

und 1,6-Diaminohexan dargestellt. b) **6** wurde in 70% Ausbeute aus 1,3-Bis(1-chlorvinyl)bicyclo[1.1.1]pentan durch Eliminierung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak erhalten. 1,3-Bis(1-chlorvinyl)bicyclo[1.1.1]pentan wurde in 80% Ausbeute durch Umsetzung von 1,3-Diacetylbicyclo[1.1.1]pentan [7b] mit  $\text{PPh}_3$ /Dibromtetrachlorethan in Benzol dargestellt. c) **7** wurde in 31% Ausbeute durch Bestrahlung von [1.1.1]Propellan [7a] in  $\text{PPh}_3$ /Dibromtetrachlorethan synthetisiert. Als zweites Produkt konnten wir 3,3'-Dibrom-1,1'-bi[bicyclo[1.1.1]pentan] **11** in 21% Ausbeute isolieren. d) **9** wurde in 30% Ausbeute durch Bestrahlung von [1.1.1]Propellan in *tert*-Butylbromid [7c] erzeugt.

- [7] a) K. Semmler, G. Szeimies, J. Belzner, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6410; b) P. Kaszynski, J. Michl, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 4593; c) J. Belzner, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3099.
- [8] a) U. Bunz, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 2087; b) U. Bunz, K. Polborn, H.-U. Wagner, G. Szeimies, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1785.
- [9] Die MO-Berechnungen an **5–11** wurden mit der HF-SCF-Methode mit einem STO-3G-Basisatz [10] und außerdem mit der AM1-Methode [11] durchgeführt. Für die kleineren Moleküle konnte auch ein 4-31G-Basisatz verwendet werden [10]. Die geometrischen Parameter für **5–8** und **10** wurden mit dem STO-3G-Basisatz und der AM1-Methode ermittelt. Für die ab-initio-Berechnungen an **11** übernahmen wir die Röntgenstrukturparameter, die für den Bisthioether von **10** [8b] angegeben sind. Für **9** verwendeten wir die Strukturparameter des Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüsts von **5**; die *tert*-Butylgruppe wurde durch eine Methylgruppe ersetzt.
- [10] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986.
- [11] M. J. S. Dewar, S. Olivella, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5771.
- [12] J. A. Hashmall, E. Heilbronner, *Angew. Chem.* 82 (1970) 320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 305.
- [13] G. Szeimies in A. de Meijere, S. Blechert (Hrsg.): *Strain and its Implications in Organic Chemistry*, NATO ASI-Series, Kluwer, Dordrecht 1988, S. 361 ff.; J. Michl, P. Kaszynski, A. C. Friedli, G. S. Murthy, H.-C. Yang, R. E. Robinson, *ibid.*, S. 463; G. S. Murthy, K. Hassenrück, V. M. Lynch, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7262; A.-D. Schlüter, *Angew. Chem.* 100 (1988) 283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 296.
- [14] M. N. Paddon-Row, K. D. Jordan in J. F. Liebmann, A. Greenberg (Hrsg.): *Modern Models of Bonding and Delocalization*, VCH, Weinheim/New York 1988, S. 115 ff., zit. Lit.

## Se<sub>10</sub><sup>2−</sup>, ein bicyclisches Polyselenid

Von Dieter Fenske, Gertrud Kräuter und Kurt Dehnicke\*

Mit Ausnahme des Undecaselenids **1**, dessen Anion eine spirocyclische Struktur aufweist<sup>[1]</sup> und des kürzlich beschriebenen Hexadecaselenids **2**, dessen Anion aus Se<sub>6</sub>-Ring und zwei Se<sub>5</sub><sup>2−</sup>-Ketten aufgebaut ist<sup>[2]</sup>, sind alle anderen strukturell untersuchten Polyselenide acyclisch. Bekannt sind das Diselenid **3**<sup>[3]</sup>, die Tetraselenide **4–8**<sup>[4–7]</sup>, die Pentaselenide **9–12**<sup>[7–10]</sup> sowie die Hexaselenide **13** und **14**<sup>[11, 12]</sup>.

(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Se <sub>11</sub>	Cs <sub>4</sub> Se <sub>16</sub>	Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	[Ba(222-Crypt)]Se <sub>4</sub>	[Ba(en) <sub>4</sub> ]Se <sub>4</sub>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
(NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	(NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	[Ph <sub>3</sub> PNPPh <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> ·4 CH <sub>3</sub> CN	Rb <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	
<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	
Cs <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	[Cs([18]Krone-6)] <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> ·CH <sub>3</sub> CN	(PPh <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	(NBu <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	
<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>				
<b>14</b>				

[\*] Prof. Dr. K. Dehnicke, G. Kräuter  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans Meerwein-Straße, D-3550 Marburg  
Prof. Dr. D. Fenske  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe

Die Bedingungen, die zu den Polyseleniden führen, sind im einzelnen noch nicht bekannt, doch läßt sich erkennen, daß neben der Größe, der Ladung und der Gestalt der Gegenionen auch die Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel und Temperatur bedeutsam sind. So entsteht in Acetonitril aus Cs<sub>3</sub>TaSe<sub>4</sub> in Gegenwart von [Ph<sub>3</sub>PNPPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>−</sup> bei Raumtemperatur das Tetraselenid **8**<sup>[7]</sup>, während wir aus einer Polyselenidlösung in Dimethylformamid (DMF) nach Erhitzen auf 100 °C und Abkühlen der Lösung das bisher unbekannte bicyclische Decaselenid [Ph<sub>3</sub>PNPPh<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Se<sub>10</sub>·DMF in Form schwarzer Kristalle in sehr guter Ausbeute erhielten.

Nach der Kristallstrukturanalyse<sup>[13]</sup> enthält die Verbindung pro Formeleinheit ein Molekül DMF, das in zwei zueinander senkrechten Positionen fehlgeordnet ist. Das Se<sub>10</sub><sup>2−</sup>-Ion befindet sich auf einer kristallographisch zweizähligen Achse; seine Symmetrie entspricht der Punktgruppe C<sub>2</sub>. Die beiden Selen-Sechsringe haben Sesselkonformation (Abb. 1). Gegenüber dem Decalin-Molekül ist das Decasele-

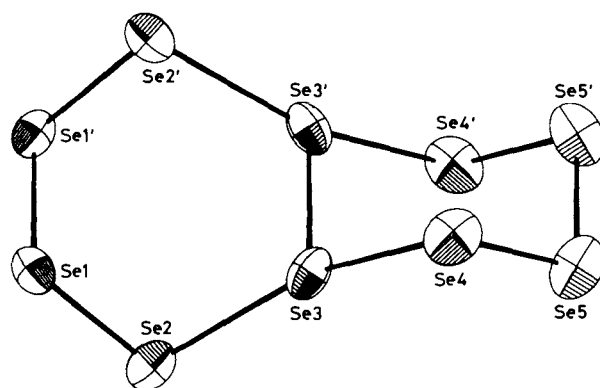
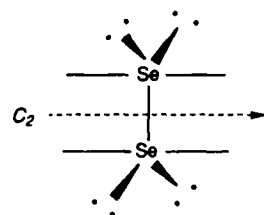


Abb. 1. Struktur des Se<sub>10</sub><sup>2−</sup>-Ions im Kristall (ORTEP-Darstellung, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei −70 °C).

nid-Ion um vier Valenzelektronen reicher, wenn man ein Se-Atom als isolobal zu einer CH<sub>2</sub>-Gruppe betrachtet. Dies hat Konsequenzen für die zentrale Se-Se-Einheit; die Selenatome sind verzerrt pseudo-trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei die Selenatome Se3 und Se3' äquatorial miteinander verbunden sind. Die beiden freien Elektronenpaare dieser Selenatome können dann im Einklang mit den Gillespie-Nyholm-Regeln<sup>[14]</sup> ebenfalls äquatoriale Positionen besetzen (Schema 1).



Schema 1. Idealisierte Wiedergabe der zentralen Einheit Se3-Se3' des Se<sub>10</sub><sup>2−</sup>-Ions mit der äquatorial-äquatorial-Verknüpfung der beiden trigonal-bipyramidal umgebenen Selenatome.

Diese Anordnung erlaubt eine relativ kurze Se3-Se3'-Bindung von 246 pm, während die Se-Se-Abstände zu den axial angeordneten Se-Atomen 257 und 276 pm betragen. Diese

Abstände lassen es zu, das  $\text{Se}_2^{2-}$ -Ion auch als aus einem zentralen  $\text{Se}^{\oplus}-\text{Se}^{\oplus}$ -Fragment und zwei diesem zugeordneten  $\text{Se}_2^{2-}$ -Ionen aufzufassen, zumal die Se-Se-Abstände dieser Fragmente gut mit denen in Tetraselenid-Ionen<sup>[4-7]</sup> übereinstimmen.

Tabelle 1. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] im  $\text{Se}_2^{2-}$ -Ion.

Se1-Se2	232.0(2)	Se2-Se1-Se1'	105.62(6)
Se1-Se1'	232.6(2)	Se1-Se2-Se3	100.65(7)
Se2-Se3	275.9(3)	Se2-Se3-Se4	159.85(8)
Se3-Se3'	246.0(2)	Se2-Se3-Se3'	101.61(8)
Se3-Se4	257.2(3)	Se4-Se3-Se3'	98.32(9)
Se4-Se5	231.8(3)	Se3-Se4-Se5	101.94(8)
Se5-Se5'	234.2(3)	Se4-Se5-Se5'	102.76(9)

Dichalkogen-Einheiten finden sich auch in der Einlagerungsverbindung  $(\text{Te}_2)_2\text{I}_2$ <sup>[15]</sup>, in der die Te-Te-Abstände der  $\text{Te}_2$ -Hanteln 271 pm betragen und über längere Te-Te-Bindungen von 332 pm zu Doppelschichten verknüpft sind. Die Struktur läßt elektronische und topologische Verwandtschaft zum  $\beta\text{-SnS}$  bis hin zum schwarzen Phosphor erkennen<sup>[16]</sup>. Die Auffassung von partiell oxidierten Einheiten  $\text{Te}_2^{2+}$ , wie sie aus Extended-Hückel-Rechnungen hervorgeht, spiegelt sich in der Aufweitung der I-I-Abstände der eingelagerten Iod-Moleküle<sup>[17]</sup> wider.

#### Arbeitsvorschrift

Zu einer Mischung aus Li und Se im Molverhältnis 1:1 (0.26 g = 1.52 mmol) und 1.75 g  $[\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3]\text{Cl}$  (3.04 mmol) fügt man 0.96 g graues Selen (12.16 mmol) und eine Spur Iod als Katalysator für die Polyselenidbildung und erhitzt 3 h in 30 mL DMF auf 100 °C. Nach dem Abkühlen filtriert man von LiCl und unumgesetztem Selen, gibt 20 mL Ether hinzu und stellt 2 d ruhig. Die entstandenen schwarzen Einkristalle werden filtriert, mit EtOH gewaschen und kurze Zeit im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2.1 g (72%, bezogen auf  $[\text{Ph}_3\text{PNPPH}_3]\text{Cl}$ ).

Eingegangen am 1. Dezember 1989 [Z 3663]

- [1] B. Krebs, zitiert in Lit. [16]; siehe auch: M. G. Kanatzidis, S.-P. Huang, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 4667.
- [2] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbach, *Z. Naturforsch. B* 44 (1989) 1397.
- [3] H. Föppl, E. Busmann, F.-K. Frorath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 314 (1962) 12.
- [4] T. König, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 498 (1983) 99.
- [5] T. König, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1245.
- [6] O. Foss, V. Janicks, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 620.
- [7] N. E. Brese, C. R. Randall, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 940.
- [8] P. Böttcher, *Z. Kristallogr.* 150 (1979) 65.
- [9] U. Kretschmann, P. Böttcher, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 895.
- [10] G. Kräuter, K. Dehnicke, D. Fenske, *Chem.-Zig.* 114 (1990) 7.
- [11] R. G. Teller, L. J. Krause, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1809.
- [12] F. Weller, J. Adel, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 548 (1987) 125.
- [13] Kristalldaten (–70 °C): Raumgruppe  $C2$ ,  $a = 2691.4(9)$ ,  $b = 1252.5(5)$ ,  $c = 1106.8(5)$  pm,  $\beta = 90.21(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ; Vierkreisdiffraktometer Stoe-Stadi-IV,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan,  $\Theta = 3-54^\circ$ , 3162 beobachtete unabhängige Reflexe, Verfeinerung für H-Atome isotrop,  $R = 0.046$ ,  $R_w = 0.029$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54323, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] R. J. Gillespie: *Molekülgeometrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [15] R. Kniep, H.-J. Beister, *Angew. Chem.* 97 (1985) 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 393.
- [16] P. Böttcher, *Angew. Chem.* 100 (1988) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 759.
- [17] W. Tremel, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 118.

## Intramolekulare Umwandlung von syn- und anti-Tricarbonyl(1-ethoxy-1,2-dihydrocyclobutabenzol)chrom; Abfangreaktion des ortho-Chinodimethan-Intermediats\*\*

Von Ernst Peter Kündig\*, Gérald Bernardinelli, James Leresche und Patrick Romanens

1,2-Dihydrocyclobutabenzole finden in der Synthese breite Anwendung vor allem als Vorläufer der hochreaktiven ortho-Chinodimethane, synthetisch wertvollen Dienen in Diels-Alder-Reaktionen<sup>[1,2]</sup>. Während über die Synthese von  $\pi$ -Cyclobutabenzol-Übergangsmetallkomplexen sowie über Reaktionen des komplexierten Cyclobutabenzols (nucleophile Addition, Lithierung) mehrfach berichtet wurde<sup>[3-5]</sup>, ist über die Auswirkung der Koordination auf die Reaktion Cyclobutabenzol/ortho-Chinodimethan bisher nichts bekannt. Wir berichten hier über die reversible thermische Ringöffnung von komplexiertem 1-Ethoxy-1,2-dihydrocyclobutabenzol **1** sowie über eine [4+2]-Cycloaddition des postulierten intermediären ortho-Chinodimethankomplexes.

Für die Wahl von **1** waren vor allem zwei Eigenschaften wichtig: Erstens erfolgt die reversible elektrocyclische Ringöffnung von 1-alkoxysubstituierten 1,2-Dihydrocyclobutabenzolen bereits bei niedrigen Temperaturen (80–110 °C)<sup>[6]</sup> und zweitens sind die  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe von **1** durch Austausch des Arenliganden von Tricarbonyl(naphthalin)chrom leicht zugänglich; das gebildete 2/3-Diastereomerenmisch aus *syn*-**2** und *anti*-**2**<sup>[7]</sup> läßt sich durch Flashchromatographie leicht trennen. Die Benzylprotonen in Benzocycloalkenkomplexen gehen bereitwillig einen stereoselektiven basenkatalysierten H/D-Austausch ein<sup>[8]</sup>; dies ermöglichte die Zuordnung der Strukturen von *syn*- und *anti*-**2**. Bei Zugabe einer katalytischen Menge von *t*BuOK zu *syn*-**2** oder zu *anti*-**2** in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  verschwand das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal je eines der beiden Methylenprotonen, und es bildeten sich monodeuterierte Komplexe. Diese Signale wurden den *anti*-H-Atomen zugeordnet. Die C-H-Bindung des tertiären C1-Atoms blieb in beiden Diastereomeren unverändert. Die vicinale Kopplungskonstante der verbleibenden Benzylprotonen beträgt 4 Hz in *anti*-**2** ( $J_{\text{cis}}$ ) und 1.5 Hz in *syn*-**2** ( $J_{\text{trans}}$ ), in Übereinstimmung mit Kopplungskonstanten in nicht komplexierten 1-substituierten 1,2-Dihydrocyclobutabenzolen<sup>[9]</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse von *syn*-**2** bestätigte die Strukturzuordnung (Abb. 1).

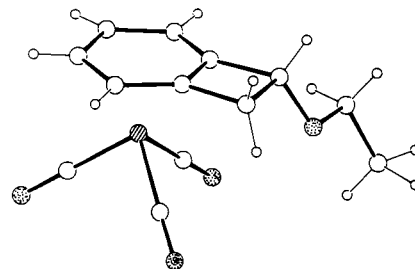


Abb. 1. Struktur von *syn*-Tricarbonyl(1-ethoxy-1,2-dihydrocyclobutabenzol)chrom *syn*-**2** im Kristall;  $\odot$  = Cr,  $\bullet$  = O [10].

[\*] Prof. Dr. E. P. Kündig, J. Leresche, P. Romanens  
Department de Chimie Organique, Université de Genève  
30 Quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève-4 (Schweiz)  
Dr. G. Bernardinelli  
Laboratoire de Crystallographie, Université de Genève  
24 Quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève-4 (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.