

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### ZUR OXIDATION VON 2-SELENOIMIDAZOLINEN MIT IOD<sup>1</sup>

Norbert Kuhn<sup>a</sup>; Riad Fawzi<sup>a</sup>; Thomas Kratz<sup>a</sup>; Manfred Steimann<sup>a</sup>; Gerald Henkel<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Tübingen, Deutschland <sup>b</sup> Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Duisburg, Deutschland

**To cite this Article** Kuhn, Norbert , Fawzi, Riad , Kratz, Thomas , Steimann, Manfred and Henkel, Gerald(1996) 'ZUR OXIDATION VON 2-SELENOIMIDAZOLINEN MIT IOD<sup>1</sup>', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 112: 1, 225 – 233

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509608046366

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608046366>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## ZUR OXIDATION VON 2-SELENOIMIDAZOLINEN MIT IOD<sup>1</sup>

NORBERT KUHN,\* RIAD FAWZI, THOMAS KRATZ und  
MANFRED STEIMANN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle  
18, D-72076 Tübingen, Deutschland*

und

GERALD HENKEL

*Fachbereich 6 (Chemie) der Universität (GH) Duisburg, Lotharstr.  
1, D-47048 Duisburg, Deutschland*

Herrn Prof. Dr. Ekkehard Fluck zum 65. Geburtstag gewidmet.

(Received November 14, 1995)

The stepwise oxidation of 2-selenoimidazolines **1** (ImSe; Im = 1,3-dihydro-1,3,4,5-tetraalkyl-2H-imidazol-2-ylidene) leads to a series of carbene stabilised selenium iodine compounds whose composition depend from the stoichiometry and the substituents at the nitrogen atoms. No diselenides or selenium(IV) compounds have been detected. The X-ray structures of the compounds [ImSeSeIm]<sup>2+</sup> (**3c**), (ImSeI<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**5c**) and (ImSeI)I<sub>2</sub> (**6b**) are reported.

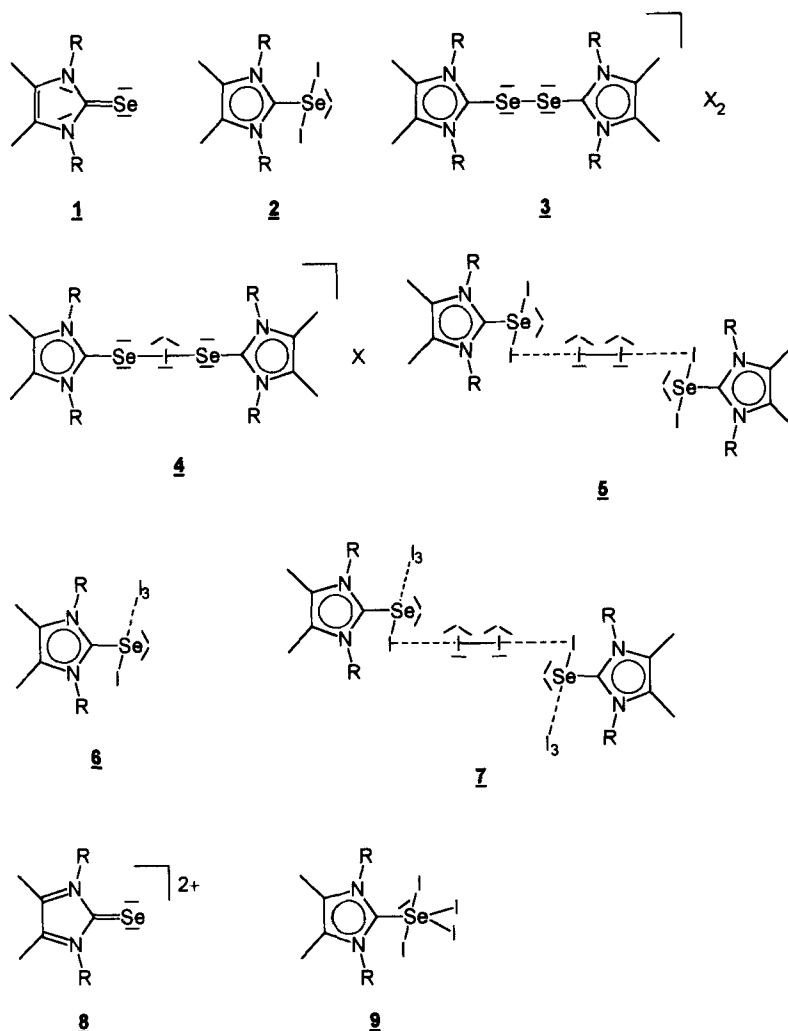
**Key words:** Selenium compounds, iodine compounds, imidazoles, X-ray structure.

### EINLEITUNG

Binäre Seleniodide sind im festen Zustand unbekannt<sup>2,3</sup> und konnten nur in Lösung nachgewiesen werden.<sup>4</sup> Die Chemie schwacher Selen-Iod-Wechselwirkungen ist derzeit Gegenstand intensiver Untersuchungen.<sup>5</sup> Wir hatten kürzlich die Synthese stabiler Base-Addukte von SeI<sub>2</sub> (**2**) durch Umsetzung der 2-Selenoimidazoline **1**<sup>6</sup> mit Iod beschrieben.<sup>7</sup> Eine eingehende Untersuchung der Reaktion ergab nun in Abhängigkeit von der Stöchiometrie ein komplexes Reaktionsschema, worüber wir nachfolgend berichten.<sup>8</sup>

### VERSUCHE ZUR OXIDATIVEN KUPPLUNG VON 2-SELENOIMIDAZOLINEN

Selenoharnstoffe lassen sich zu dikationischen Diorganodiseleniden oxidieren.<sup>8,9</sup> Beim Versuch, diese Kopplung zu **3** mit 2-Selenoimidazolinen **1** und Iod im Verhältnis Se:I = 1:1 zu erreichen, ergab die Aufarbeitung entsprechender Reaktionsansätze jeweils Gemische der Selenone **1** und SeI<sub>2</sub>-Addukte **2**. In Lösung wird für Umsetzungen von **1** und **2** (1:1) wie auch für Umsetzungen von 2 Äquivalenten **1**



R = Me (a), Et (b), iso-Pr (c)

SCHEMA I

mit  $I_2$  bei Raumtemperatur in den  $^1H$ - bzw.  $^{13}C$ -NMR-Spektren nur jeweils ein Signalsatz erhalten. Bei Raumtemperatur werden ausgehend von **1** und **2** in  $CD_3OD$  im  $^{77}Se$ -NMR-Spektrum Signale bei  $\delta = 130.27$  (R = Me), 127.32 (R = Et) bzw. 99.51 (R = iso-Pr) ppm beobachtet. Dies entspricht einer geringfügigen Abweichung von den Verschiebungswerten der  $SeI_2$ -Addukte **2**; die um ca. 100 ppm zu hohem Feld verschobenen Signale der Selenoimidazoline **1** werden jedoch auch beim Abkühlen nicht beobachtet. Statt der beim Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts erwarteten Koaleszenz resultiert beim Abkühlen vielmehr eine deutliche Verschiebung der Signallage zu tiefem Feld. Dieser Befund läßt sich neben der Bildung eines nur in Lösung stabilen Reaktionsprodukts auch als Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichts mit unterhalb der tiefsten Meßtemperatur ( $-80^\circ C$ ) liegender Koaleszenz-

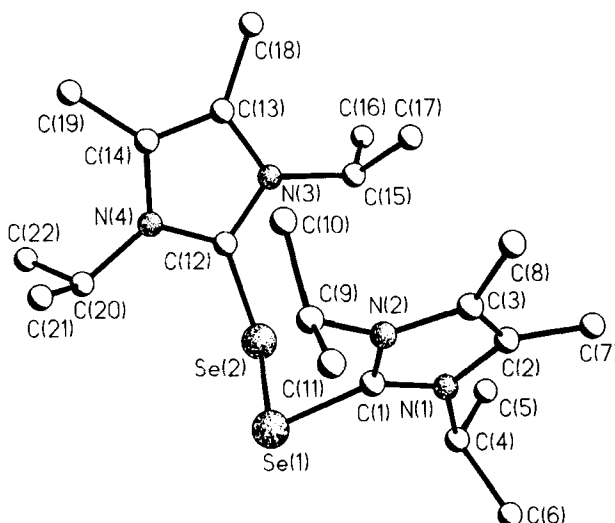


ABBILDUNG 1 Ansicht des Kations von  $C_{23}H_{44}N_4OSe_2B_2F_8$  ( $3c \cdot MeOH$ ) im Kristall (ohne Wasserstoff-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Se(1)-Se(2) 2.360(1), Se(1)-C(1) 1.906(5), Se(2)-C(12) 1.886(6), C(1)-N(1) 1.352(7), N(1)-C(2) 1.386(7), C(2)-C(3) 1.348(9), C(3)-N(2) 1.393(7), N(2)-C(1) 1.339(7); C(1)-Se(1)-Se(2) 97.3(2), Se(1)-Se(2)-C(12) 102.0(2), N(1)-C(1)-N(2) 108.4(5).

temperatur interpretieren. Hier ist neben dem Kupplungsprodukt **3** die Bildung eines Iodonium-Komplexes **4** denkbar; die Stabilisierung des Kations in **4** durch Umsetzung mit einem Äquivalent  $TiBF_4$  gelang jedoch nicht.

Zur Überprüfung des Befunds haben wir **3c** ( $R = iso-Pr$ ) als Tetrafluorborat-Salz durch Umsetzung von **1c** mit  $[(C_5H_5)_2Fe]BF_4$  bzw. von **2c** mit  $AgBF_4$  hergestellt. Im  $^{77}Se$ -NMR-Spektrum entspricht die Chemische Verschiebung mit  $\delta = 436.1$  ppm dem Erwartungswert für Diorganodiselenide.<sup>10</sup> Die Zugabe von Iodid ändert diesen Wert nur unwesentlich; die hierbei erhaltene Lösung zeigt gegenüber der Mischung von **1c** und **2c** deutlich unterschiedliches Verhalten. Dies macht die Präsenz des Dikations **4c** hierin unwahrscheinlich. Die Kristallstrukturanalyse belegt für **3c** ( $X = BF_4$ ) einen im Sinne bekannter Strukturen von Diorganodiseleniden  $R_2Se_2$  konventionellen Aufbau (Abbildung 1). Der Abstand Se(1)-Se(2) entspricht mit 2.360(1) Å wie auch der Mittelwert der Bindungswinkel an den Selenatomen von 99.6° Literaturvorgaben.<sup>11</sup> Die Länge der C-Se-Bindungen ist mit 1.886(6) bzw. 1.906(5) Å gegenüber **2c** (1.900(4) Å) nur unwesentlich verändert und liegt im Erwartungsbereich des  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffs. Die Bindungsgeometrie der heterozyklischen Ringe bleibt durch die strukturchemischen Änderungen an den Selenatomen weitgehend unberührt.

#### ADDITION VON IOD AN (1,3-DIHYDRO-1,3-DIISOPROPYL-4,5-DIMETHYL-2H-IMIDAZOL-2-YLIDEN)DIIODSELEN(II) (**2c**)

Über die Reaktion der 2-Selenoimidazoline **1** mit 2 Atomäquivalenten Iod unter Bildung der  $SeI_2$ -Addukte **2** haben wir bereits an anderer Stelle berichtet.<sup>7</sup> Nach Zugabe eines weiteren Atomäquivalents Iod zu **2c** in Tetrahydrofuran läßt sich **5c**

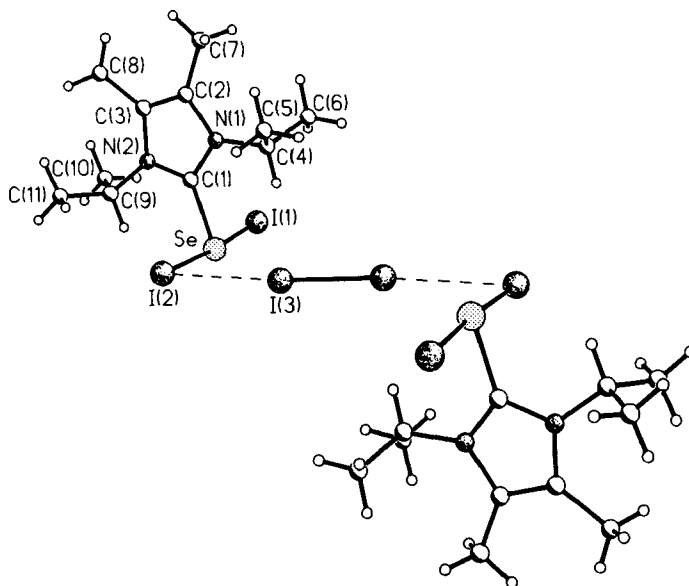


ABBILDUNG 2 Ansicht von  $C_{22}H_{40}N_4Se_2I_6$  (**5c**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Se-I(1) 2.756(1), Se-I(2) 2.851(1), Se-C(1) 1.892(5), C(1)-N(1) 1.343(7), N(1)-C(2) 1.385(7), C(2)-C(3) 1.355(7), C(3)-N(2) 1.399(7), N(2)-C(1) 1.346(6), I(3)-I(3a) 2.766(1), I(2)-I(3) 3.451(1); I(1)-Se-I(2) 176.3(0), I(1)-Se-C(1) 89.9(2), I(2)-Se-C(1) 86.9(2), N(1)-C(1)-N(2) 107.9(4), Se-I(2)-I(3) 94.4(2), I(2)-I(3)-I(3a) 175.3(2).

als luftstabiler Feststoff isolieren. Die Kristallstrukturanalyse (Abbildung 2) zeigt zwei Einheiten von **2c**, die über jeweils eine Iodposition durch eine  $I_2$ -Einheit verknüpft sind. Die Geometrie der zentralen  $Se_2I$ -Einheit entspricht mit der nahezu rechtwinkligen Anordnung Se-I(2)-I(3) ( $94.4(2)^\circ$ ) und dem näherungsweise linearen Aufbau der  $I_4$ -Kette [I(2)-I(3)-I(3a)  $175.3(2)^\circ$ ] sowie den alternierenden Bindungslängen I(2)-I(3) und I(3)-I(3a) (3.451(1) bzw. 2.766(1) Å) der Vorstellung von einer schwachen Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen **2c** und  $I_2$  vergleichbar etwa der Festkörperstruktur von Iod.<sup>12</sup> Dem entspricht auch die nur sehr geringfügige Änderung der Geometrie der Fragmente  $C_{11}H_{20}N_2 \cdot SeI_2$  gegenüber der von **2c** selbst, die bereits an anderer Stelle diskutiert wurde.<sup>7</sup> Wegen der geringen Löslichkeit von **5** auch in polaren Lösungsmitteln war uns die Aufnahme von  $^{77}Se$ -NMR-Spektren nicht möglich. Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren zeigen gegenüber **2c** nur geringfügige Abweichungen.

Zur präparativen Darstellung von **5c** empfiehlt sich die Umsetzung von **1c** mit überschüssigem Iod (4 Atomäquivalente) und nachfolgender Auskristallisation (Vgl. Experimenteller Teil).

#### UMSETZUNG DER 2-SELENOIMIDAZOLINE **1** MIT 4 ATOMÄQUIVALENTEN IOD

Bei der Umsetzung der 2-Selenoimidazoline mit Iod im Verhältnis Se:I = 1:4 werden bei rascher Aufarbeitung Verbindungen der Zusammensetzung **1**· $2I_2$  erhalten. Während, wie vorstehend erwähnt, im Falle von **1c** bei langsamer Kristallisation **5c** iso-

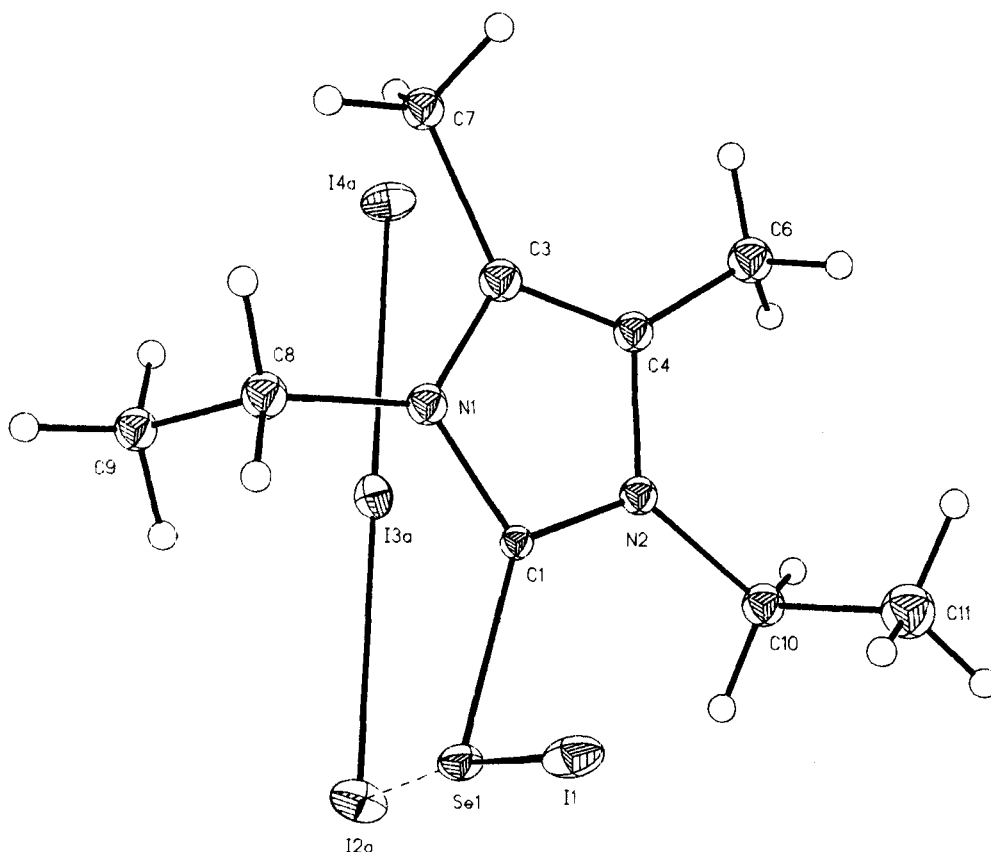
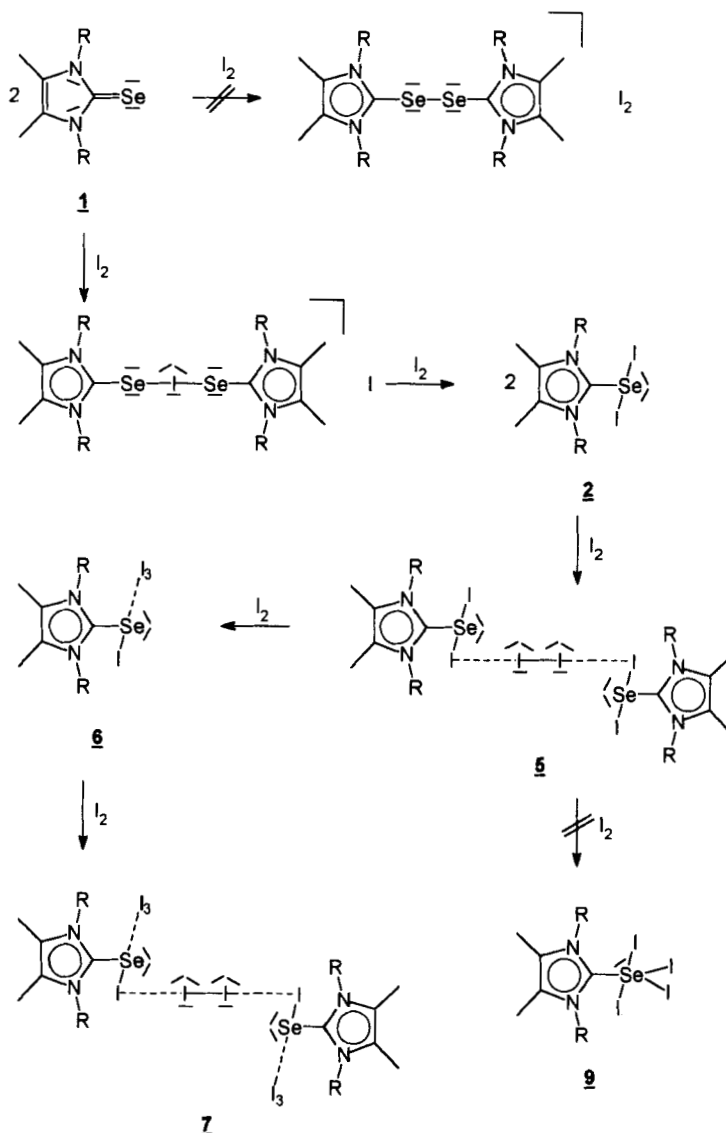


ABBILDUNG 3 Ansicht von  $C_9H_{16}I_4N_2Se$  (**5c** Molekül A) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Se-(1)-I(1) 2.591(5), Se(1)-C(1) 1.90(3), Se(1)-I(2a) 3.417(4), I(2a)-I(3a) 2.867(4), I(3a)-I(4a) 2.970(4); C(1)-Se(1)-I(1) 96.6(9), I(1)-Se(1)-I(2a) 174.4(1), Se(1)-I(2a)-I(3a) 95.1(1), I(2a)-I(3a)-I(4a) 179.1(1).

liert wird, führt die analoge Aufarbeitung der Reaktionsansätze von **1a** und **1b** zu den der gewählten Stöchiometrie entsprechenden Verbindungen **6a** und **6b**. Von **6b** haben wir trotz der geringen Kristallqualität eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt (Abbildung 3). Die Auswertung ergab das Vorliegen von 2 kristallographisch unabhängigen Ionenpaaren in der Elementarzelle mit voneinander nur geringfügig unterschiedener Geometrie. Gegenüber den Strukturen von **2c** und **5c** bewirkt die Erniedrigung der Koordinationszahl am Selenatom und der hierdurch mögliche Verzicht auf die Beteiligung von d-Orbitalen eine dramatische Verkürzung der SeI-Bindung in den Bereich des Erwartungswertes<sup>13</sup> der Einfachbindung (Se(1)-I(1) 2.591(5) Å). Die Bindungswinkel am Selenatom (C(1)-Se(1)-I(1) 96.6(9), I(1)-Se(1)-I(2a) 174.4(1)) zeigen eine deutliche Verwandtschaft zur Struktur von **2c**; jedoch weist der außerhalb des engeren Kovalenzbereichs liegende Abstand Se(1)-I(2a) (3.417(5) Å) bereits auf eine nur mehr schwache van der Waals-Wechselwirkung zwischen den Ionen hin.<sup>14</sup> Dem entspricht auch die Geometrie des Triiodid-Ions (I(2a)-I(3a) 2.903(4), I(3a)-I(4a) 2.959(4) Å; I(2a)-I(3a)-I(4a) 176.7(1), Se-I(2a)-I(3a) 94.9(1)°).



SCHEMA II

### UMSETZUNG DER 2-SELENOIMIDAZOLINE **1** MIT **6** ATOMÄQUIVALENTEN IOD

Während die Umsetzung der 2-Selenoimidazoline **1a** und **1b** mit 3 Äquivalenten  $I_2$  gleichfalls zu den Triiodiden **6a** und **6b** führt, wird bei entsprechender Umsetzung von **1c** in fast quantitativer Ausbeute ein luftstabiler Feststoff der Zusammensetzung  $C_{11}H_{20}I_5N_2Se$  isoliert. Entsprechend der geringen Löslichkeit vermuten wir einen mehrkernigen bzw. ionischen Aufbau, für den wir in Anlehnung an **5c** und **6c** die Struktur **7c** vorschlagen. Die weitergehende Oxidation zum Dikation **8c** durch Umsetzung von **7c** mit zusätzlichem Iod erfolgt nicht; **8**, das durch seine gegenüber **1**

“inverse” Polarisierung der  $\pi$ -Elektronen das Vorliegen einer “echten” CSe-Doppelbindung verspricht, ist auch durch Umsetzung von 2c mit 2 Äquivalenten AgBF<sub>4</sub> bzw. TIBF<sub>4</sub> nicht zugänglich.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Auswertung des vorstehend geschilderten Befundes zeigt, daß die Bildung von Carben-stabilisiertem SeI<sub>2</sub> (2) durch Umsetzung von 2-Selenoimidazolin 1 mit Iod von der eingesetzten Stöchiometrie abhängt und somit nur einen Teilschritt im insgesamt komplexen Reaktionsschema der zwei Komponenten bildet. Die lückenlose Dokumentation der schrittweisen Aufnahme von Iod durch 1 wird erschwert durch Probleme bei der Identifizierung von gelösten Verbindungen und der deutlichen Abhängigkeit des Iodanteils isolierter Verbindungen vom Substitutionsmuster des eingesetzten Carbens; beide Bereiche werden von der insgesamt geringen, jedoch durch die Beschaffenheit des Stickstoff-ständigen Substituenten deutlich beeinflussten Löslichkeit gesteuert. Insgesamt jedoch läßt sich aus den vorliegenden Ergebnissen die schrittweise Aufnahme von Iod durch die 2-Selenoimidazoline 1 in Form der vorliegenden Reihe konstruieren.

Auffällig hierbei ist die offensichtliche Vernachlässigung der SeSe-Bindung—diese wird weder geknüpft noch gebrochen—sowie die große Bereitschaft, durch Ausbildung sog. “schwacher Wechselwirkungen” der Elemente Selen und Iod strukturechemische Möglichkeiten zur Variation des SeI-Verhältnisses zu nutzen.

Vorbereitende Versuche haben die erwarteten Unterschiede im strukturechemischen Bereich zwischen den Elementen Selen und Iod bestätigt; so liegt für die zu 2 analoge Verbindung des Tellurs im Kristall bereits eine dimere Struktur vor.<sup>15</sup> Über ausführliche Untersuchungen zur Oxidation von 2-Telluroimidazolin<sup>16</sup> mit Iod wollen wir demnächst an anderer Stelle berichten.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. Die 2-Selenoimidazoline 1<sup>15</sup> bzw. (1,3-Dihydro-1,3-dialkyl-4,5-dimethyl-2H-imidazol-2-yliden)diodselen(II) 2<sup>7</sup> wurden nach Literaturangaben erhalten—NMR: Bruker AM 400 (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), Bruker AMX 300 (<sup>77</sup>Se).

(3c, X = BF<sub>4</sub>): Eine Lösung von 360 mg (0.70 mmol) 2c in 30 ml Tetrahydrofuran wird portionsweise mit 270 mg (1.40 mmol) AgBF<sub>4</sub> versetzt und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Der abfiltrierte Feststoff wird portionsweise mit 30 ml Methanol extrahiert. Ausbeute nach Umkristallisation aus Tetrahydrofuran/Methanol 106 mg (43.7%), gelbe Kristalle—<sup>1</sup>H-NMR (400.14 Mhz, CD<sub>3</sub>OD, TMS int.):  $\delta$  = 5.34 (sept, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz), 2.42 (s, 6H, 4-,5-CH<sub>3</sub>), 1.51 (d, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)—<sup>13</sup>C-NMR (100.62 Mhz, CD<sub>3</sub>OD, TMS ext.):  $\delta$  = 137.37 (C-2), 131.78 (C-4, -5), 56.15 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.05 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 10.55 (4-, 5-CH<sub>3</sub>)—<sup>77</sup>Se-NMR (57.24 Mhz, CD<sub>3</sub>OD, Se(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ext.):  $\delta$  = 436.1—C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Se<sub>2</sub> (692.16): ber. C 38.17, H 5.84, N 8.09, gef. 37.75, H 6.12, N 7.91.

(5c): Eine Lösung von 900 mg (3.47 mmol) 1c in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei -78°C mit einer Lösung aus 1760 mg (6.94 mmol) Iod in 10 ml Tetrahydrofuran tropfenweise versetzt und innerhalb von 16 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die filtrierte Lösung wird auf ca. 5 ml Volumen eingengt und mit 30 ml *n*-Pentan versetzt. Nach 1 h wird der resultierende Feststoff abfiltriert, mehrfach mit je 5 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1557 mg (70.1%), dunkelrote Kristalle—<sup>1</sup>H-NMR (400.14 Mhz, CDCl<sub>3</sub>, TMS int.):  $\delta$  = 5.52 (sept, 2 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz), 2.43 (s, 6 H, 4-, 5-CH<sub>3</sub>), 1.70 (d, 12 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)—<sup>13</sup>C-NMR (100.62 Mhz, CDCl<sub>3</sub>, TMS ext.):  $\delta$  = 134.61 (C-2), 130.55 (C-4,



-5), 56.09 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 20.74 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 11.12 (4-, 5- $\text{CH}_3$ )— $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{I}_6\text{N}_4\text{Se}_2$  (1279.91): ber. C 20.64, H 3.15, N 4.38; gef. 20.62, H 3.16, N 4.44.

(6a): 853 mg (4.20 mmol) **1a**, 2131 mg (8.40 mmol) Iod. Durchführung analog **5c**. Ausb. 2550 mg (85.3%), violette Kristalle— $^1\text{H}$ -NMR (400.14 Mhz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.):  $\delta$  = 3.76 (s, 6 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.27 (s, 6 H, 4-, 5- $\text{CH}_3$ )— $^{13}\text{C}$ -NMR (100.62 Mhz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS ext.):  $\delta$  = 130.76 (C-4, -5), 35.98 ( $\text{NCH}_3$ ), 9.92 (4-, 5- $\text{CH}_3$ ), C-2 wird nicht beobachtet— $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{I}_4\text{N}_2\text{Se}$  (710.78): ber. C 11.83, H 1.70, N 3.94; gef. 11.88, H 1.76, N 3.84.

(6b): 1138 mg (4.92 mmol) **1b**, 2497 mg (9.84 mmol) Iod. Durchführung analog **5c**. Ausb. 3157 mg (86.9%), violette Kristalle— $^1\text{H}$ -NMR (400.14 Mhz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.):  $\delta$  = 4.38 (q, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $^3J$  = 7.3 Hz), 2.37 (s, 6 H, 4-, 5- $\text{CH}_3$ ), 1.58 (t, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ )— $^{13}\text{C}$ -NMR (100.62 Mhz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS ext.):  $\delta$  = 130.57 (C-4, -5), 45.21 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.00 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 10.04 (4-, 5- $\text{CH}_3$ ), C-2 wird nicht beobachtet— $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{I}_4\text{N}_2\text{Se}$  (738.84): ber. C 14.63, H 2.18, N 3.79, gef. 14.65, H 2.21, N 3.81.

#### Röntgenstrukturanalyse von **3c**·MeOH<sup>17,18</sup>

Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Drehanodengenerator, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å), Graphitmonochromator, Szintillationszähler, T = 150 K, empirische Absorptionskorrekturen; SHELXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (volle Matrix);  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{OSe}_2\text{B}_2\text{F}_8$ , Formelgewicht 724.16, monoklin, Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$ ,  $a$  = 9.777(4) Å,  $b$  = 15.164(9) Å,  $c$  = 21.424(10) Å,  $\beta$  = 98.38(4)°,  $V$  = 3142.23 Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $D_x$  = 1.531 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 2.42 mm<sup>-1</sup>, Transmissionsbereich 0.451–0.367, Kristalldimensionen ca. 0.52·0.28·0.25 mm,  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}}$  = 54°, 6771 unabhängige Reflexe,  $R(R_w)$  = 0.0584 (0.0511) für 4684 beobachtete Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , 371 Variable, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Lagen (ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor), ein Extinktionsparameter, ein Skalierungsfaktor.

#### Röntgenstrukturanalyse von **5c**<sup>17,18</sup>

Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Drehanodengenerator, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å), Graphitmonochromator, Szintillationszähler, T = 150 K, empirische Absorptionskorrekturen; SHELXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (volle Matrix);  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Se}_2\text{I}_6$ , Formelgewicht 1279.90, orthorhombisch, Raumgruppe  $\text{Pbca}$ ,  $a$  = 9.741(2) Å,  $b$  = 15.810(2) Å,  $c$  = 23.669(4) Å,  $V$  = 3645.35 Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $D_x$  = 2.332 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 7.13 mm<sup>-1</sup>, Transmissionsbereich 0.996–0.423, Kristalldimensionen ca. 0.37·0.24·0.23 mm,  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}}$  = 54°, 3974 unabhängige Reflexe,  $R(R_w)$  = 0.0232 (0.0290) für 3323 beobachtete Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ , 159 Variable, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Lagen (ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor), ein Extinktionsparameter, ein Skalierungsfaktor.

#### Röntgenstrukturanalyse von **6b**<sup>18</sup>

Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer, MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å), Graphitmonochromator, Szintillationszähler, T = 173 K, SHELXL93-Programm, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung (volle Matrix);  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{I}_4\text{N}_2\text{Se}$ , Formelgewicht 738.80, monoklin, Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{c}$ ,  $a$  = 21.089(9) Å,  $b$  = 12.294(5) Å,  $c$  = 14.720(7) Å,  $\beta$  = 109.62(1)°,  $V$  = 3595(3) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 8,  $D_x$  = 2.730 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha)$  = 8.942 mm<sup>-1</sup>, Kristalldimensionen ca. 0.40·0.26·0.25 mm,  $\omega$ -Scan,  $2\theta_{\text{max}}$  = 50°, 6323 unabhängige Reflexe,  $R1$  = 0.1181,  $wR2$  = 0.3285 für 6295 beobachtete Reflexe, 180 Variable, Schweratome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Lagen (ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor), ein Extinktionsparameter, ein Skalierungsfaktor.

#### DANK

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dipl.-Ing. W. Riemer, K. Schucht, J. Bitter (Mülheim a. d. Ruhr) und Dipl.-Ing. H. Bandmann (Universität-Gesamthochschule Essen) für die hilfreiche Durchführung von NMR-Messungen.

#### LITERATUR

1. Derivate des Imidazols, 15. 14. Teil dieser Serie: N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, D. Bläser und R. Boese, *Z. Naturforsch., Teil B*, **50b**, 1779 (1995).

2. W. Behrendt, U. W. Gerwarth, S. Jäger, I. Kreuzbichler und K. Seppelt, "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Ed., Selenium Supplement," Vol. B2, Springer, Berlin, 1985.
3. Zur Existenz kationischer Selen-Iod-Verbindungen vgl. T. Klapötke und J. Passmore, *Acc. Chem. Res.*, **22**, 234 (1989).
4. M. Gopal und J. Milne, *Inorg. Chem.*, **31**, 4530 (1992).
5. Übersicht: W. W. du Mont, "Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente (Hrsg.: B. Krebs)," VCH Verlag, Weinheim, 1992; W. W. du Mont, *Main Group Element News*, **2**, 18 (1994).
6. N. Kuhn, G. Henkel und T. Kratz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **48b**, 973 (1993).
7. N. Kuhn, T. Kratz und G. Henkel, *Chem. Ber.*, **127**, 849 (1994).
8. Die Umsetzung von 1,3-Dimethyl-2-seleonoimidazolin mit Brom führt über das dikationische Diorganodiselenan zum Carben-Addukt des Selendibromids: D. J. Williams, M. R. Fawcett-Brown, R. R. Raye, D. VanDerveer, Y. T. Pang, R. L. Jones und K. L. Bergbauer, *Heteroatom Chem.*, **4**, 409 (1993).
9. A. Chiesi, G. Grossoni, M. Nardelli und M. E. Vidoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 404 (1969).
10. N. P. Luthra und J. D. Odom, "The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds," S. Patai und Z. Rapoport, Hrsg., Vol. 1, S. 189, John Wiley & Sons, New York, 1986.
11. Vgl. hierzu I. Hargittai und B. Rozsondai, "The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds," 1, S. Patai und Z. Rapoport, Hrsg., S. 63 Vol., Wiley, Chichester, 1986.
12. C. K. Ryu und J. F. Endicott, *Inorg. Chem.*, **27**, 2203 (1988).
13. Vgl. z.B. W.-W. du Mont, S. Kubiniok, K. Peters und H. G. von Schnering, *Angew. Chem.*, **99**, 820 (1987).
14. Vgl. hierzu S. Kubiniok, W.-W. du Mont, S. Pohl und W. Saak, *Angew. Chem.*, **100**, 438 (1988); W.-W. du Mont, A. Martens, S. Pohl und W. Saak, *Inorg. Chem.*, **29**, 4848 (1990).
15. N. Kuhn, T. Kratz und G. Henkel, *Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.
16. N. Kuhn, T. Kratz und G. Henkel, *Chem. Ber.*, **127**, 849 (1994).
17. Vgl. hierzu H.-O. Stephan und G. Henkel, *Z. Naturforsch.*, **49b**, 1620 (1994).
18. Weitere Informationen zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-59184 (**3c**), CSD-59184 (**5c**) und CSD-404630 (**6b**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.