dr. B. Krebs, Dr. E. Lührs, Dipl.-Chem. F.-P. Ahlers
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.