

## **(*t*Bu)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> und (*t*Bu)<sub>6</sub>N<sub>6</sub>Se<sub>9</sub>: Synthese und Struktur zweier stabiler acht- bzw. fünfzehngliedriger Stickstoff-Selen-Ringe**

Herbert W. Roesky\*<sup>a</sup>, Karl-L. Weber<sup>a</sup> und Jan W. Bats<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen<sup>a</sup>,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen, und

Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität Frankfurt/Main<sup>b</sup>,  
Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt/M.

Eingegangen am 21. Oktober 1983

Diselendichlorid, Se<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, bzw. Seleninylchlorid, SeOCl<sub>2</sub>, reagieren mit dem Lithiumsalz **1** des silylierten *tert*-Butylamins unter Abspaltung von LiCl und Me<sub>3</sub>SiCl bzw. von LiCl, Me<sub>3</sub>SiCl und (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O zu den cyclischen Verbindungen Hexaselenadiazocin **2** und Nonaselenahexaazacyclopentadecan **3**. Die Konstitutionen werden durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. **2** kristallisiert in der Raumgruppe *P*4̄2<sub>1</sub>*m* mit einer dem achtgliedrigen Schwefelmolekül ähnlichen Konformation des N<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>-Ringes. **3** kristallisiert in der Raumgruppe *C*2/*c*.

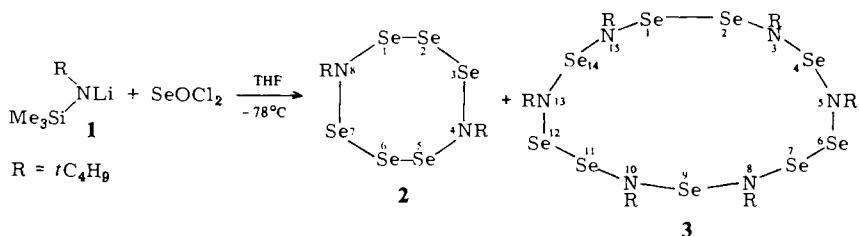
### **(*t*Bu)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> and (*t*Bu)<sub>6</sub>N<sub>6</sub>Se<sub>9</sub>: Synthesis and Structure of two Stable Eight- and Fifteen-membered Nitrogen-Selenium Rings**

Diselenium dichloride, Se<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and seleninyl chloride, SeOCl<sub>2</sub>, react with the lithium salt **1** of silylated *tert*-butylamine with elimination of LiCl and Me<sub>3</sub>SiCl or of LiCl, Me<sub>3</sub>SiCl, and (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O, respectively, to form the cyclic compounds hexaselenadiazocin **2** and nonaselenahexaazacyclopentadecane **3**. The structures were established by X-ray analysis. **2** crystallises in the space group *P*4̄2<sub>1</sub>*m* with a conformation of the N<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> ring similar to that of the eight-membered ring of the sulfur molecule. **3** crystallises in the space group *C*2/*c*.

In neuerer Zeit gewinnen biochemische Aspekte des Selen an Bedeutung<sup>1)</sup>. Über die Chemie cyclischer Selen-Stickstoff-Verbindungen ist jedoch im Vergleich zu analogen Schwefelsystemen<sup>2)</sup> wenig bekannt. Mit dem dimeren Kation N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>2</sub><sup>+</sup> konnte erstmals von Gillespie et al. ein Schwefel-Selen-Stickstoff-Ring röntgenographisch charakterisiert werden<sup>3)</sup>. Tetraselentetranitrid, N<sub>4</sub>Se<sub>4</sub><sup>4a)</sup>, und Ammonium- bzw. Alkalisalze des N<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>O<sub>6</sub><sup>3-</sup>-Anions<sup>4b)</sup> sind die einzig bekannten Verbindungen, die nur Selen und Stickstoff im Ring enthalten. Beide Substanzen zersetzen sich auf Schlag explosionsartig unter Bildung von roten Selendämpfen und Stickstoff.

Die Stabilisierung der Selen-Stickstoff-Bindung läßt sich formal auf zwei Arten erreichen: Zum einen durch resonanzfähige Systeme und zum anderen durch sperrige Substituenten. Am Beispiel von (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=NSeCl<sub>3</sub> konnten wir zeigen, daß die Selen-Stickstoff-Bindung resonanzstabilisiert ist<sup>5)</sup>. Der Selen Stickstoff-Abstand ist hier mit 168 pm sehr kurz. Beispielsweise können Verbindungen mit Phosphor-Phosphor-Doppelbindung<sup>6)</sup> unter Zuhilfenahme sperriger Substituenten isoliert werden.

Wir fanden jetzt, daß die Reaktion des lithiierten Amins **1** mit  $\text{SeOCl}_2$  zu 4,8-Di-*tert*-butyl-1,2,3,5,6,7,4,8-hexaselenadiazocin (**2**) und 3,5,8,10,13,15-Hexa-*tert*-butyl-1,2,4,6,7,9,11,12,14-nonaselena-3,5,8,10,13,15-hexaazacyclopentadecan (**3**) führt.



Bei der Reaktion wird  $\text{LiCl}$  isoliert, und Hexamethyldisiloxan,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ , und Chlortrimethylsilan werden im Molverhältnis 1:1  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen. **2** und **3** kristallisieren aus dem Filtrat aus, nachdem der bei der Reaktion angefallene weiße Feststoff abfiltriert wurde. Dieser Niederschlag ist extrem luftempfindlich und zeigt im IR-Spektrum starke Absorptionen im Bereich für  $>\text{Se}=\text{O}$ - und  $>\text{NH}^+$ -Gruppen. Eine weitere Identifizierung gelang nicht. Die Reaktion verläuft ziemlich komplex. Die Umsetzung von **1** mit Diselendichlorid,  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , ergibt ebenfalls **2** und **3**. Hier werden neben einem weißen Feststoff noch  $\text{LiCl}$ , elementares Selen und Chlortrimethylsilan nachgewiesen.

**2** und **3** schmelzen unter Zersetzung (169 bzw.  $153^\circ\text{C}$ ), reagieren im Gegensatz zu  $\text{N}_4\text{Se}_4$  auf Schlag nicht explosionsartig und sind an der Luft nicht merklich zersetzlich. Die kinetische Stabilität von **2** wird durch das Massenspektrum bestätigt, in dem das Molekül-Ion bei  $m/z = 618$  gefunden wird. Das Massenspektrum von **3** ähnelt dem von **2** (höchster beobachteter Peak bei  $m/z = 618$ ), zeigt aber im Unterschied zu diesem zusätzlich das Fragment-Ion  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Se}_3$  bei  $m/z = 380$ . Einmal auskristallisiert, sind **3** und **2** bei Raumtemperatur wenig löslich in chlorierten oder etherischen Solventien. Beim Lösen unter Erwärmen muß auf Luftausschluß geachtet werden, da sonst Zersetzung stattfindet. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist für **2** und **3** ein scharfes Signal bei  $\delta = 1.50$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bzw.  $1.48$  ( $\text{CHCl}_3$ ) auf. Wegen der starken Fluoreszenz im Raman-Spektrum werden nur starke Banden gefunden. In den IR-Spektren werden im Bereich der  $\text{Se}-\text{N}$ -Schwingung für **2** eine Absorptionsbande bei  $760$ , für **3** jedoch zwei bei  $730$  und  $770\text{ cm}^{-1}$  gemessen. Auffallend sind die starken Banden bei  $891$  bzw.  $889\text{ cm}^{-1}$ , die in den Bereich der  $\text{Se}=\text{N}$ -Schwingungen<sup>7)</sup> fallen. Aus den Röntgenstrukturdaten geht jedoch hervor, daß die  $\text{Se}-\text{N}$ -Bindungen sowohl in **2** als auch in **3** keinen Doppelbindungsanteil besitzen.

### Röntgenstrukturanalyse\*)

Kristalle von **2** sind orangefarben. Ein Kristall mit den Abmessungen  $0.2 \times 0.3 \times 0.4\text{ mm}$  wurde in eine Glaskapillare abgeschmolzen und für die Messung verwendet. Die Messungen wurden auf einem Enraf-Nonius CAD 4 Diffraktometer durchgeführt mit  $\text{Ag-K}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Mono-

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50575, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

chromator). Gitterparameter (Tab. 1) sowie Intensitäten ergaben tetragonale Symmetrie mit den möglichen Raumgruppen  $P4_212$  oder  $P4_21m$ . Die letztere stellte sich während der Strukturanalyse als richtig heraus. Daten in einem Viertel der Kugel wurden gemessen bis zu einem Grenzwinkel von  $2\Theta = 44^\circ$  ( $\sin \Theta/\lambda = 0.67 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Von insgesamt 2932 Reflexen waren 671 symmetrieunabhängig. Drei Testreflexe zeigten keine Intensitätsschwankungen. Eine empirische Absorptionskorrektur, die auf Psi-Scans basiert, wurde durchgeführt. Die Mittelung äquivalenter Reflexe ergab eine interne Konsistenz von  $R(F)_{\text{intern}} = 0.027$  und führte zu einem Satz von 635 Reflexen mit  $I > 0.5\sigma(I)$ , die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Lösung der Struktur erfolgte durch MULTAN, die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Die Einbeziehung der Werte für die anomale Dispersion an Se lieferte die absolute Konfiguration. Wasserstoffatome konnten wegen der großen thermischen Bewegung der *tert*-Butyl-Gruppen nicht lokalisiert werden. Die Strukturverfeinerung führte zu  $R(F) = 0.050$  und  $R_w(F) = 0.036$ .

Tab. 1. Kristalldaten

	2	3
Summenformel	Se <sub>6</sub> N <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Se <sub>9</sub> N <sub>6</sub> C <sub>24</sub> H <sub>54</sub>
Raumgruppe	$P4_21m$	$C2/c$
<i>a</i>	913.5(1)	911.4(3) pm
<i>b</i>	913.5(1)	2254.1(6) pm
<i>c</i>	1015.8(2)	2014.2(4) pm
$\beta$	—	100.11(2)°
<i>V</i>	847.6(2)	4074(3) × 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>
<i>Z</i>	2	4
<i>D</i> <sub>ber.</sub>	2.413	1.854 g/cm <sup>3</sup>

Tab. 2. Atomlagen und Temperaturfaktoren von 2, (*t*Bu)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>

	x		y		z	
Se (1)	0.47250(7)	0.73378(7)	0.90338(7)			
Se (2)	0.67120(7)	-0.17120(7)	0.78717(11)			
N	0.3010(5)	0.8010(5)	0.8325(6)			
C (1)	0.2406(6)	0.7406(6)	0.7098(8)			
C (2)	0.0781(10)	0.7595(15)	0.7096(13)			
C (3)	0.305(10)	0.8105(10)	0.5946(11)			

	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Se (1)	0.0602(4)	0.0548(4)	0.0775(4)	-0.0107(3)	-0.0196(3)	0.0314(3)
Se (2)	0.0451(3)	0.0451(3)	0.1032(8)	0.0041(4)	0.0040(4)	-0.0040(4)
N	0.047(2)	0.047(2)	0.040(3)	-0.004(3)	-0.002(2)	-0.002(2)
C (1)	0.055(3)	0.055(3)	0.045(4)	-0.007(4)	-0.012(3)	-0.012(3)
C (2)	0.061(5)	0.33(2)	0.17(1)	0.020(9)	-0.049(6)	-0.13(1)
C (3)	0.21(1)	0.21(1)	0.039(5)	-0.13(1)	0.000(4)	0.000(4)

3 kristallisiert in Form brauner Plättchen. Ein Kristall mit den Abmessungen 0.12 × 0.42 × 0.45 mm wurde verwendet. Die Intensitäten von 2059 Reflexen (1845 unabhängige) wurden mit Ag-K<sub>α</sub>-Strahlung in einem Viertel der Kugel bis  $2\Theta = 32^\circ$  ( $\sin \Theta/\lambda = 0.49 \text{ \AA}^{-1}$ ) gemessen. Drei Testreflexe, wiederholt gemessen, zeigten eine starke Intensitätsabnahme bis zu 40%, während die Reflexe deutlich breiter und unsymmetrisch wurden. Dies ist auf sehr starke Strahlungsschä-

den zurückzuführen. Die Daten wurden so gut wie möglich für anisotropen Verfall skaliert. Eine empirische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt, die auf Psi-Scans basiert. Die Lösung der Struktur erfolgte durch MULTAN und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen unter Verwendung von 1314 unabhängigen Reflexen mit  $I > 1 \sigma(I)$ . Wasserstoffatome konnten nicht lokalisiert werden. Die Strukturverfeinerung führte zu  $R(F) = 0.093$  und  $R_w(F) = 0.067$ . Die hohen  $R$ -Werte werden durch die schlechte Kristallqualität bedingt. Die Parameter der Atomlagen und der Temperaturfaktoren sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt.

Abb. 1 zeigt eine perspektivische Ansicht der gefundenen Konformationen der Verbindungen 2 und 3. Die Numerierung der Atome, die Bindungsabstände und die wichtigsten Bindungswinkel sind in Abb. 2 enthalten. Tab. 4 gibt die zusätzlichen Bindungswinkel an.

Tab. 3. Atomlagen und Temperaturfaktoren von 3,  $(t\text{-Bu})_6\text{N}_6\text{Se}_9$ 

Atom	x	y	z	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
Se(1)	0.5	0.2389(1)	0.25	0.083(5)	0.042(2)	0.034(2)	0	0.018(2)	0
Se(2)	0.5003(4)	0.1939(1)	0.1053(1)	0.111(3)	0.055(1)	0.037(1)	-0.004(2)	0.029(2)	-0.006(1)
Se(3)	0.4152(4)	0.2794(1)	0.0456(1)	0.096(3)	0.063(2)	0.031(1)	-0.018(2)	0.011(2)	-0.003(1)
Se(4)	0.4731(4)	0.3674(1)	0.1647(1)	0.097(3)	0.048(1)	0.032(1)	-0.007(2)	0.019(2)	0.004(1)
Se(5)	0.5112(4)	0.5012(1)	0.1929(1)	0.101(3)	0.050(1)	0.048(1)	-0.011(2)	0.025(2)	0.003(1)
N(1)	0.413(2)	0.1865(7)	0.1837(7)	0.07(2)	0.029(9)	0.029(8)	0.01(1)	0.02(1)	0.013(7)
N(2)	0.517(2)	0.3439(8)	0.0807(7)	0.02(2)	0.09(1)	0.016(8)	0.04(1)	-0.00(1)	-0.010(8)
N(3)	0.407(2)	0.4420(8)	0.1460(8)	0.00(2)	0.06(1)	0.06(1)	-0.00(1)	0.04(1)	0.008(9)
C(1)	0.246(3)	0.168(1)	0.177(1)	0.00(3)	0.12(2)	0.06(1)	-0.01(2)	0.02(2)	0.01(1)
C(2)	0.144(4)	0.223(1)	0.164(1)	0.07(3)	0.07(2)	0.11(2)	0.03(2)	0.02(2)	0.03(1)
C(3)	0.238(4)	0.140(1)	0.248(1)	0.14(3)	0.09(2)	0.04(1)	-0.03(2)	0.01(2)	0.04(1)
C(4)	0.223(4)	0.119(1)	0.122(1)	0.15(4)	0.10(2)	0.04(1)	-0.05(3)	0.01(2)	-0.03(1)
C(5)	0.679(3)	0.354(1)	0.072(1)	0.06(2)	0.09(2)	0.06(1)	-0.00(2)	0.06(1)	-0.03(1)
C(6)	0.714(3)	0.4225(9)	0.081(1)	0.04(2)	0.05(1)	0.07(1)	-0.02(2)	0.05(1)	-0.02(1)
C(7)	0.680(3)	0.342(1)	-0.005(1)	0.08(3)	0.12(2)	0.04(1)	-0.02(2)	0.05(2)	-0.03(1)
C(8)	0.796(4)	0.316(1)	0.116(1)	0.09(4)	0.09(2)	0.08(2)	0.00(3)	-0.01(2)	0.02(2)
C(9)	0.244(3)	0.4493(9)	0.1297(9)	0.06(2)	0.04(1)	0.04(1)	-0.01(2)	0.05(1)	-0.00(1)
C(10)	0.188(4)	0.514(1)	0.104(1)	0.03(3)	0.12(2)	0.10(2)	0.05(2)	0.02(2)	0.04(2)
C(11)	0.182(4)	0.408(1)	0.067(1)	0.06(3)	0.11(2)	0.06(2)	-0.01(2)	-0.02(2)	-0.02(2)
C(12)	0.147(4)	0.436(1)	0.185(1)	0.06(3)	0.13(2)	0.08(2)	-0.04(3)	-0.01(2)	0.00(2)

Tab. 4. Bindungswinkel (Grad) der *tert*-Butylgruppen in 2 und 3

in <u>2</u> : $(t\text{-Bu})_2\text{N}_2\text{Se}_6$					
N	- C(1)	- C(2)	109.3(7)	C(2) - C(1) - C(2)'	103.3(8)
N	- C(1)	- C(3)	110.3(4)	C(2) - C(1) - C(3)	112.2(7)
in <u>3</u> : $(t\text{-Bu})_6\text{N}_6\text{Se}_9$					
N(1)	- C(1)	- C(2)	111(2)	C(2) - C(1) - C(3)	110(2)
N(1)	- C(1)	- C(3)	103(2)	C(2) - C(1) - C(4)	117(2)
N(1)	- C(1)	- C(4)	105(2)	C(3) - C(1) - C(4)	110(2)
N(2)	- C(5)	- C(6)	108(2)	C(6) - C(5) - C(7)	104(2)
N(2)	- C(5)	- C(7)	105(2)	C(6) - C(5) - C(8)	112(2)
N(2)	- C(5)	- C(8)	116(2)	C(7) - C(5) - C(8)	111(2)
N(3)	- C(9)	- C(10)	115(2)	C(10) - C(9) - C(11)	103(2)
N(3)	- C(9)	- C(11)	108(2)	C(10) - C(9) - C(12)	103(2)
N(3)	- C(9)	- C(12)	119(2)	C(11) - C(9) - C(12)	107(2)

Die Röntgenstrukturanalysen ergeben für den  $\text{N}_2\text{Se}_6$ -Ring eine Konformation, die der von achtgliedrigen Schwefel- oder Selenmolekülen<sup>8)</sup> ähnlich ist und beweisen den fünfzehngliedrigen Ring für 3. Der größte bisher nachgewiesene Schwefel-Stickstoff-Ring besteht aus zwölf Ringatomen<sup>9)</sup>. Sowohl das Ringsystem in 2 als auch in 3 ist als Krone zu beschreiben (Tab. 5).

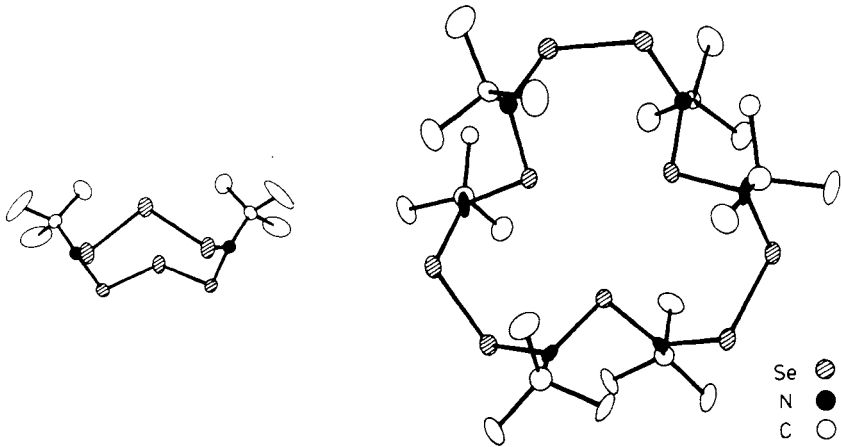


Abb. 1. Perspektivische Ansicht der Moleküle 2,  $(t\text{Bu})_2\text{N}_2\text{Se}_6$  (links), und 3,  $(t\text{Bu})_6\text{N}_6\text{Se}_9$  (rechts)

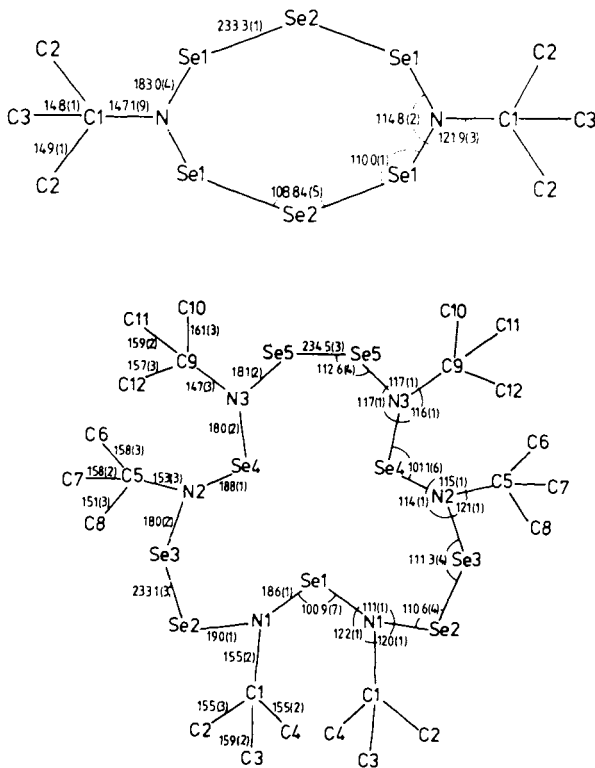


Abb. 2. Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) in 2 (oben) und 3 (unten)

Tab. 5. Torsionswinkel (Grad) in **2** und **3**

in <b>2</b> : (t-Bu) <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>			
N(1)-Se(1)-Se(2)-Se(1)'	-99.7	N(1)'-Se(1)'-Se(2)-Se(1)	99.7
Se(2)-Se(1)-N(1)-Se(1)''	90.1	Se(1)-N(1)-Se(1)''-Se(2)''	-90.1
Se(1)-N(1)-C(1)-C(2)	-153.1	Se(1)''-N(1)-C(1)-C(2)	40.4
Se(1)-N(1)-C(1)-C(2)'	-40.4	Se(1)''-N(1)-C(1)-C(2)'	153.1
Se(1)-N(1)-C(1)-C(3)	83.3	Se(1)''-N(1)-C(1)-C(3)	-83.3
Se(2)-Se(1)-N(1)-C(1)	-77.4	Se(2)''-Se(1)''-N(1)-C(1)	77.4
in <b>3</b> : (t-Bu) <sub>6</sub> N <sub>6</sub> Se <sub>9</sub>			
N(1)'-Se(1)-N(1)-Se(2)	-115.7	Se(1)-N(1)-C(1)-C(4)	-174
N(1)''-Se(1)-N(1)-C(1)	96.0	Se(2)-N(1)-C(1)-C(2)	-86
N(1)-Se(2)-Se(3)-N(2)	82.2	Se(2)-N(1)-C(1)-C(3)	156
Se(3)-Se(2)-N(1)-Se(1)	-75.6	Se(2)-N(1)-C(1)-C(4)	41
Se(3)-Se(2)-N(1)-C(1)	73.4	Se(3)-N(2)-C(5)-C(6)	158
Se(2)-Se(3)-N(2)-Se(4)	-71.5	Se(3)-N(2)-C(5)-C(7)	47
Se(2)-Se(3)-N(2)-C(5)	72.1	Se(3)-N(2)-C(5)-C(8)	-76
N(3)-Se(4)-N(2)-Se(3)	-120.9	Se(4)-N(2)-C(5)-C(6)	59
N(3)-Se(4)-N(2)-C(5)	93.2	Se(4)-N(2)-C(5)-C(7)	-170
N(2)-Se(4)-N(3)-Se(5)	-118.3	Se(4)-N(2)-C(5)-C(8)	68
N(2)-Se(4)-N(3)-C(9)	97.5	Se(4)-N(3)-C(9)-C(10)	-172
Se(5)'-Se(5)-N(3)-Se(4)	-69.0	Se(4)-N(3)-C(9)-C(11)	-58
Se(5)'-Se(5)-N(3)-C(9)	75.0	Se(4)-N(3)-C(9)-C(12)	65
N(3)-Se(5)-Se(5)''-N(3)'	73.7	Se(5)-N(3)-C(9)-C(10)	44
Se(1)-N(1)-C(1)-C(2)	59	Se(5)-N(3)-C(9)-C(11)	158
Se(1)-N(1)-C(1)-C(3)	-58	Se(5)-N(3)-C(9)-C(12)	-80

Der mittlere Se-Se-Abstand von 233.5 pm ist innerhalb der Meßgenauigkeit gleich für alle Bindungen und stimmt überein mit dem Wert von 233.6(6) pm in Se<sub>8</sub><sup>8)</sup>. Auch die Abweichungen der einzelnen Se-N-Abstände vom Mittelwert von 184 pm liegen innerhalb der Meßgenauigkeit. Allerdings ist dieser Wert erheblich größer als in Verbindungen mit nicht substituierten N-Atomen: 177 pm in (NSeO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>3,4b)</sup> und 178 pm in N<sub>4</sub>Se<sub>4</sub><sup>4a)</sup>.

Der fünfzehngliedrige Ring in **3** wird stabilisiert durch drei kurze intramolekulare Kontakte: Se(1)-Se(4) von 335.5(3) pm (2 ×) und Se(4)-Se(4)' von 338.6(3) pm. Diese Kontaktabstände sind ungefähr 60 pm kürzer als die Summe der van der Waals-Radien der Se-Atome<sup>10)</sup>. Etwas längere Se-Se-Abstände werden zwischen den Molekülen gefunden und konstituieren die Packung: 361.9(1) pm in **2** und 350.2(2) pm in **3**.

Die Umgebung der Stickstoffatome zeigt geringe Abweichung von der Planarität in **2** und erhebliche Differenzen in **3**. Der Abstand der N-Atome aus der Ebene durch die drei Nachbaratome ist 11 pm in **2** und 29, 32 und 31 pm in **3**.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Göttinger Akademie der Wissenschaften* für die Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln und unter trockenem Stickstoff durchgeführt. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker 60 E mit TMS als interner Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 180. – Massenspektren: Varian CH 5. – Elementaranalysen: Fa. Beller, Mikroanalytisches Labor, Göttingen.

4,8-Di-tert-butyl-1,2,3,5,6,7,4,8-hexaselenadiazocin (**2**) und 3,5,8,10,13,15-Hexa-tert-butyl-1,2,4,6,7,9,11,12,14-nonaselen-3,5,8,10,13,15-hexaazacyclopentadecan (**3**)

a) Zu **1**, in situ erzeugt aus 5.0 g (34.4 mmol)  $t\text{BuNHSiMe}_3$  und 21 ml (34.4 mmol)  $t\text{BuLi}$ /Hexan, läßt man bei  $-78^\circ\text{C}$  die Lösung von 5.72 g (34.4 mmol)  $\text{SeOCl}_2$  in 100 ml THF tropfen. Es wird auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt, nach 48 h Rühren filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird mit 100 ml Toluol aufgenommen, die Lösung auf 20 ml eingengt und filtriert. Aus dem Filtrat fällt nach einigen Tagen bei  $-30^\circ\text{C}$  **2**, verunreinigt mit wenig **3**, aus. Es wird filtriert und mit warmem Glyme/ $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (1:1) extrahiert. Aus dem Extrakt kristallisieren orangefarbene Kristalle von **2** und gelbe Kristalle von **3**, die mechanisch getrennt werden. Aus dem Toluolfiltrat fällt nach längerer Zeit bei  $-30^\circ\text{C}$  weiteres **3**. Ausb. 0.20 g (3.24 mmol) **2** und 0.60 g (0.52 mmol) **3**.

b) Zu **1**, in situ erzeugt aus 4.12 g (28.4 mmol)  $t\text{BuNHSiMe}_3$  und 17.4 ml (28.4 mmol)  $n\text{BuLi}$ /Hexan, in 50 ml THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  portionsweise 6.5 g (28.4 mmol)  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Es wird 48 h bei Raumtemp. gerührt, filtriert und mit THF gewaschen. Die vereinigten THF-Phasen werden auf 20 ml eingengt. Bei tiefen Temperaturen kristallisieren zunächst 0.70 g (1.13 mmol) **2** und anschließend 1.35 g (1.19 mmol) **3**.

**2**: Schmp.  $169^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr): 458, 760, 891, 1166, 1359, 2973  $\text{cm}^{-1}$  u. a. – Raman: 177, 261, 512, 896  $\text{cm}^{-1}$  u. a. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.50$  (s, 9H, C( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ). – MS (E. I.,  $150^\circ\text{C}$ ):  $m/z = 618$  (1%,  $\text{M}^+$ ), 57 (100,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ). – FD ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 14 mA): 618 ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Se}_6$  (616.0) Ber. C 15.59 H 2.94 Se 76.90 Gef. C 17.8 H 2.4 Se 77.0

**3**: Schmp.  $153^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR (KBr-Verreibung, Nujol,  $\text{CCl}_4$ ): 410, 730, 770, 889, 1170, 1352, 2976  $\text{cm}^{-1}$  u. a. – Raman: 151, 254, 502, 900  $\text{cm}^{-1}$  u. a. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 1.48$  (C( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ). – MS (E. I.,  $150^\circ\text{C}$ ):  $m/z = 618$  (1%,  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Se}_6$ ), 380 (40,  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Se}_3$ ), 57 (100,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ).

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{Se}_9$  (1137.4) Ber. C 25.34 H 4.78 N 7.38 Gef. C 26.6 H 5.1 N 7.6

- 1) T. C. Stadtman, Ann. Rev. Biochem. **49**, 93 (1980); G. N. Schrauzer, D. A. White und C. J. Schneider, Bioinorg. Chem. **8**, 387 (1973).
- 2) H. W. Roesky, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **22**, 239 (1979).
- 3) R. J. Gillespie, J. P. Kent und J. F. Sawyer, Inorg. Chem. **20**, 4053 (1981).
- 4) 4a) H. Bärnighausen und T. v. Volkman, Acta Crystallogr. **21**, 571 (1966). – 4b) V. Kocman und J. Rucklidge, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 6 (1974).
- 5) H. W. Roesky, K.-L. Weber, U. Seseke, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, Chem. Ber., in Vorbereitung.
- 6) M. Yoshifuji, I. Shima und N. Inamoto, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4587 (1981).
- 7) N. Y. Derkach und N. A. Pasmurtseva, Zh. Org. Khim. **9**, 1414 (1973) [Chem. Abstr. **79**, 91722 g (1973)].
- 8) P. Cherin und P. Unger, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 313 (1972).
- 9) B. Krebs, M. Hein, M. Diehl und H. W. Roesky, Angew. Chem. **90**, 825 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 778 (1978).
- 10) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals, Cornell University Press N. Y., Ithaca 1960.

[342/83]