

Notizen

Eigenschaften von Chalkogen – Chalkogen-Bindungen, XI¹⁾

Iod[tris(trimethylsilyl)methyl]selan: Synthese des ersten Alkylselenenyliodids

Wolf-Walther du Mont* und Irle Wagner

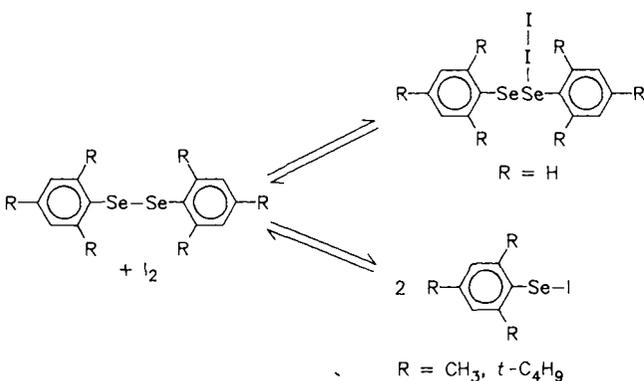
Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg,
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

Eingegangen am 5. Juli 1988

Iodo[tris(trimethylsilyl)methyl]selane: Synthesis of the First Alkylselenenyl Iodide

Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]diselane (**1**) reacts with elemental iodine to provide iodo[tris(trimethylsilyl)methyl]selane (**2**) in high yield. **2** is the first iodoselane that does not suffer from redismutation equilibria in solution at ambient temperature with iodine and the parent diselane.

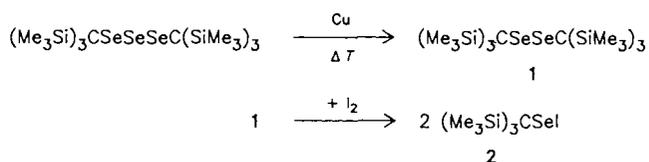
Seit kurzem ist bekannt, daß Diaryldiselane mit elementarem Iod je nach ihrer Sperrigkeit auf verschiedene Weise reagieren²⁾. Diphenyldiselane bildet mit Iod in Lösung bevorzugt einen Charge-Transfer-Komplex, der in festem Zustand isoliert wurde. Bis(2,4,6-trimethyl- und -tri-*tert*-butylphenyl)diselane ergeben mit Iod in Lösung hingegen Dismutationsreaktionen, bei denen in Gleichgewichten Molekülverbindungen mit kovalenter Bindung zwischen Iod und zweibändigem Selen nachgewiesen wurden³⁾; von Iod (2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)selan liegt auch eine Kristallstrukturanalyse vor. Die Begünstigung der Dismutation *ortho*-substituierter Diaryldiselane mit Iod führen wir darauf zurück, daß sperrige Substituenten an Selen die Bildung von Charge-Transfer-Addukten mit Iod erschweren⁴⁾ und zugleich durch intramolekulare sterische Abstoßung die Selen – Selen-Bindung schwächen.



Trotz Verwendung der sperrigen Arylgruppen am Selen konnte nicht vermieden werden, daß sich nach Lösen der reinen isolierten Verbindungen die Iodselane rasch wieder ins Gleichgewicht mit dem jeweiligen Diselan und molekularem Iod setzten^{3,5)} (R = CH₃; K ≈ 10; R = *t*-C₄H₉; K ≈ 100).

Mit dem Ziel, durch weitere sterische Destabilisierung der Se – Se-Bindung ein gegenüber der Redismutation beständigeres Iodselan zu erhalten, haben wir jetzt die Reaktion von Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]diselane (**1**) mit Iod untersucht. **1** wurde durch

Deselenierung von Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]triselan⁶⁾ mit Kupfer⁷⁾ erhalten.



Das Diselan **1** reagiert mit Iod in Toluol quantitativ zu Iod[tris(trimethylsilyl)methyl]selan (**2**), das aus Pentan als schwarzviolette Kristalle in reiner Form isoliert werden kann. **2** ist gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln (Pentan, Petrolether), die Edukte **1** und Iod lassen sich in Lösung nicht beobachten (¹H-, ¹³C-, ⁷⁷Se-NMR).

Tab. 1. NMR-Daten von **1** und **2**^{a)}

	¹ H-NMR (ppm)	¹³ C-NMR (ppm)	⁷⁷ Se-NMR (ppm)
[(Me ₃ Si) ₃ C] ₂ Se ₂ 1	0.37	3.8 (SiCH ₃) 15.1 (SeCSi ₃)	+394.8
(Me ₃ Si) ₃ CSeI 2	0.25	2.6 (SiCH ₃) 13.6 (SeCSi ₃)	+652.2

^{a)} ¹H: 300 MHz, TMS (ext.) Standard; ¹³C: 75.47 MHz, TMS (ext.) Standard; ⁷⁷Se: 57.24 MHz, (CH₃)₂Se (ext.) Standard. Spektrometer Bruker AM 300.

2 ist demnach das erste in Lösung bei Raumtemperatur gegenüber dem Zerfall in Diselan und Iod beständige Iodselan. **2** verdampft monomer (MS: Molekülpeak mit korrekter Isotopenverteilung), im Massenspektrum (EI, 100°C/70 eV) findet man aber auch das Molekül-Ion des Edukts **1**. Entsprechende Dismutationen unter MS-Bedingungen haben wir auch bei Te – I⁵⁾, Se – Br⁵⁾, Te – P⁸⁾, Te – Sb⁹⁾ und Te – Bi-Bindungen¹⁰⁾ beobachtet, die in kondensierter Phase unter Normalbedingungen keine Dismutation unter Knüpfung von Chalkogen – Chalkogen-Bindungen zeigen.

Das ⁷⁷Se-NMR-Signal von **2** ist gegenüber dem Diselan **1** stärker zu tiefem Feld verschoben als bei den kürzlich untersuchten Verbindungen mit 2,4,6-Trialkylphenyl-Substituenten an Selen^{2,3)}.

Die schwarzviolette Farbe des Iodselans **2** beruht auf zwei breiten Banden, die praktisch den ganzen sichtbaren Bereich abdecken (dunkle Lösungen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen). Mit **2** steht erstmals eine auch in Lösung wohldefinierte beständige Verbindung für das Studium der Eigenschaften kovalenter Selen – Iod-Bindungen zur Verfügung. Das Verhalten von **2** gegenüber Donatoren sowie erste chemische Reaktionen mit **2** werden z. Z. untersucht.

Für die Aufnahme von FT-NMR, Massen- und UV/VIS-Spektren danken wir Frau *M. Rundshagen*, Herrn Dipl.-Ing. *W. Schwarting* und Herrn *H. Kruse* (Univ. Oldenburg); dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für finanzielle Förderung.

Experimenteller Teil

Die Versuche und Messungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte: MS: MAT 312, (EI-Quelle); IR: Perkin-Elmer 1430 (in Paraffinöl zwischen CsI-Platten und als KBr-Verreibung); UV/VIS: Shimadzu 240; NMR: siehe Tab. 1.

Iod[tris(trimethylsilyl)methyl]selan (2): Zu 0.84 g (1.35 mmol) Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]diselan (**1**) in 40 ml Toluol werden bei Raumtemp. 0.45 g (1.77 mmol) Iod gegeben. Man läßt 3 h bei Raumtemp. rühren und entfernt anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Kristallisation aus Pentan liefert 0.93 g (2.13 mmol, 79%) **2** als schwarze Kristalle vom Zers.-P. 156°C. Die Verbindung ist sehr gut in Kohlenwasserstoffen löslich. — IR (CsI/Paraffin, Bereich 250–1000 cm⁻¹): 305 s, 355 s, 605 m, 615 m, 650 m, 680 m, 720 s, 775 m, 800 sch, 850 st. — UV (Cyclohexan): λ(lg ε) = 265 nm (4), 540 (2), 660 (sehr breite Schulter). — MS (EI, 70 eV, 100°C): m/z (%) = 438 (3, M⁺, bezogen auf

⁸⁰Se), 423 (5, M⁺ – CH₃), 311 (20, M⁺ – I), 85 [100, (Me₃Si)₃C⁺], 73 (übersteuert, Me₃Si⁺).

C₁₀H₂₇ISeSi₃ (437.5) Ber. C 27.46 H 6.22 I 29.01
Gef. C 27.33 H 5.80 I 29.01

CAS-Registry-Nummern

1: 116302-65-9 / 2: 116302-66-0 / ⁷⁷Se: 14681-72-2

- ¹⁾ X. Mitteilung: W.-W. du Mont, R. Hensel, W. McFarlane, I. J. Colquhoun, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *Chem. Ber.*, im Druck.
- ²⁾ S. Kubiniok, W.-W. du Mont, S. Pohl, W. Saak, *Angew. Chem.* **100** (1988) 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 429.
- ³⁾ W.-W. du Mont, S. Kubiniok, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **99** (1987) 820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 780.
- ⁴⁾ P. Laur, 5th Internat. Symposium of the Chemistry of Selenium and Tellurium, Oak Ridge, TN (USA) 1987, Abstract 10.
- ⁵⁾ S. Kubiniok, *Dissertation*, Universität Oldenburg, 1988.
- ⁶⁾ F. Sladky, B. Bildstein, C. Rieker, A. Gieren, H. Betz, Th. Hübner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1800.
- ⁷⁾ I. Wagner, W.-W. du Mont, unveröffentlichte Ergebnisse (1988).
- ⁸⁾ W.-W. du Mont, S. Kubiniok, T. Severengiz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **531** (1985) 21.
- ⁹⁾ W.-W. du Mont, T. Severengiz, H. J. Breunig, *Z. Naturforsch., Teil B.* **38** (1983) 1306.
- ¹⁰⁾ W.-W. du Mont, T. Severengiz, H. J. Breunig, D. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B.* **40** (1985) 848.

[181/88]