

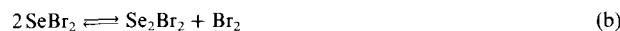
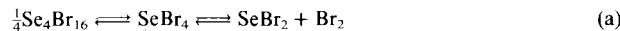
- [11] C. Pues, A. Berndt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 313.
- [12] 1,2-Dichlor-1,2-diduryldiboran(4) ist aus Duryllithium und 1,2-Dichlor-1,2-bis(dimethylamino)diboran(4) analog zu 1,2-Dichlor-1,2-dimesityldiboran(4) [13] zugänglich.
- [13] R. Hunold, J. Altwahn, 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, $\beta=113.65(1)$ °; $\rho_{\text{ber}}=1.08$ 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 Strukturmöglichkeit verwandt; Lösung mit Direkten Methoden; Verfeinerung zu $R=0.042$, $R_{\text{w}}=0.040$ (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 gemischvalenter Verbindungen**

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

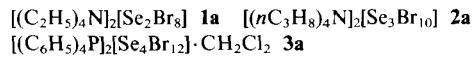
Verbindungen der Chalkogene in der Oxidationsstufe +2 mit Chlor, Brom und Iod sind deutlich weniger stabil als die entsprechenden Se^{IV}- und Te^{IV}-Verbindungen. So dominieren unter den Halogenoselen- und -tellur-Anionen bisher die lange bekannten Hexahalogenoselenate(IV) und -tellurate(IV) $[XY_6]^{2\ominus}$ sowie die mehrkernigen Spezies $[X_3Y_{13}]^{\ominus}$, $[X_2Y_{10}]^{2\ominus}$ und $[X_2Y_9]^{\ominus}$ (X = Se; Y = Cl, Br; X = Te; Y = Cl, Br, I), die als Abbauprodukte der tetrameren molekularen Halogenide X_4Y_{16} entstehen^[1,4a]. Erst vor kurzem gelang es, auch reine Halogenoselenat(II)- und -tellurat(II)-Ionen herzustellen und als kristalline Salze zu isolieren. Die Anionen $[\text{SeBr}_4]^{2\ominus}$, $[\text{Se}_2\text{Br}_6]^{2\ominus}$, $[\text{TeCl}_4]^{2\ominus}$, $[\text{TeBr}_4]^{2\ominus}$ und $[\text{TeI}_4]^{2\ominus}$ konnten strukturanalytisch charakterisiert werden^[2-5]. Entsprechendes gilt für weitere neue Anionen wie die Dianionen $[\text{Se}_3\text{Br}_8]^{2\ominus}$ ^[4b,c,6], $[\text{Se}_4\text{Br}_{14}]^{2\ominus}$ ^[6,7], $[\text{Se}_5\text{Br}_{12}]^{2\ominus}$ ^[4b,c,6] und $[\text{Te}_4\text{I}_{14}]^{2\ominus}$ ^[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 gemischvalenter 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 gemischvalenten Bromoselenate isoliert werden konnten. Für deren Bildung ist Br_3^{\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 Gegenion können die Reaktionsbedingungen für die reproduzierbare Synthese reiner Produkte durch Fällung optimiert werden. Wie die Röntgenstrukturanalyse^[8] zeigt, besteht **1** (Abb. 1) aus einem

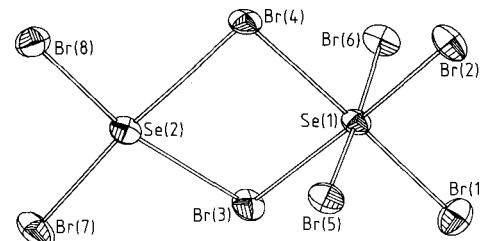


Abb. 1. Struktur von **1** in Kristallen von **1a** [8]. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: $\text{Se}(1)\text{-Br}(1) 2.496(2)$, $\text{Se}(1)\text{-Br}(2) 2.471(3)$, $\text{Se}(1)\text{-Br}(3) 2.706(3)$, $\text{Se}(1)\text{-Br}(4) 2.648(2)$, $\text{Se}(1)\text{-Br}(5) 2.535(4)$, $\text{Se}(1)\text{-Br}(6)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

Se^{IV}Br₆-Oktaeder, das mit einer quadratisch-planaren Se^{II}Br₄-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 Se^{II}Br₄-Einheit und der Grundfläche des Se^{IV}Br₆-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 Se^{II}Br₄-Struktureinheiten noch stärker ausgeprägt (Se-Br_{Brücke} 2.970, Se-Br_{term} 2.349 Å). Hier ist an das Se^{IV}Br₆-Oktaeder in *trans*-Stellung zum ersten ein zweites SeBr₂-Molekül addiert, und die resultierenden Äquatorialebenen sind 22° gegeneinander geneigt.

Besonders bemerkenswert ist die Struktur von **3** (Abb. 3). Hier sind zunächst zwei SeBr₂-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.

ten an das zentrale $\text{Se}^{\text{IV}}\text{Br}_6$ -Oktaeder koordiniert; eine dritte SeBr_2 -Einheit überbrückt einen der $\text{Se}^{\text{IV}}\text{BrSe}^{\text{II}}\text{Br}$ -Vierringe so, daß ein kurzer Se-Se-Abstand von 3.335 Å entsteht (zwischen Se(4) und Se(2)), der auf eine bindende

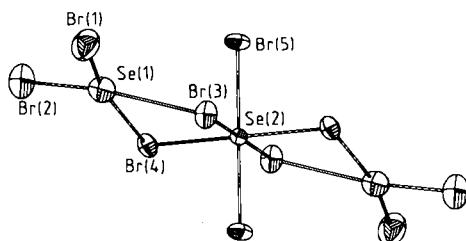


Abb. 2. Struktur von 2 in Kristallen von 2a [8]. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Se(1)-Br(1) 2.338(2), Se(1)-Br(2) 2.360(2), Se(1)-Br(3) 2.943(2), Se(1)-Br(4) 2.997(2), Se(2)-Br(3) 2.557(1), Se(2)-Br(4) 2.570(1), Se(2)-Br(5) 2.549(1), Se(1)···Se(2) 4.042(3); Br(1)-Se(1)-Br(2) 99.5(1), Br(3)-Se(1)-Br(4) 76.7(1), Br(3)-Se(2)-Br(4) 91.9(1).

Wechselwirkung hindeutet. Se(2) ergänzt dabei die Koordination um Se(4) zum Quadrat. Die $[\text{Se}_4\text{Br}_{12}]^{2\ominus}$ -Ionen in 3a sind über ungewöhnlich kurze Br-Br-Kontakte von 3.116 Å (zwischen Br(6) und Br(9')) zu polymeren Assoziationen verknüpft.

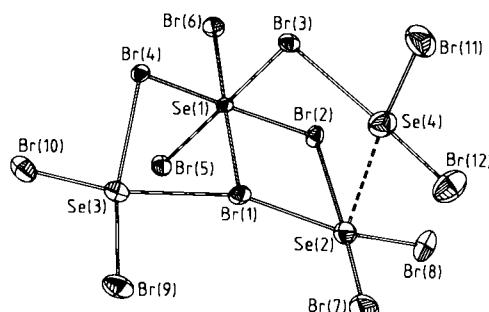


Abb. 3. Struktur von 3 in Kristallen von 3a [8]. Wichtige Abstände [Å] (alle Standardfehler 0.003 Å): Se(1)-Br(1) 2.756, Se(1)-Br(2) 2.592, Se(1)-Br(3) 2.575, Se(1)-Br(4) 2.515, Se(1)-Br(5) 2.512, Se(1)-Br(6) 2.396, Se(2)-Br(1) 2.898, Se(2)-Br(2) 2.981, Se(2)-Br(7) 2.355, Se(2)-Br(8) 2.348, Se(3)-Br(1) 2.982, Se(3)-Br(4) 3.036, Se(3)-Br(9) 2.327, Se(3)-Br(10) 2.339, Se(4)-Br(3) 3.056, Se(4)-Br(11) 2.293, Se(4)-Br(12) 2.332, Se(1)···Se(2) 4.146, Se(1)···Se(3) 4.051, Se(2)-Se(4) 3.335.

Die mittleren Se-Br-Bindungslängen (Abb. 1, 2 und 3) sind – in Einklang mit einem Dreizentren-Vierelektronen-Modell (mit nur einem bindenden MO pro linearer Br-Se-Br-Einheit) – sowohl für Se^{II} als auch für Se^{IV} deutlich größer als die von Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen (vgl. z. B. [2]). Wie in anderen Halogenochalkogenaten ist auch in 1, 2 und 3 in Übereinstimmung mit diesem Bindungsmodell eine klare Korrelation zwischen *trans* zueinander stehenden Bindungen zu erkennen [9].

Die Strukturdaten der diamagnetischen Verbindungen deuten darauf hin, daß sie in der Robin-Day-Klassifikation [10] in die Klasse 1 einzuordnen sind, daß also kein signifikanter Valenzaustausch stattfindet. Die Koordinationszahlen der unterschiedlichen Selenvalenzen eindeutig zuzuordnen; wie in den reinen Bromoselenaten [11] sind die Se···Se-Abstände größer als 4 Å; dies schließt direkte Austauschkontakte aus. Die Farben der Anionen, die mit zunehmendem Kondensationsgrad dunkler werden, unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der reinen Se^{II} - und Se^{IV} -Verbindungen; die präzise Messung der UV-VIS-

Spektren, die wegen der in Lösung vorhandenen Gleichgewichte Schwierigkeiten bereitet, ist in Arbeit.

Aufgrund der Reversibilität der Bildungsreaktion der gemischtvalenten Bromoselenate, d. h. ihres Zerfalls in stabiles $[\text{SeBr}_6]^{2\ominus}$ und SeBr_2 , ist ihre präparative Anwendung als Quelle für das in reinem Zustand nur schwierig zugängliche SeBr_2 vorstellbar.

Experimentelles

1a: 0.88 g (2.2 mmol) SeBr_4 und 0.46 g (2.2 mmol) Et_4NBr werden in 50 mL CH_2Cl_2 gelöst und unter Rückfluß 45 min erhitzt. Nach Abkühlen auf 5°C fällt orangefarbener $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Se}_2\text{Br}_6]$ aus, das sich nach einigen Stunden Kontakt mit der Mutterlauge zersetzt. Dabei bildet sich tief orangefarbenes, kristallines **1a**. Dieses ist an feuchter Luft einige Tage stabil. Ausbeute 22%; korrekte C, H, N-Analyse. $\text{Fp}=130^\circ\text{C}$. Raman: $\bar{\nu}=249$ (s), 215 (vs), 153 (s), 111 (w) cm^{-1} ; IR: $\bar{\nu}=198$ (vs) cm^{-1} .

2a: 0.98 g (2.45 mmol) SeBr_4 und 0.65 g (2.45 mmol) $n\text{Pr}_4\text{NBr}$ werden bei 40°C in 60 mL CH_2Cl_2 gelöst, 30 min bei dieser Temperatur gehalten und dann auf -20°C abgekühlt. Nach 2 h beginnt rötlich-schwarzes $[\text{nPr}_4\text{N}]_2[\text{Se}_2\text{Br}_6]$ auszufallen, das sich nach weiteren 2 d bei -20°C auflöst. Es bildet sich dann tief dunkelrotes kristallines **2a**. Dieses ist an Luft einige Tage stabil. Ausbeute 24%; korrekte C, H, N-Analyse. $\text{Fp}=121^\circ\text{C}$. Raman: $\bar{\nu}=265$ (vs), 190 (s), 175 (s), 153 (m), 125 (s) cm^{-1} ; IR: $\bar{\nu}=264$ (s), 206 (vs), 115 (m) cm^{-1} .

3a: 1.0 g (2.5 mmol) SeBr_4 und 1.05 g (2.5 mmol) Ph_4PBr werden in 45 mL CH_3CN bei 35°C gelöst. Nach Abkühlen auf 20°C wird die Lösung im Vakuum auf 25 mL eingeengt, und nach einigen Stunden kristallisiert bei 20°C tief dunkelrotes **3a** aus. Ausbeute 18%; korrekte C, H-Analyse. $\text{Fp}=168^\circ\text{C}$ (Zers.). Raman: $\bar{\nu}=255$ (m), 226 (s), 163 (vs) cm^{-1} ; IR: $\bar{\nu}=176$ (s) cm^{-1} .

Eingegangen am 16. September 1988 [Z 2970]

- [1] a) B. Krebs, V. Paulat, *Angew. Chem.* 85 (1973) 662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 666; b) *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 900; c) B. Krebs, K. Büscher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 463 (1980) 56; d) B. Krebs, N. Rieskamp, A. Schäffer, *ibid.* 532 (1986) 118; e) A. J. Privett, S. L. Craig, D. Y. Jeter, A. W. Cordes, R. T. Oakley, R. W. Reed, *Acta Crystallogr. Sect. C* 43 (1987) 2023; f) B. Krebs, K. Erpenstein, E. Lührs, unveröffentlicht.
- [2] B. Krebs, A. Schäffer, S. Pohl, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1633.
- [3] S. Pohl, W. Saak, B. Krebs, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 251.
- [4] a) S. Pohl, A. Schäffer, B. Krebs, *Z. Kristallogr.* 162 (1983) 180; b) B. Krebs, E. Lührs, L. Stork, *ibid.* 178 (1987) 127; c) B. Krebs, E. Lührs, L. Stork, R. Willmer, *Acta Crystallogr. Sect. A* 43 (1987) C145; d) J. B. Milne, *Polyhedron* 6 (1987) 849; e) vgl. auch B. Krebs, *Nova Acta Leopold.* 264 (1985) 131.
- [5] Frühere spektroskopische Hinweise auf Halogenoselenate(II): K. J. Wynne, J. Golen, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 185; P. LaHaie, J. B. Milne, *ibid.* 18 (1979) 632; J. B. Milne, P. LaHaie, *ibid.* 22 (1983) 2425.
- [6] B. Krebs, K. Erpenstein, E. Lührs, F.-P. Ahlers, unveröffentlicht.
- [7] S. Hauge, K. Marøy, T. Ødegård, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 42 (1988) 51, 56.
- [8] Kristalldaten [Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler, (2θ-θ)-Scan, $T=143\text{ K}$, empirische Absorptionskorrekturen, EXTL- und SHELXTL-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrat-Anpassung (Se, Br, P, Cl: anisotrop, C: isotrop, H: berechnete Koordinaten, $U(\text{H})=1.2 U(\text{C})$)]:
1a: orthorhombisch, Raumgruppe $Pnn2$, $a=13.235(4)$, $b=24.822(11)$, $c=9.353(3)$ Å, $V=3072.6$ Å³, $Z=4$, $\rho_{\text{ber}}=2.29$ g cm^{-3} , $\mu(\text{MoK}_\alpha)=127.0$ cm^{-1} , $2\theta_{\text{max}}=54^\circ$, 3810 unabhängige Reflexe, $R(R_w)=0.058$ (0.050) für 2664 Reflexe mit $I_0 > 1.96 \sigma(I_0)$, 163 Variable. – **2a:** monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a=14.653(8)$, $b=9.481(5)$, $c=16.415(9)$ Å, $\beta=110.09(3)^\circ$, $V=2141.7$ Å³, $Z=2$, $\rho_{\text{ber}}=2.18$ g cm^{-3} , $\mu(\text{MoK}_\alpha)=118.1$ cm^{-1} , $2\theta_{\text{max}}=54^\circ$, 4995 unabhängige Reflexe, $R(R_w)=0.066$ (0.059) für 3129 Reflexe mit $I_0 > 1.96 \sigma(I_0)$, 113 Variable. – **3a:** monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a=21.624(8)$, $b=13.717(7)$, $c=20.418(10)$ Å, $\beta=95.77(3)^\circ$, $V=6025.6$ Å³, $Z=4$, $\rho_{\text{ber}}=2.25$ g cm^{-3} , $\mu(\text{MoK}_\alpha)=104.7$ cm^{-1} , $2\theta_{\text{max}}=46^\circ$, 9441 unabhängige Reflexe, $R(R_w)=0.077$ (0.057) für 4678 Reflexe mit $I_0 > 1.96 \sigma(I_0)$, 377 Variable. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53416, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Beispiel: In 1 (Abb. 1) steht der kürzeren terminalen Bindung (Se(2)-Br(7)) die längere Brückenbindung (Se(2)-Br(4)) gegenüber und der längeren terminalen Bindung (Se(2)-Br(8)) die kürzere Brückenbindung (Se(2)-Br(3)).
- [10] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 10 (1967) 247.