

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 IOD¹

Norbert Kuhn^a; Riad Fawzi^a; Thomas Kratz^a; Manfred Steimann^a; Gerald Henkel^b

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Tübingen, Deutschland ^b 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', 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 IOD¹

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 ; $\text{Im} = 1,3\text{-dihydro-1,3,4,5-tetraalkyl-2H-imidazol-2-ylidene}$) 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 $[\text{ImSeSeIm}]^{2+}$ (3c), $(\text{ImSel}_2)_2\text{I}_2$ (5c) and $(\text{ImSel})_3$ (6b) are reported.

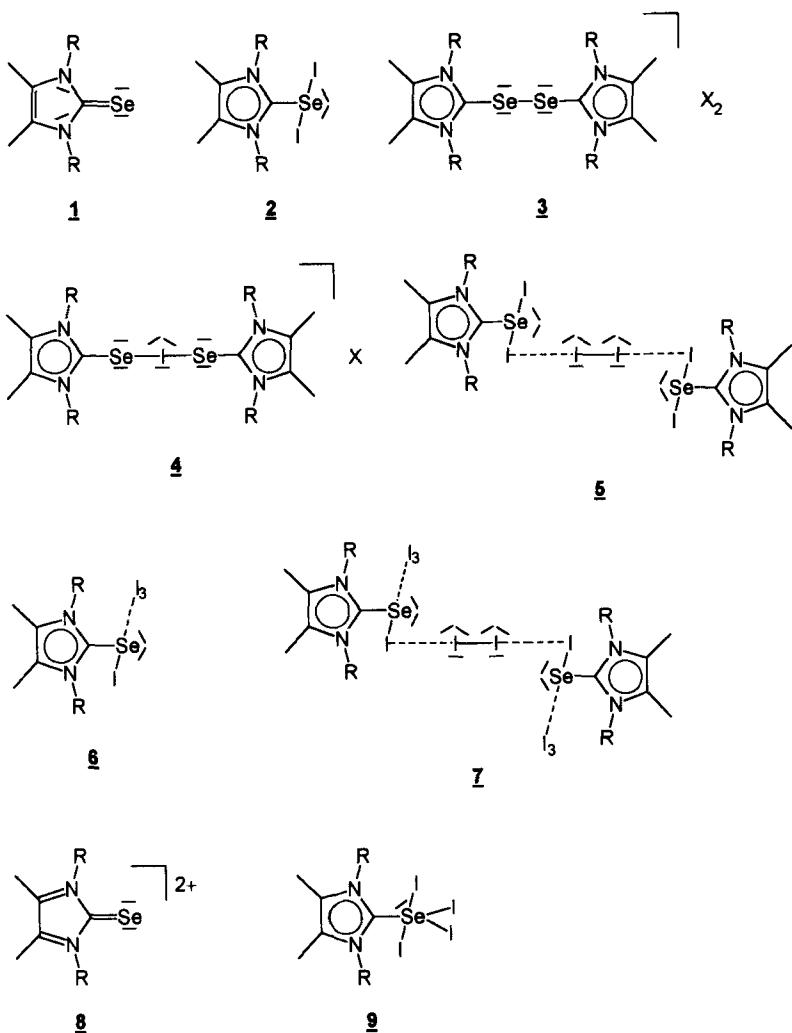
Key words: Selenium compounds, iodine compounds, imidazoles, X-ray structure.

EINLEITUNG

Binäre Seleniode sind im festen Zustand unbekannt^{2,3} und konnten nur in Lösung nachgewiesen werden.⁴ Die Chemie schwacher Selen-Iod-Wechselwirkungen ist derzeit Gegenstand intensiver Untersuchungen.⁵ Wir hatten kürzlich die Synthese stabiler Base-Addukte von SeI_2 (2) durch Umsetzung der 2-Selenoimidazoline 1⁶ mit Iod beschrieben.⁷ Eine eingehende Untersuchung der Reaktion ergab nun in Abhängigkeit von der Stöchiometrie ein komplexes Reaktionsschema, worüber wir nachfolgend berichten.⁸

VERSUCHE ZUR OXIDATIVEN KUPPLUNG VON 2-SELENOIMIDAZOLINEN

Selenoharnstoffe lassen sich zu dikationischen Diorganodiseleniden oxidieren.^{8,9} Beim Versuch, diese Kopplung zu 3 mit 2-Selenoimidazolinen 1 und Iod im Verhältnis $\text{Se:I} = 1:1$ zu erreichen, ergab die Aufarbeitung entsprechender Reaktionsansätze jeweils Gemische der Selenone 1 und SeI_2 -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 I₂ bei Raumtemperatur in den ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Spektren nur jeweils ein Signalsatz erhalten. Bei Raumtemperatur werden ausgehend von **1** und **2** in CD₃OD im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum Signale bei δ = 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 SeI₂-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°C) liegender Koaleszenz-

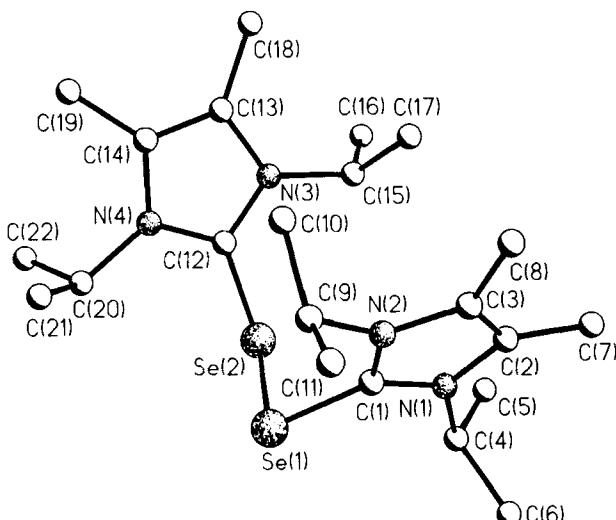


ABBILDUNG 1 Ansicht des Kations von $C_{22}H_{44}N_4OSe_2B_2F_8$ (3c · MeOH) im Kristall (ohne Wasserstoff-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Se(1)-Se(2) 2.360(1), Se(1)-C(1) 1.906(5), Se(2)-C(12) 1.886(6), C(1)-N(1) 1.352(7), N(1)-C(2) 1.386(7), C(2)-C(3) 1.348(9), C(3)-N(2) 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 ($R = \text{iso-Pr}$) als Tetrafluoroborat-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.¹⁰ 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.¹¹ 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 strukturrelevanten 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.⁷ Nach Zugabe eines weiteren Atomäquivalents Iod zu 2c in Tetrahydrofuran lässt sich 5c

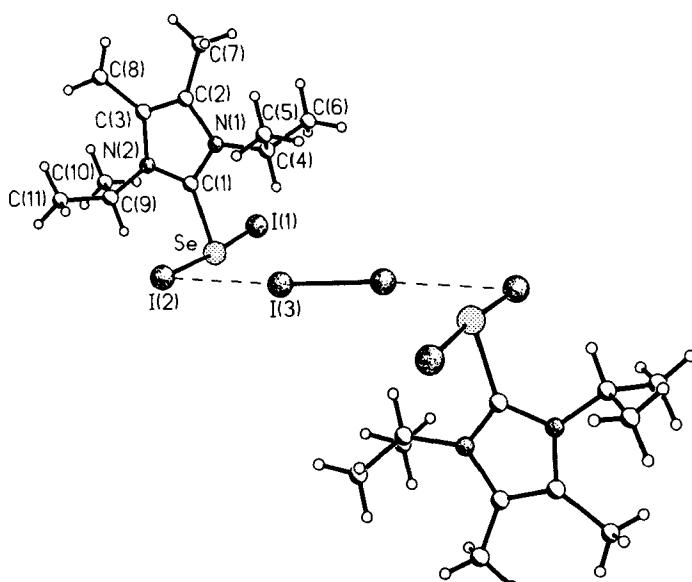


ABBILDUNG 2 Ansicht von $C_{22}H_{40}N_4Se_2I_6$ (**5c**) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Se-I(1) 2.756(1), Se-I(2) 2.851(1), Se-C(1) 1.892(5), C(1)-N(1) 1.343(7), N(1)-C(2) 1.385(7), C(2)-C(3) 1.355(7), C(3)-N(2) 1.399(7), N(2)-C(1) 1.346(6), I(3)-I(3a) 2.766(1), 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 luftstabilier 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) \AA) der Vorstellung von einer schwachen Charge-Transfer-Wechselwirkung zwischen **2c** und I_2 vergleichbar etwa der Festkörperstruktur von Iod.¹² 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.⁷ 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 ATOMÄQUIVALENTEM IOD

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

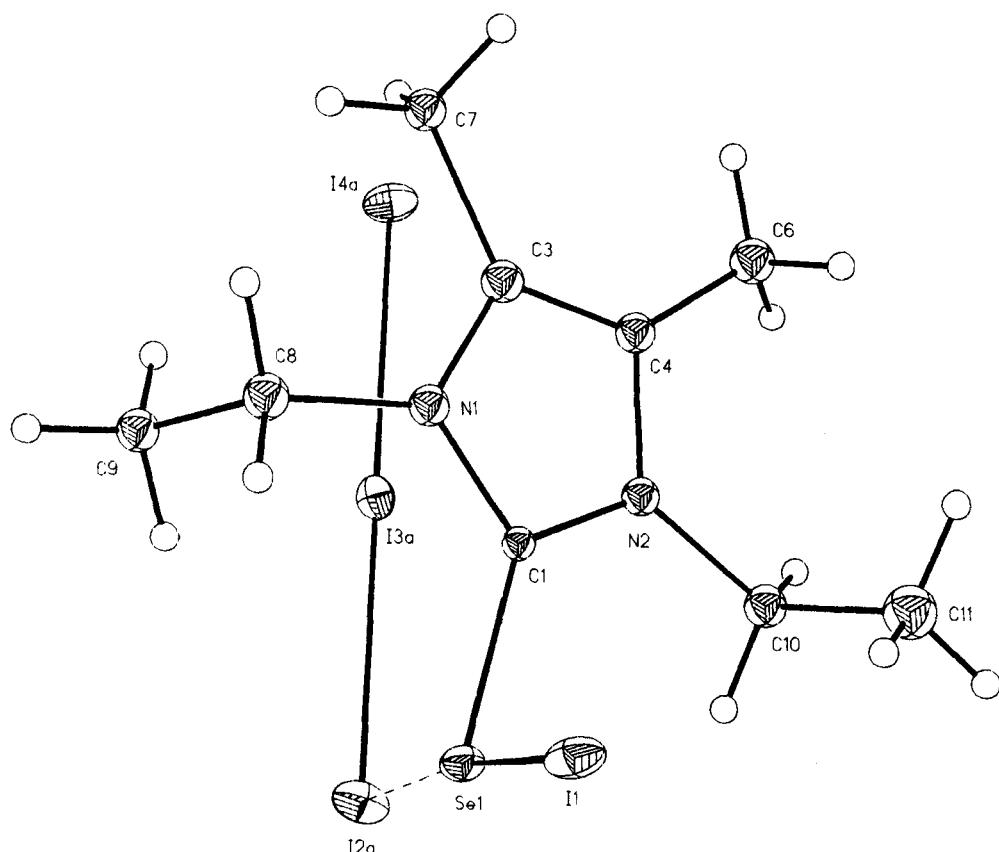
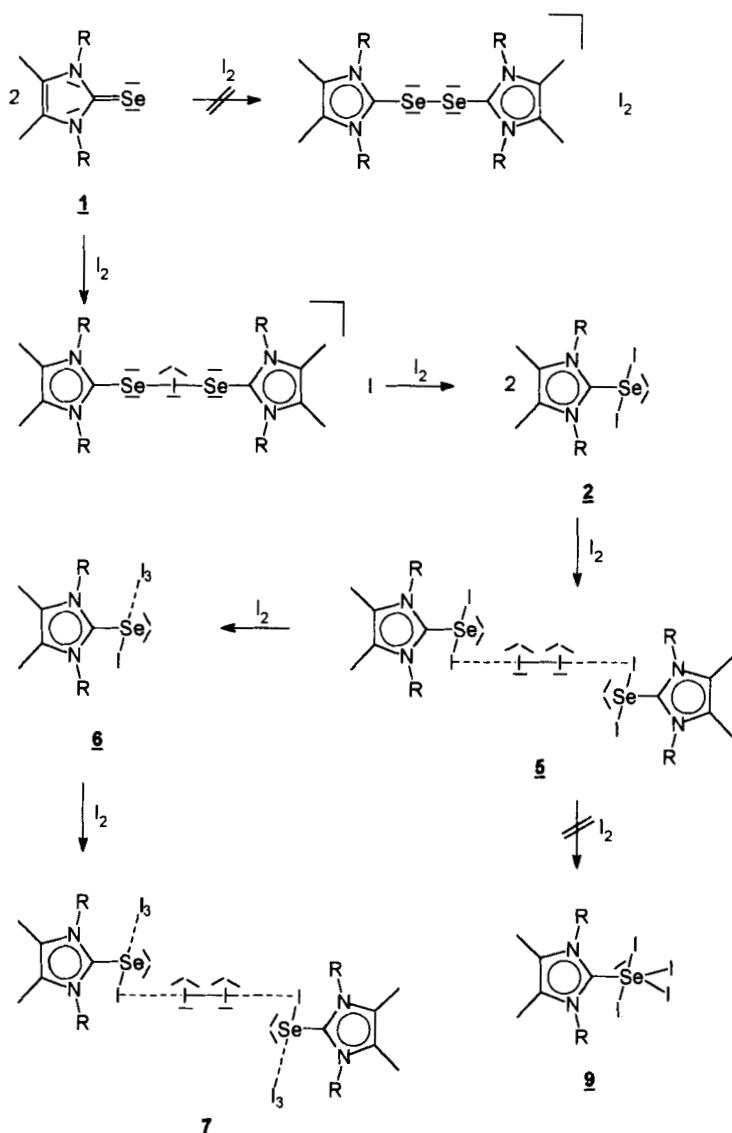


ABBILDUNG 3 Ansicht von $C_9H_{16}I_4N_2Se$ (5c Molekül A) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Se-(1)-I(1) 2.591(5), Se(1)-C(1) 1.90(3), Se(1)-I(2a) 3.417(4), I(2a)-I(3a) 2.867(4), I(3a)-I(4a) 2.970(4); C(1)-Se(1)-I(1) 96.6(9), I(1)-Se(1)-I(2a) 174.4(1), Se(1)-I(2a)-I(3a) 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 Erwartungswertes¹³ der Einfachbindung (Se(1)-I(1) 2.591(5) \AA). 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) \AA) bereits auf eine nur mehr schwache van der Waals-Wechselwirkung zwischen den Ionen hin.¹⁴ Dem entspricht auch die Geometrie des Triiodid-Ions (I(2a)-I(3a) 2.903(4), I(3a)-I(4a) 2.959(4) \AA ; I(2a)-I(3a)-I(4a) 176.7(1), Se-I(2a)-I(3a) 94.9(1) $^\circ$).



SCHEMA II

UMSETZUNG DER 2-SELENOIMIDAZOLINE 1 MIT 6 ATOMÄQUIVALENENTEN 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 luftstabilier 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 π -Elektronen das Vorliegen einer “echten” CSe-Doppelbindung verspricht, ist auch durch Umsetzung von 2c mit 2 Äquivalenten AgBF₄ bzw. TIBF₄ nicht zugänglich.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Auswertung des vorstehend geschilderten Befundes zeigt, daß die Bildung von Carben-stabilisiertem SeI₂ (2) durch Umsetzung von 2-Selenoimidazolinen 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 strukturchemische Möglichkeiten zur Variation des SeI-Verhältnisses zu nutzen.

Vorbereitende Versuche haben die erwarteten Unterschiede im strukturchemischen 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.¹⁵ Über ausführliche Untersuchungen zur Oxidation von 2-Telluroimidazolinen¹⁶ mit Iod wollen wir demnächst an anderer Stelle berichten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. Die 2-Selenoimidazoline 1¹⁵ bzw. (1,3-Dihydro-1,3-dialkyl-4,5-dimethyl-2H-imidazol-2-yliden)diiodselene(II) 2 wurden nach Literaturangaben erhalten—NMR: Bruker AM 400 (¹H, ¹³C), Bruker AMX 300 (⁷⁷Se).

(3c, X = BF₄): Eine Lösung von 360 mg (0.70 mmol) 2c in 30 ml Tetrahydrofuran wird portionsweise mit 270 mg (1.40 mmol) AgBF₄ 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—¹H-NMR (400.14 MHz, CD₃OD, TMS int.): δ = 5.34 (sept, 2 H, CH(CH₃)₂, ³J = 6.4 Hz), 2.42 (s, 6 H, 4-, 5-CH₃), 1.51 (d, 12 H, CH(CH₃)₂—¹³C-NMR (100.62 MHz, CD₃OD, TMS ext.): δ = 137.37 (C-2), 131.78 (C-4, -5), 56.15 (CH(CH₃)₂), 21.05 (CH(CH₃)₂, 10.55 (4-, 5-CH₃)—⁷⁷Se-NMR (57.24 MHz, CD₃OD, Se(CH₃)₂ ext.): δ = 436.1—C₂₂H₄₀B₂F₈N₂Se₂ (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 eingeeengt 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—¹H-NMR (400.14 MHz, CDCl₃, TMS int.): δ = 5.52 (sept, 2 H, CH(CH₃)₂, ³J = 7.1 Hz), 2.43 (s, 6 H, 4-, 5-CH₃), 1.70 (d, 12 H, CH(CH₃)₂—¹³C-NMR (100.62 MHz, CDCl₃, TMS ext.): δ = 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- 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, CD_2Cl_2 , TMS int.): δ = 3.76 (s, 6 H, NCH_3), 2.27 (s, 6 H, 4-, 5- CH_3)— $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, CD_2Cl_2 , TMS ext.): δ = 130.76 (C-4, -5), 35.98 (NCH_3), 9.92 (4-, 5- CH_3), C-2 wird nicht beobachtet— $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{I}_4\text{N}_2\text{Se}$ (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, CD_2Cl_2 , TMS int.): δ = 4.38 (q, 4 H, CH_2CH_3 ; 3J = 7.3 Hz), 2.37 (s, 6 H, 4-, 5- CH_3), 1.58 (t, 6 H, CH_2CH_3)— $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz, CD_2Cl_2 , TMS ext.): δ = 130.57 (C-4, -5), 45.21 (CH_2CH_3), 14.00 (CH_2CH_3), 10.04 (4-, 5- 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 ^{17,18}

Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Drehanodengenerator, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $T = 150 \text{ K}$, empirische Absorptionskorrekturen; SHELXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrat-Verfeinerung (volle Matrix); $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4\text{Se}_2\text{B}_2\text{F}_8$, Formelgewicht 724.16, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/n$, $a = 9.777(4) \text{ \AA}$, $b = 15.164(9) \text{ \AA}$, $c = 21.424(10) \text{ \AA}$, $\beta = 98.38(4)^\circ$, $V = 3142.23 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_x = 1.531 \text{ gcm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.42 \text{ mm}^{-1}$, Transmissionsbereich 0.451–0.367, Kristalldimensionen ca. $0.52 \cdot 0.28 \cdot 0.25 \text{ mm}$, ω -Scan, $2\theta_{\max} = 54^\circ$, 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**^{17,18}

Siemens P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Drehanodengenerator, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $T = 150 \text{ K}$, empirische Absorptionskorrekturen; SHELXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrat-Verfeinerung (volle Matrix); $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Se}_2\text{I}_6$, Formelgewicht 1279.90, orthorhombisch, Raumgruppe Pbca , $a = 9.741(2) \text{ \AA}$, $b = 15.810(2) \text{ \AA}$, $c = 23.669(4) \text{ \AA}$, $V = 3645.35 \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $D_x = 2.332 \text{ gcm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.13 \text{ mm}^{-1}$, Transmissionsbereich 0.996–0.423, Kristalldimensionen ca. $0.37 \cdot 0.24 \cdot 0.23 \text{ mm}$, ω -Scan, $2\theta_{\max} = 54^\circ$, 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**¹⁸

Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, Szintillationszähler, $T = 173 \text{ K}$, SHELXL93-Programm, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrat-Verfeinerung (volle Matrix); $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{I}_4\text{N}_2\text{Se}$, Formelgewicht 738.80, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/c$, $a = 21.089(9) \text{ \AA}$, $b = 12.294(5) \text{ \AA}$, $c = 14.720(7) \text{ \AA}$, $\beta = 109.62(1)^\circ$, $V = 3595(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $D_x = 2.730 \text{ gcm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.942 \text{ mm}^{-1}$, Kristalldimensionen ca. $0.40 \cdot 0.26 \cdot 0.25 \text{ mm}$, ω -Scan, $2\theta_{\max} = 50^\circ$, 6323 unabhängige Reflexe, $R_1 = 0.1181$, $wR_2 = 0.3285$ 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

- 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-seleenoimidazolin mit Brom führt über das dikationische Dior-ganodiselenan 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. Rappoport, 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. Rappoport, 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.