

# Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]diselenid: Ein ungewöhnliches Dichalkogenid mit sterisch erzwungener *trans*- $C_{2h}$ -Konformation<sup>1)</sup>

Irlé Wagner, Wolf-Walther du Mont\*, Siegfried Pohl und Wolfgang Saak

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

Eingegangen am 5. Juni 1990

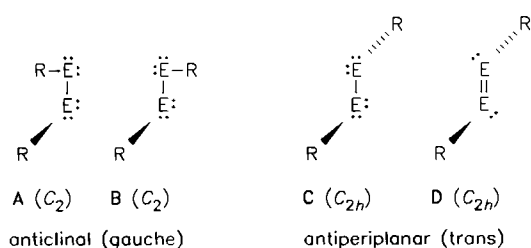
**Key Words:** Diselenide, torsion angle / NMR, <sup>77</sup>Se / Selenenyl halide

## Bis[tris(trimethylsilyl)methyl] Diselenide: An Unusual Diselenide with Sterically Enforced *trans*- $C_{2h}$ Conformation<sup>1)</sup>

Deselenation of bis[tris(trimethylsilyl)methyl] triselenide (1) with copper occurs with formation of bis[tris(trimethylsilyl)methyl] diselenide (2) and minor amounts of 3,3,5,5-tetrakis(trimethylsilyl)-1,2,4-triselenolane (3). The structures of 2 and 3 have been studied by multinuclear NMR spectroscopy and by

X-ray crystallography. The C–Se–Se–C moiety of 2 adopts an unusual antiperiplanar conformation. Cleavage of the Se–Se bond by iodine providing iodo[tris(trimethylsilyl)methyl]selenane (5) is complete with 2, but reversible with 1.

Organische Peroxide, Disulfide, Diselenide und Ditelluride REER (E = O, S, Se, Te) existieren in der Regel in den beiden nichtebenen enantiomeren Konformationen A, B.

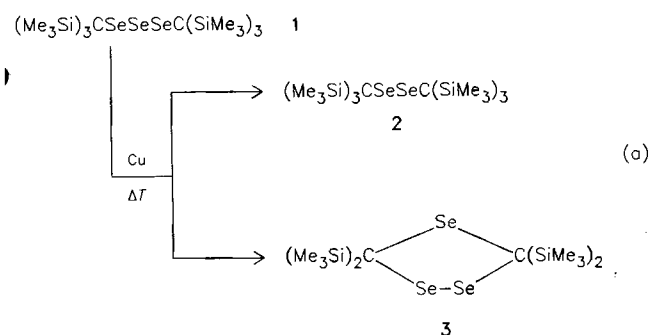


A, B, C : E = O, S, Se, Te; D : E = N, P, As

Die um zwei Valenzelektronen ärmeren Azo-Verbindungen, Diphosphene und Diarsene nehmen hingegen bevorzugt antiperiplanare Konformationen D (*trans*,  $C_{2h}$ ) ein. Bildung und Beständigkeit derartiger Moleküle mit P=P- und As=As-Bindungen werden bekanntlich durch sterisch anspruchsvolle Substituenten wie R = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl<sup>2)</sup> begünstigt. Derselbe sperrige Aryl-Substituent beläßt Dichalkogenide REER<sup>3–5)</sup> in enantiomeren anticlinalen Konformationen A, B und führt dabei sogar zu besonders großen Aktivierungsenthalpien für die Enantiomereninterkonversion  $A \rightleftharpoons B$ , in deren Verlauf energiereichere *trans*- $C_{2h}$ -Konformationen C zu überwinden sind<sup>3,4)</sup>.

Bemerkenswert anders als 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten („Supermesityl“) verhalten sich Tris(trimethylsilyl)methyl-Gruppen („Trisyl“) an der Selen–Selen-Bindung. Mit diesen sperrigen Alkyl-Gruppen ließ sich jetzt erstmals ein Dialkyldiselenid in die sonst energiereichere antiperiplanare Konformation C zwingen<sup>6)</sup>. Erhitzt man Ditrityltriselenid<sup>7)</sup> (1) längere Zeit mit Kupferpulver, so erhält man in mäßiger Ausbeute Ditrityldiselenid (2) neben geringen Mengen an 3,3,5,5-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,2,4-triselenolan (3) [Gl. (a)]. Die gelben Kristalle des Heterocyclus 3 lassen sich von dem roten Diselenid 2 leicht farblich und spektroskopisch unterscheiden; an beiden Verbindungen wurden Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt<sup>8)</sup>. Das Triselenolan 3 enthält die C–Se–Se–C-Diselenid-Einheit in einer für derartige Ringsysteme

charakteristischen nichtebenen Konformation (Torsionswinkel C–Se–Se–C 48.4°), und mit einem normalen Se–Se-Abstand [ $d$  = 232.8 pm [Abb. 1].



Das rote Diselenid 2 unterscheidet sich hingegen von gewöhnlichen Dialkyldiseleniden bezüglich Farbe, Konformation und Se–

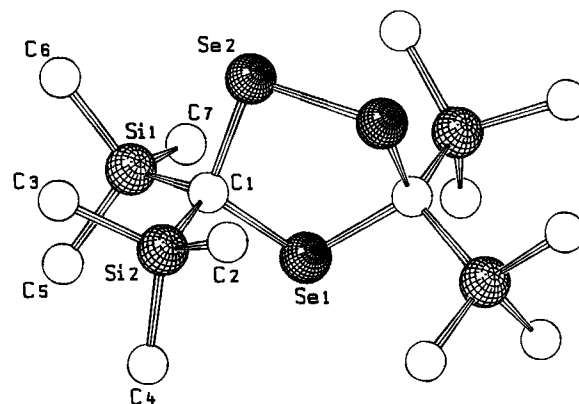


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall ( $C_2$ -Symmetrie; ohne H-Atome); ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Se2–Se2' 232.8(1), C1–Se1 201.8(5), C1–Se2 197.6(5); C1–Se2–Se2' 96.8(2), C1–Se1–C1' 106.0(2), Se1–C1–Se2 107.5(2)

len–Selen-Abstand (Abb. 2). **2** ist erstaunlicherweise isotyp mit dem um zwei Valenzelektronen ärmeren Ditrityldiarsen (**4**)<sup>9</sup>. Ebenso wie die Einheit C–As=As–C von **4** ist das Gerüst C–Se–Se–C von **2** antiperiplanar angeordnet (Torsionswinkel 180°, Schema 1). Es handelt sich um das erste *trans*-Dialkyldiselenid<sup>10</sup>. Ditrityldiselenid (**2**) und Ditrityldiarsen (**4**) gleichen sich weitgehend bezüglich Konformation und Winkeln (C–Se–Se 105°, C–As–As 106°) (Schema 1).

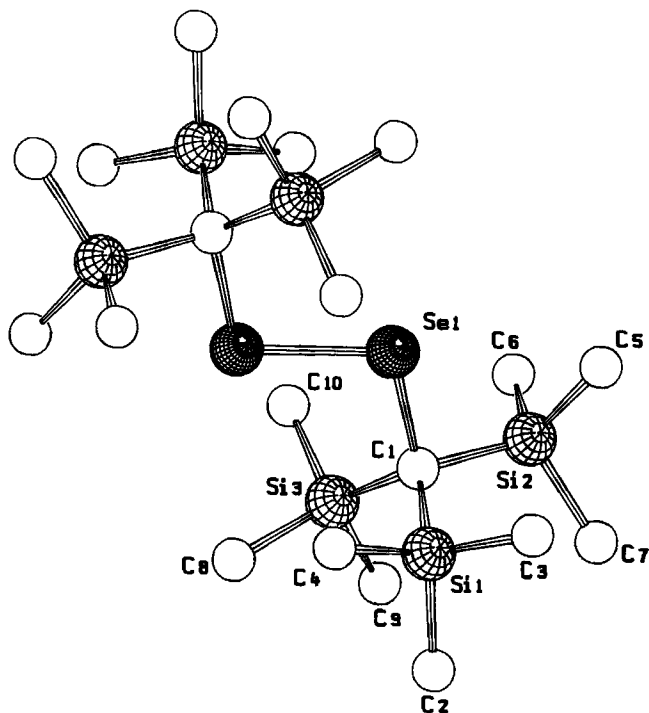
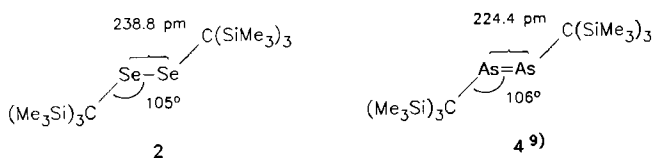


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall ( $C_2$ -Symmetrie; ohne H-Atome); ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Se1–Se1' 238.8(1), C1–Se1 200.4(4), C1–Se1–Se1' 105.4(2) (abgebildet ist das nicht fehlgeordnete Molekül, s. Exp. Teil)

Schema 1



Die Arsen-Atome der As=As-Bindung von **4** nähern sich auf 224.4 pm, aber der Se–Se-Abstand ist im *trans*-Diselenid **2**, verglichen mit Werten von gewöhnlichen Diseleniden  $R_2Se_2$  (wie **3**), um 4–5 pm aufgeweitet. Der Vergleich mit **4** legt nahe, daß ein kurzer („normaler“) Se–Se-Abstand bei **2** räumlich durchaus möglich wäre<sup>11,12</sup>. Die mit antiperiplanarer Konformation und Aufweitung verbundene Destabilisierung der Selen–Selen-Bindung von **2** erlaubt nun zu verstehen, warum diese Verbindung als bisher einziges Molekül mit Se–Se-Bindung durch Iod *quantitativ* zu Molekülen mit kovalenter Se–I-Bindung (wie **5**) gespalten wird<sup>13</sup>. Umgekehrt liefert die Reaktion von Iod[tris(trimethylsilyl)methyl]selenan **5** mit Selen im Dismutationsgleichgewicht neben molekularem Iod Ditrityltriselenid (**1**), nicht aber das energiereiche Diselenid **2**.



Die Destabilisierung der Se–Se-Bindung von **2** aufgrund einer sterisch erzwungenen antiperiplanaren Konformation läßt **2** als interessantes Iod-ähnliches, aber zugleich sperriges Edukt für Redoxreaktionen erscheinen.

## Experimenteller Teil

*Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]diselenid (2) und 3,3,5,5-Tetrakis(trimethylsilyl)-1,2,4-triselenolan (3)*: Eine Lösung von 3.5 g (5 mmol) **1** in 50 ml Dioxan wird mit 0.68 g (10.7 mmol) Kupfer-Pulver versetzt und 3 d bei 80–90°C gerührt. Nach Zugabe weiterer 0.35 g (5.5 mmol) Kupfer-Pulver und weiteren 4 d bei 80–90°C wird das Reaktionsgemisch zur Trockne eingedunstet und der Rückstand mit Petrolether (Siedebereich 40–60°C) behandelt. Kristallisation bei –25°C liefert weinrotes **2** (1.44 g, 46%). Zugleich entstandene gelbe Kristalle von **3** (ca. 0.15 g, <5%) werden mit Hilfe eines Spatels aussortiert.

**2**: Schmp. 203°C. – UV/Vis (Cyclopentan):  $\lambda(\lg \epsilon) = 235$  (**4**) nm, 469 (**2**). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.37$ . – <sup>13</sup>C-NMR (75.74 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 3.77$  (SiCH<sub>3</sub>), 15.07 (SeCSi<sub>3</sub>). – <sup>77</sup>Se-NMR (57.24 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 394$ . – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 622 (**3**) [M<sup>+</sup>], 311 (11) [M/2<sup>+</sup>], 223 (48) [M/2<sup>+</sup> – Me<sub>4</sub>Si], 201 (50) [M/2<sup>+</sup> – Me<sub>2</sub>Se], 85 (33) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Si<sup>+</sup>], 73 (100) [Me<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>].

C<sub>20</sub>H<sub>54</sub>Se<sub>2</sub>Si<sub>6</sub> (621.1) Ber. C 38.68 H 8.77 Gef. C 38.49 H 8.61

**3**: Schmp. 159°C. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.31$ . – <sup>13</sup>C-NMR (75.74 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 2.54$  (SiCH<sub>3</sub>), 46.11 (Se<sub>2</sub>CSi<sub>2</sub>). – <sup>77</sup>Se-NMR (57.24 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 686$  (CSeC), 704 (SeSe). – MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 544 (1) [M<sup>+</sup>], 403 (10) [M<sup>+</sup> – Me<sub>3</sub>SiSe], 318 (6) [M<sup>+</sup> – (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CSe], 238 (16) [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Se<sup>+</sup>], 223 (28) [(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CSe<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 165 (28) [Me<sub>3</sub>SiCSe<sup>+</sup>], 73 (100) [Me<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>].

C<sub>14</sub>H<sub>36</sub>Se<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> (553.7) Ber. C 30.37 H 6.56 Se 42.78  
Gef. C 30.29 H 6.51 Se 42.55

*Röntgenstrukturanalyse von 2*<sup>14</sup>: Triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2);  $Z = 2$ ;  $a = 914.8(1)$ ,  $b = 1264.6(1)$ ,  $c = 1548.2(1)$  pm;  $\alpha = 109.84(1)$ ,  $\beta = 90.00(1)$ ,  $\gamma = 91.62(1)^\circ$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.224$  g/cm<sup>3</sup>; Vierkreisdiffraktometer Siemens Stoe AED 2 (Graphit-Monochromator, Szintillationszähler, Mo-K $\alpha$ );  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan; 5552 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 4609 beobachtet mit  $I > 2\sigma(I)$ ; empirische Absorptionskorrektur im  $\psi$ -Scan; Strukturlösung mit Direkten Methoden; Verfeinerung mit voller Matrix (277 Variable);  $R = 0.047$ ,  $R_w = 0.047$ ,  $w = k/[\sigma^2(F_o) + g \cdot F_o^2]$  mit  $g = 0.0002$ . Die H-Atome an den nicht fehlgeordneten C-Atomen wurden an berechneten Positionen mit konstanten Parametern in die Verfeinerung einbezogen. Die fehlgeordneten Si- und C-Atome sowie die zugehörigen Besetzungsfaktoren sind in Tab. 1 aufgeführt.

**2** enthält zwei Moleküle in der Elementarzelle, deren Schwerpunkte jeweils auf Inversionszentren liegen. Es ergeben sich somit zwei voneinander unabhängige Molekülhälften. Nur eines der beiden Moleküle besitzt die in Tab. 1 gekennzeichnete Fehlordnung der Trimethylsilyl-Gruppen.

*Röntgenstrukturanalyse von 3*<sup>14</sup>: Monoklin,  $C2/c$  (Nr. 15);  $Z = 4$ ;  $a = 1747.7(2)$ ,  $b = 647.7(1)$ ,  $c = 2263.0(2)$  pm;  $\beta = 113.79(1)^\circ$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.506$  g/cm<sup>3</sup>; Diffraktometer, Meßroutine und Absorptionskorrektur wie bei **2**; 2000 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 1668 beobachtet mit  $I > 2\sigma(I)$ ; Strukturlösung und Verfeinerung

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope bzw. isotrope<sup>a)</sup> Temperaturparameter [ $\text{pm}^2$ ] von **2** und **3**

Atom	x	y	z	U(eq)/B
<b>2:</b> Se(1)	148(1)	4635(1)	9187(1)	51(1)
Si(1)	2556(2)	2877(1)	9075(1)	49(1)
Si(2)	-70(2)	2492(1)	7620(1)	53(1)
Si(3)	-689(2)	2311(1)	9579(1)	54(1)
C(1)	509(5)	2994(4)	8889(3)	37(2)
C(2)	3023(7)	1429(5)	9012(4)	77(3)
C(3)	3684(7)	3200(7)	8188(5)	92(4)
C(4)	3259(6)	3869(5)	10195(4)	65(3)
C(5)	526(7)	3486(5)	7018(4)	70(3)
C(6)	-2114(7)	2357(7)	7489(4)	86(3)
C(7)	744(9)	1104(5)	6974(4)	81(3)
C(8)	118(7)	2488(5)	10728(4)	74(3)
C(9)	-887(8)	750(5)	8969(4)	82(3)
C(10)	-2561(6)	2882(6)	9785(4)	74(3)
Se(2)	4755(1)	4126(1)	5117(1)	55(1)
Si(4A)	7256(2)	2732(1)	3906(1)	45(1)
Si(4B)	7026(12)	3217(9)	3410(7)	85(3)
Si(5A)	4089(2)	1716(1)	4077(1)	49(1)
Si(5B)	5329(13)	1665(10)	4314(7)	87(3)
Si(6A)	4496(2)	3292(1)	2885(1)	52(1)
Si(6B)	3634(15)	2791(12)	3072(9)	105(4)
C(11)	5196(5)	2935(3)	3917(3)	38(2)
C(12)	7850(7)	1811(5)	2734(4)	73(3)
C(13)	8384(7)	4073(6)	4212(5)	83(3)
C(14A)	7823(10)	2078(9)	4785(6)	88(5)
C(14B)	6635(39)	4973(33)	2587(25)	66(10)
C(15)	4797(9)	309(5)	3302(4)	81(3)
C(16)	4156(10)	1705(6)	5286(5)	106(4)
C(17A)	2078(9)	1784(10)	3889(8)	105(6)
C(17B)	7289(41)	1572(32)	4794(25)	69(10)
C(18)	4231(8)	1927(5)	1850(4)	80(3)
C(19A)	5788(12)	4197(7)	2504(5)	78(4)
C(19B)	1915(47)	1979(35)	3467(26)	77(12)
C(20)	2734(8)	4054(6)	3092(5)	95(4)
<b>3:</b> Se(1)	0	560(1)	2500	46(1)
Se(2)	-373(1)	5012(1)	2826(1)	51(1)
Si(1)	-935(1)	1476(2)	3406(1)	47(1)
Si(2)	1047(1)	2454(3)	3906(1)	49(1)
C(1)	-16(3)	2359(7)	3207(2)	40(2)
C(2)	1845(4)	4009(12)	3765(3)	74(3)
C(3)	920(4)	3618(11)	4609(3)	64(3)
C(4)	1476(5)	-109(11)	4124(4)	77(4)
C(5)	-605(4)	-694(10)	3962(3)	73(3)
C(6)	-1284(4)	3487(10)	3807(3)	70(3)
C(7)	-1851(4)	694(11)	2676(3)	69(3)

<sup>a)</sup> Äquivalente isotrope  $U$  definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors. Die mit A und B bezeichneten Atome in **2** sind fehlgeordnet. A: Besetzungsfaktor 0,8; B: Besetzungsfaktor 0,2 (nur isotrop verfeinert)

wie bei **2** (96 Variable);  $R = 0,041$ ,  $R_w = 0,039$ ,  $w$  wie bei **2**. Die H-Atome wurden an berechneten Positionen mit konstanten Parametern in die Verfeinerung einbezogen.

CAS-Registry-Nummern

1: 103483-29-0 / 2: 116302-65-9 / 3: 128779-99-7 / 5: 116302-66-0

- Eigenschaften von Chalkogen—Chalkogen-Bindungen, XIV. — XIII. Mitteilung: W.-W. du Mont, A. Martens, S. Pohl, W. Saak, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4587.
- H. Kessler, W. Rundel, *Chem. Ber.* **101** (1968) 3350.
- W.-W. du Mont, L. Lange, H. H. Karsch, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **121** (1988) 11.
- Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)peroxid ist instabil; 1,2-Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)ethan liegt in anticlinarer Konformation ( $C_2$ ) vor, Torsionswinkel  $119,9^\circ$ ,  $\Delta G^\ddagger = 13 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ : W. Winter, T. Butters, A. Riecker, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 855, und Lit.<sup>4)</sup>; M. A. Cremonini, L. Lunazzi, G. Placucci, R. Okazaki, G. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 2915.
- EHMO-Rechnungen zu den Konformationen von  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$ : G. Tschmutowa, H. Bock, *Z. Naturforsch., Teil B*, **31** (1976) 1616.
- F. Sladky, B. Bildstein, C. Rieker, H. Betz, H. Hübner, A. Gieren, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1800.
- Strukturen gewöhnlicher Diselenide: I. Hargittai, B. Rozsondai, in: *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Bd. 1 (S. Patai, Z. Rappoport, Eds.), Kap. 3, S. 63ff., Wiley, Chichester—New York—Brisbane—Toronto—Singapore 1986.
- A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 383.
- Planare C—Se—Se—C- und C—Se—Se—C-Einheiten unter dem Einfluß chelatisierender Thio- oder Selenoacyl-Gruppen: S. Esperás, S. Husebye, A. Rolandsen, *Acta Chim. Scand., Ser. A*, **29** (1975) 608; R. O. Gould, C. L. Jones, W. J. Savage, T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 908; W. Dietzsch, J. Sieler, W. Meiler, W. Robien, *Phosphorus Sulfur* **38** (1988) 293.
- Der P=P-Abstand in  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{P}_2$  beträgt 201 pm, der Winkel C—P—P  $108-109^\circ$ : A. H. Cowley, J. E. Kilduff, N. C. Norman, M. Pakulski, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4845.
- In  $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{Te}_2$  ist die Te—Te-Bindung ebenfalls bemerkenswert aufgeweitet (278,3 pm): F. Sladky, unveröffentlichte Ergebnisse.
- W.-W. du Mont, I. Wagner, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2109. Entsprechend liefert **2** mit  $\text{Br}_2$  ( $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSeBr}$  (**6**), mit  $\text{SOCl}_2$  ( $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CSeCl}$  (**7**)) in 95–98proz. Ausbeute. Reines **6** und **7** wurden durch MS- und  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Daten sowie C,H,Se-Analysen charakterisiert: I. Wagner, *Dissertation*, Univ. Oldenburg, 1990.
- Programme: G. M. Sheldrick, *SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge, England (1976); *SHELXS-86*, Göttingen (1986). — Zeichnungen: E. Keller, *SCHAKAL-86*, Freiburg (1986). — Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54877, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[193/90]