

Eigenschaften von Chalkogen – Chalkogen-Bindungen, XV¹⁾**Lithium-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylselenid); Erzeugung, Struktur und Reaktionen unter Knüpfung von Se – P-, Se – C-, Se – Si-, Se – Sn- und Se – Au-Bindungen**Wolf-Walther du Mont^{*)}*, Silvia Kubiniok, Lutz Lange, Siegfried Pohl, Wolfgang Saak und Irlle WagnerFachbereich Chemie der Universität Oldenburg,
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, W-2900 Oldenburg

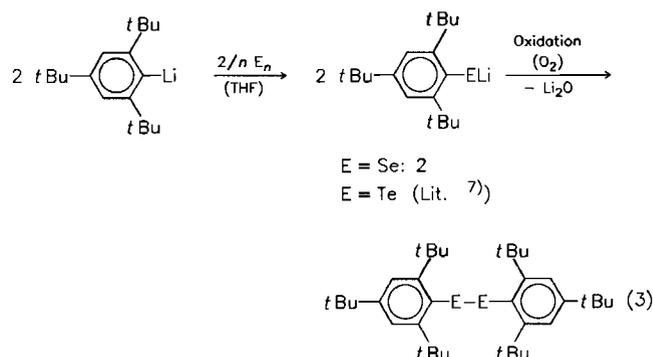
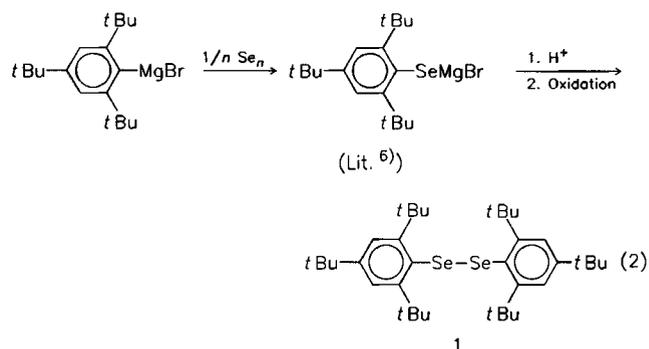
Eingegangen am 16. Juli 1990

Key Words: Chalcogen – chalcogen bonds / Selenium / Selenide, (2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-**Properties of Chalcogen – Chalcogen Bonds, XV¹⁾. – Lithium 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylselenide: Synthesis, Structure, and Reactions with Formation of Se – P, Se – C, Se – Si, Se – Sn, and Se – Au Bonds**

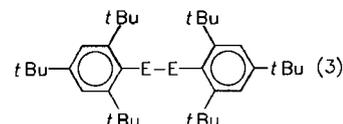
Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diselenide (**1**) is reduced by lithium triethylhydridoborate to give lithium 2,4,6-tri-*tert*-butylphenylselenide (**2**) in high yield. **2** crystallizes with three molecules of tetrahydrofuran coordinated to lithium [$[2(\text{THF})_3] \equiv \mathbf{2a}$, space group $P\bar{1}$, $Z = 4$]. The monomeric compound **2a** contains four-coordinate lithium bonded to two-coordinate sele-

mium. **2** (LiSeR) reacts with the nonmetal and metal halides $t\text{Bu}_2\text{P}\text{Cl}$, CH_2Cl_2 , Me_3SiCl , Me_3SnCl , and Ph_3PAuCl to give $t\text{Bu}_2\text{PSeR}$ (**3**), RSeCH_2Cl (**4**), $(\text{RSe})_2\text{CH}_2$ (**5**), Me_3SiSeR (**6**), Me_3SnSeR (**7**), and the novel gold(I) selenophenolate derivative Ph_3PAuSeR (**8**) ($\text{R} = 2,4,6\text{-tri-}t\text{-butylphenyl}$).

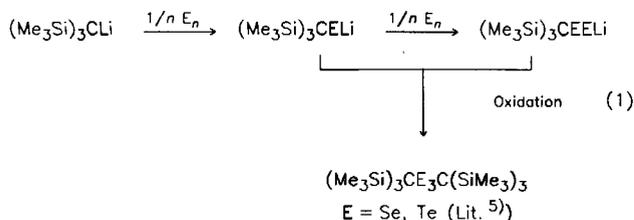
Sterisch anspruchsvolle Thiolate haben sich in den letzten Jahren als wertvolle weiche Liganden für Metalle mit niedrigen Koordinationszahlen erwiesen^{2,3)}. Über die Chemie sterisch stark überladener Selenolate und Tellurolate ist hingegen bislang nur sehr wenig bekannt⁴⁾. Sladky und Mitarbeiter berichteten über die Selenierung und Tellurierung von Tris(trimethylsilyl)methylithium zu Produkten der Mono- und Dichalkogenierung⁵⁾. 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylselenomagnesiumbromid wurde von Rundel als Zwischenprodukt bei der Darstellung von Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diselenid erwähnt⁶⁾. Wir fanden, daß die Reaktion von Tri-*tert*-butylphenyllithium mit Tellur selektiv zur Monoinserterung von Tellur in die C–Li-Bindung führt⁷⁾; die Selenierung verläuft entsprechend. In beiden Fällen enthalten die farbigen Reaktionslösungen aber offenbar auch noch Chalkogen-reichere Spezies, was für Folgereaktionen von Nachteil sein kann⁷⁾. Einen eleganten Weg zu reinen Lithiumchalkogenolaten LiER stellt die Reduktion von Di-



E = Se: **2**
E = Te (Lit. ⁷⁾)



E = Se: **1**
E = Te (Lit. ⁷⁾)



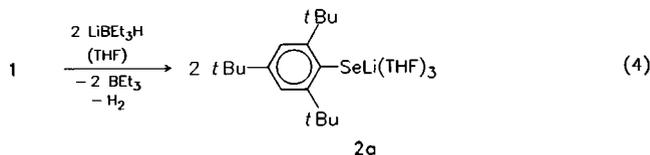
^{*)} Neue Adresse: Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Hagenring 30, W-3300 Braunschweig.

chalkogeniden REER (E = S, Se, Te) mit Lithium-triethylhydridborat („Superhydride“ der Fa. Aldrich) dar^{8,9}. Im folgenden berichten wir über Erzeugung von Lithium-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenylselenid) (**2**) durch Superhydrid-Reduktion des Diselenids **1** sowie über Struktur und chemische Eigenschaften von **2**.

Synthesen

Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)diselenid (**1**) wurde durch Selenierung von Tri-*tert*-butylphenyllithium und anschließende Oxidation mit Sauerstoff hergestellt. **1** läßt sich durch Lithium-triethylhydridborat in Tetrahydrofuran titrationsartig reduzieren^{8,9}. Mit den so erhaltenen farblosen THF-Lösungen von **2** sind Substitutionsreaktionen durchführbar. Abkühlen der THF-Lösung von **2** liefert farblose Kristalle des Selenolates [2(THF)₃] ≡ **2a**. Kristalle von **2a** verlieren im Vakuum leicht THF und zerfallen. Reines **2a** ist zudem äußerst empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit; es wurde unter Stickstoff in Markröhrchen übergeführt und röntgenstrukturanalytisch untersucht. **2a** kristallisiert in der selben Raumgruppe *P* $\bar{1}$ wie die entsprechende Schwefel-Verbindung [2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂SLi(THF)₃] mit 4 Molekülen in der Elementarzelle³. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei etwas unterschiedliche Moleküle, die sich im wesentlichen in der Orientierung der drei an das Lithium-Ion koordinierten THF-Moleküle unterscheiden. Dementsprechend liegt das Lithium-Ion in der Koordinationszahl 4 vor; es ist an das zweibindige Chalkogen-Atom gebunden. **2a** ist die erste Molekülverbindung, an der ein Selen-Lithium-Abstand *genau* bestimmt werden konnte (Abb. 1, Tab. 1). Der Li-Se-Kontakt ist etwas kürzer als in [(C₃H₅)₂Lu(μ-SeC₆H₅)₂Li₂(THF)₂], das ein verbrückendes Selen-Atom der Koordinationszahl 3 enthält¹⁰. Das monomere **2a** reflektiert den großen Raumbedarf des „Supermesitylseleno“-Substituenten^{3,12}. Die Orientierung

des Li-Se-Kontaktes in **2a** relativ zur aromatischen Ringebene ist ganz ähnlich wie die der Se-I-Bindung in [2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂SeI]¹². Die Wechselwirkung zwischen dem besetzten p-Orbital am Selen-Atom und dem aromatischen π-System ist also minimal¹³.



Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] mit Standardfehlern in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstellen

Molekül I			
Bindungslängen		Bindungswinkel	
Li1-Se1	257.3(20)	Li1-Se1-C1	102.6(4)
Se1-C1	193.8(6)	O1-Li1-Se1	114.7(7)
O1-Li1	196.4(20)	O2-Li1-Se1	123.6(9)
O2-Li1	201.7(18)	O3-Li1-Se1	105.4(9)
O3-Li1	196.1(16)		
Molekül II			
Bindungslängen		Bindungswinkel	
Li2-Se2	257.2(20)	Li2-Se2-C19	103.5(4)
Se2-C19	194.1(6)	O2-Li2-Se2	117.0(7)
O4-Li2	195.6(21)	O5-Li2-Se2	115.4(9)
O5-Li2	195.4(17)	O6-Li2-Se2	113.7(9)
O6-Li2	198.1(16)		

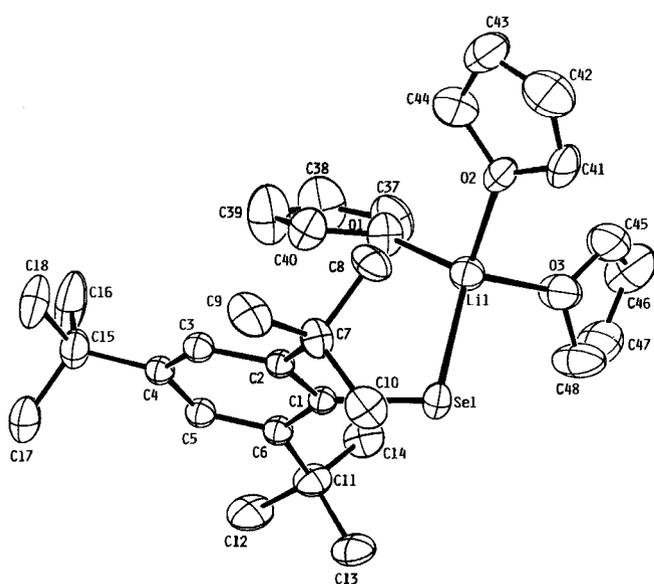
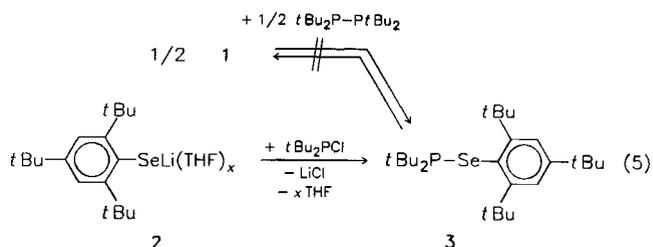


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** (Molekül I); die Atome sind mit 25% ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeichnet

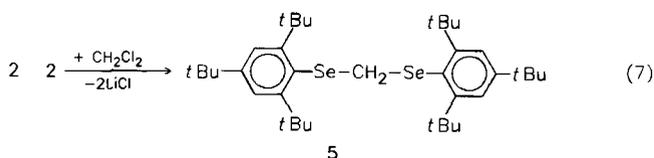
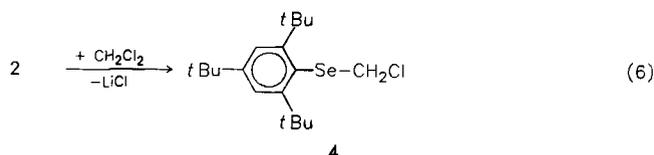
Reaktionen von 2

Mit Di-*tert*-butylchlorphosphan: Diphosphane geben mit organischen Diseleniden und Ditelluriden Dismutationsreaktionen zu Seleno- und Tellurophosphanen^{14,15}. Zwischen Tetra-*tert*-butyldiphosphan und dem Diselenid **1** sowie dem entsprechenden Ditellurid findet keine Umsetzung unter milden Bedingungen statt; die Reaktion ist offenbar aus räumlichen Gründen gehemmt. Umsetzung von **2** mit Di-*tert*-butylchlorphosphan liefert hingegen unter Abspaltung von Lithiumchlorid glatt das Selenophosphan **3**. Kristallisation aus Pentan liefert reines **3** in 60proz. Ausbeute als farblose Kristalle, die in Ethern und Kohlenwasserstoffen gut löslich sind. An Luft tritt Zersetzung ein.

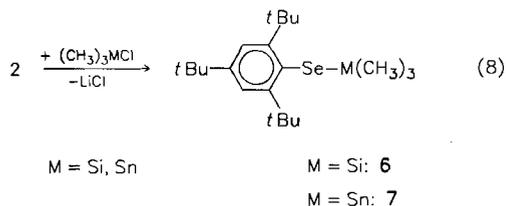


Mit Dichlormethan: Versetzt man eine frisch bereitete Lösung von **2** in THF mit einer überschüssigen Menge Dichlormethan, so entsteht in hoher Ausbeute Chlor(2,4,6-tri-

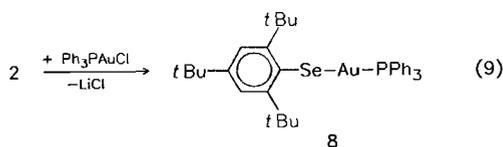
tert-butylphenylseleno)methan (**4**), das als farblose Kristalle aus Petrolether rein erhalten wird. Mit genau der berechneten Menge Dichlormethan läßt sich aus **2** das Selenoacetal **5** gewinnen. **4** und **5** sind gut löslich in Ether und Kohlenwasserstoffen.



Mit Chlortrimethylsilan und -stannan: Gibt man Chlortrimethylsilan oder eine Lösung von Chlortrimethylstannan in THF zu einer äquivalenten Menge an frisch bereitetem **2**, so bilden sich in hoher Rohausbeute Trimethyl(2,4,6-*tert*-butylphenylseleno)silan (**6**) oder -stannan (**7**). **6** wird als extrem empfindliches gelbliches Öl isoliert. Fällung von **7** aus Pentan liefert ein blaßgelbes Öl, das innerhalb einiger Tage erstarrt.



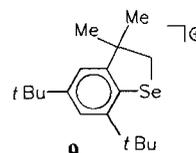
Mit Chloro(triphenylphosphan)gold(I): Zu einer frisch bereiteten Lösung von **2** in THF gibt man bei -20°C die äquivalente Menge an Chloro(triphenylphosphan)gold(I) in THF. Aufarbeitung liefert Triphenylphosphan(2,4,6-*tert*-butylphenylseleno)gold(I) (**8**) als farblosen Feststoff, der sich recht gut in THF, Chloroform und Toluol, jedoch nur geringfügig in Petrolether löst. Die Verbindung ist monomer in CHCl_3 , sie verdampft unter MS-Bedingungen nicht unzersetzt.



Spektroskopische Untersuchungen

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2**–**8** erscheinen die Signale der H-Atome der *ortho-tert*-Butyl-Gruppen (18 H) gegenüber denen der *para-tert*-Butyl-Gruppen (9 H) um 0.1–0.9 ppm zu tiefem Feld verschoben. Besonders auffällig ist diese Tieffeldverschiebung bei der Gold-Verbindung **8**. Die Unterschiede der ^{13}C -Resonanzen der 2,4,6-Tri-*tert*-bu-

tylphenylseleno-Gruppen aller untersuchten Verbindungen sind relativ gering. Das C-Atom-Signal der CH_2 -Gruppen von **5** erscheint bei $\delta = 35.2$, nahe neben dem von *p*- CC_3 , das Signal der CH_2Cl -Gruppe von **4** tritt bei $\delta = 43.4$ auf. ^{77}Se , ^{31}P -Kopplungen in den $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren von **3** ($^1J = +/ - 222.3$ Hz) und **8** ($^2J = +/ - 41$ Hz) sind mit zweibändigem Selen in beiden Verbindungen im Einklang. In den Massenspektren von **3**–**7** erscheinen die Peaks der Molekülonen mit korrekten Isotopenmustern. Charakteristisches Fragment ist das offenbar cyclische Ion **9** ($m/z = 324$ [$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Se}^+$]).



Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte wurden entsprechend behandelt. Der verwendete Petrolether hatte einen Siedebereich von 40 bis 60°C . – IR: Perkin-Elmer 1430. – NMR: Bruker WP 80 und AM 300; $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz/300 MHz): Standard Benzol (int.) umgerechnet auf TMS; $^{13}\text{C-NMR}$ (20.1 MHz/75.47 MHz), $^{31}\text{P-NMR}$ (32.91 MHz) und $^{77}\text{Se-NMR}$ (57.24 MHz): Standard TMS, 85proz. H_3PO_4 bzw. Me_2Se (ext.). – MS: Varian MAT 212. – Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium Malissa/Reuter, Engelskirchen, durchgeführt.

Bis(2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl)diselenid (**1**): Zu einer Lösung von 10 g (30.8 mmol) 1-Brom-2,4,6-*tri-tert*-butylbenzol im Gemisch von 15 ml THF und 60 ml Petrolether tropft man bei -78°C innerhalb von 20 min 22 ml (35.2 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (Metallgesellschaft). Man rührt bei -78°C , bis dünnschichtchromatographisch kein 1-Brom-2,4,6-*tri-tert*-butylbenzol mehr nachzuweisen ist (ca. 2.5 h). Man hebert dann die Lösung mit einem U-Rohr ab und wäscht den Rückstand zweimal mit je 30 ml Petrolether. Anschließend wird das feste Tri-*tert*-butylphenyllithium auf -70°C gekühlt, in etwa 60 ml Toluol aufgenommen, gelöst und portionsweise mit insgesamt 2.4 g (30.8 mmol) Selen-Pulver versetzt. Man läßt das Gemisch auf Raumtemperatur kommen. Dabei geht Selen vollständig in Lösung. In die farblose Lösung leitet man ca. 2.5 l Sauerstoff. Das Gemisch erwärmt sich etwas und wird orangerot. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, den orangeroten Rückstand extrahiert man in einer Soxhlet-Apparatur mit Pentan. Kristallisation aus Pentan liefert 6.4 g (64%) **1** als orangefelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 242°C (Lit.⁶ 247–248 $^\circ\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.35$ (18 H), 1.45 (36 H), 7.4 (4 H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 31.3$ [*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 33.4 [*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 35.0 [*p*- $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 39.3 [*o*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 122.6 (C-*m*), 150.5 (C-*p*), 156.5 (C-*o*). – $^{77}\text{Se-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = +516$. – MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 650 (6) [M^+], 324 (5) [$\text{M}^+ / 2 - 1$], 309 (3) [$324 - \text{CH}_3$], 269 (1) [$\text{M}^+ / 2 - \text{C}_4\text{H}_8$], 255 (2) [$269 - \text{CH}_2$], 244 (5) [$\text{C}_{18}\text{H}_{28}^+$], 229 (22) [$\text{C}_{18}\text{H}_{28}^+ - \text{CH}_3$], 213 (16) [$\text{tBuC}_6\text{H}_4\text{Se}^+$], 187 (2) [$\text{C}_{18}\text{H}_{28}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$], 131 (2) [$187 - \text{C}_4\text{H}_8$], 91 (2) [C_7H_7^+], 57 (100) [C_4H_5^+].

$\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{Se}_2$ (648.8) Ber. C 66.64 H 9.01 Se 24.34
Gef. C 66.72 H 9.03 Se 24.25
Molmasse 650 (MS)

Lithium-(2,4,6-*tri-tert*-butylphenylselenid)-tris(tetrahydrofuran) (**2a**): Zu einer Lösung von 2.0 g (3.1 mmol) **1** in 10 ml THF tropft

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Temperaturparameter [pm] von **2a**

Atom	x	y	z	U(eq)
Se(1)	2320(1)	8475(1)	3565(1)	67(1)
Se(2)	3617(1)	3405(1)	3499(1)	66(1)
Li(1)	1751(15)	9772(10)	3430(10)	76(5) ^{a)}
Li(2)	4016(15)	4724(10)	3354(10)	78(5) ^{a)}
O(1)	2101(7)	9736(5)	2362(4)	86(4)
O(2)	52(6)	10259(4)	3627(5)	89(4)
O(3)	2662(9)	10677(6)	4321(5)	112(5)
O(4)	3527(8)	4697(6)	2312(5)	117(5)
O(5)	5702(6)	5144(4)	3583(5)	82(4)
O(6)	3167(9)	5701(5)	4177(4)	93(4)
C(1)	2257(7)	7631(5)	2434(4)	48(2) ^{a)}
C(2)	1108(7)	7238(5)	2074(5)	47(2) ^{a)}
C(3)	1035(8)	6785(5)	1211(5)	54(2) ^{a)}
C(4)	2040(8)	6664(5)	715(5)	51(2) ^{a)}
C(5)	3144(8)	6952(5)	1087(5)	57(2) ^{a)}
C(6)	3313(8)	7414(5)	1928(5)	56(2) ^{a)}
C(7)	-74(9)	7264(6)	2543(6)	63(5)
C(8)	-694(8)	8115(5)	2858(6)	77(5)
C(9)	-1053(8)	6634(6)	2002(6)	85(6)
C(10)	196(9)	7050(6)	3246(6)	86(6)
C(11)	4657(9)	7684(7)	2261(6)	80(6)
C(12)	5586(9)	7221(7)	1586(7)	112(7)
C(13)	4958(9)	7408(6)	2930(6)	98(6)
C(14)	4907(9)	8591(6)	2568(6)	93(6)
C(15)	1910(11)	6207(7)	-220(6)	76(6)
C(16)	2269(13)	6747(7)	-587(6)	158(9)
C(17)	2672(12)	5432(7)	-558(6)	118(7)
C(18)	614(11)	5890(7)	-537(6)	114(7)
C(19)	3225(7)	2589(4)	2386(4)	47(2) ^{a)}
C(20)	4178(7)	2183(5)	1821(4)	45(2) ^{a)}
C(21)	3859(7)	1761(5)	988(5)	50(2) ^{a)}
C(22)	2672(8)	1684(5)	686(5)	49(2) ^{a)}
C(23)	1756(8)	2007(5)	1253(5)	61(3) ^{a)}
C(24)	1963(8)	2444(5)	2099(5)	50(2) ^{a)}
C(25)	5539(7)	2173(6)	2062(5)	53(5)
C(26)	6276(8)	1560(5)	1223(6)	76(5)
C(27)	6157(8)	3002(5)	2349(6)	73(5)
C(28)	5636(8)	1850(6)	2707(6)	86(6)
C(29)	835(9)	2704(7)	2656(7)	79(6)
C(30)	958(9)	2464(7)	3338(6)	104(7)
C(31)	639(10)	3626(7)	2986(7)	117(7)
C(32)	-354(9)	2287(8)	2175(7)	130(8)
C(33)	2321(11)	1242(7)	-244(6)	76(6)
C(34)	1704(12)	1834(7)	-490(6)	126(7)
C(35)	3452(11)	928(7)	-776(6)	114(7)
C(36)	1521(11)	491(7)	-421(6)	109(7)
C(37)	2856(14)	10291(8)	2235(10)	131(10)
C(38)	2989(15)	9994(9)	1391(10)	155(10)
C(39)	2413(15)	9211(9)	997(8)	161(11)
C(40)	1765(10)	9077(7)	1604(7)	96(7)
C(41)	-631(15)	10467(9)	4320(7)	136(9)
C(42)	-1920(14)	10465(10)	4086(10)	151(11)
C(43)	-1919(15)	10480(10)	3324(9)	156(11)
C(44)	-693(13)	10297(7)	3026(8)	108(8)
C(45)	2476(14)	11504(11)	4646(9)	133(10)
C(46)	3644(20)	11937(9)	4836(10)	169(12)
C(47)	4513(14)	11254(13)	4701(10)	152(11)
C(48)	3823(16)	10598(9)	4647(10)	146(10)
C(49)	3554(15)	4027(8)	1543(10)	157(10)
C(50)	3237(18)	4271(11)	950(8)	191(13)
C(51)	2603(21)	5012(12)	1429(13)	252(18)
C(52)	2996(18)	5297(9)	2199(10)	168(12)
C(53)	6418(13)	5161(8)	4253(7)	105(8)
C(54)	7656(13)	5345(10)	4136(9)	139(10)
C(55)	7647(16)	5405(11)	3396(12)	208(15)
C(56)	6476(15)	5326(8)	3085(8)	118(8)
C(57)	3670(14)	6499(9)	4581(9)	134(10)
C(58)	2759(18)	7060(10)	5002(10)	168(13)
C(59)	1824(18)	6597(12)	5061(11)	227(16)
C(60)	1944(14)	5753(8)	4384(8)	119(9)

^{a)} Atome isotrop verfeinert.

man mit Hilfe einer Spritze 3.1 ml (3.1 mmol) einer 1 M Lösung von LiEt₃H in THF („Superhydride“, Fa. Aldrich). Die so erhaltene farblose Lösung [Ausbeute an **2**: quantitativ (¹H-NMR)] kann für weitere Umsetzungen mit **2** verwendet werden. Bewahrt man die Lösung bei -18°C auf, so erhält man farblose prismenförmige Kristalle von **2a**, die nach dem Ergebnis der Strukturanalyse drei Äquivalente THF am Lithium-Ion koordiniert enthalten. Die farblosen Kristalle sind äußerst empfindlich, sie verlieren leicht THF (unter vermindertem Druck und sogar im Stickstoff-Strom); korrekte C,H-Analysendaten wurden nicht erhalten. — ¹H-NMR (C₆D₆, THF): δ = 1.28 (s, überlagert durch ein Multiplettsignal von THF, 9H), 2.05 (s, 18H), 7.5 (s, 2H). — ⁷⁷Se-NMR (C₆D₆/THF): δ = +128.5.

2: C₁₈H₂₉LiSe (331.3) Ber. C 65.25 H 8.83 Se 23.83 Li 2.09
2a: C₃₀H₅₃LiO₃Se (547.7) Ber. C 65.79 H 9.76 Se 14.42 Li 1.23
 Gef. C 61.76 H 9.36 Se 22.75 Li 2.13

Röntgenstrukturanalyse von 2a¹⁶⁾: Farbloser Kristall (0.3 × 0.2 × 0.1 mm); Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 1089.0(1)$, $b = 1824.5(1)$, $c = 1829.7(1)$ pm; $\alpha = 116.92(1)$, $\beta = 90.98(1)$, $\gamma = 90.08(1)^\circ$; $V = 3240.82 \times 10^6$ pm³; $Z = 4$; Vierkreisdiffraktometer Siemens-Stoe AED 2; Graphitmonochromator; Mo-K α -Strahlung; ω -Scan; 10757 gemessene, 7860 unabhängige Reflexe im Bereich von $2\theta = 3.7\text{--}48^\circ$, davon 3461 beobachtet [$I > 1.5\sigma(I)$]; Zahl der Variablen: 561; empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan); maximale bzw. minimale Transmission 0.744 und 0.600. — Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Verfahren gelöst. Verfeinerung (mit Ausnahme der aromatischen C-Atome) anisotrop; die Positionen der H-Atome wurden berechnet und mit konstantem U-Wert bei der Verfeinerung berücksichtigt. — $R = 0.069$; $R_w = 0.051$, $w^{-1} = \sigma(F_o)^2 + 0.0002 F_o^2$; Programm: SHELX-76, SHELXS-86¹⁷⁾. — Einige terminale C-Atome der *tert*-Butyl-Gruppen sowie eine Reihe von C-Atomen der THF-Liganden besitzen sehr große Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren (C9, C12, C16–C18, C32, C39, C43, C46, C48, C49, C54, C55). Diese Werte weisen auf eine dynamische oder statische Fehlordnung mit statischer Verteilung hin und sind bei den oben genannten Gruppen bzw. Molekülen nicht ungewöhnlich. Eine Verfeinerung unterschiedlicher Positionen war nicht möglich.

Di-tert-butyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)phosphan (3): Zu 12.3 mmol **2** [hergestellt aus 4.0 g (6.15 mmol) **1** mit 12.3 ml (12.3 mmol) einer 1 M Lösung von LiEt₃H in THF, und unter vermindertem Druck von allen flüchtigen Bestandteilen befreit] werden 30 ml THF und dann langsam eine Lösung von 2.2 g (12.3 mmol) Di-tert-butylchlorphosphan in 10 ml THF gegeben. Nach 3 h entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und behandelt den Rückstand zweimal mit je 15 ml Pentan. Nach Einengen der vereinigten Pentan-Phasen auf 10 ml läßt man das Produkt kristallisieren. Umkristallisation aus Pentan liefert bei ca. -15°C 4.0 g (65%) **3** als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 76°C. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.18 [d, ³J(³¹P,H) = +/-11 Hz, 18H], 1.35 (s, 9H), 1.84 (s, 18H), 7.4 (s, 2H). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 106.1 [¹J(⁷⁷Se,³¹P) = +/-222.3 Hz]. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 470 (25) [M⁺], 413 (4) [M⁺ - C₄H₉], 357 (68) [M⁺ - C₄H₉ - C₄H₈], 324 (70) [C₁₈H₂₈Se⁺], 301 (38) [M⁺ - C₄H₉ - 2 C₄H₈], 229 (50) [C₁₈H₂₉⁺ - CH₄], 57 (100) [C₄H₉⁺].

C₂₇H₄₇PSe (469.6) Ber. C 66.50 H 10.09 P 6.59
 Gef. C 66.27 H 9.93 P 6.41
 Molmasse 470 (MS)

Chlor(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)methan (4): Zu einer Lösung von 1.1 g (1.7 mmol) **1** in 50 ml THF tropft man unter Rühren 3.4 ml (3.4 mmol) einer 1 M LiEt₃H-Lösung in THF. Nach vollständiger Entfärbung werden 0.4 g (4.7 mmol) Dichlormethan zu

der Reaktionslösung gegeben. Nach 48stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird die farblose Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt, der weiße Rückstand in Petrolether aufgenommen und das ausgefallene Salz über eine mit 5.0 g Kieselgel gefüllte Säule abfiltriert. Durch Abkühlen auf -15°C erhält man 1.1 g (84%) **4** als farblose Kristalle vom Schmp. 124°C . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.26$ (9H), 1.62 (18H), 4.0 (2H), 7.55 (2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 31.4, 33.1, 39.3, 43.4, 123.1, 126.6, 151.0, 155.9$. — MS (EI, 70 eV, 85°C): m/z (%) = 374 (8) [M^+], 324 (3) [$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{Se}^+$], 309 (5) [$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{Se}^+ - \text{CH}_4$], 269 (2) [$\text{tBu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Se}^+$], 229 (7) [$\text{C}_{18}\text{H}_{29} - \text{CH}_4$], 213 (22) [$\text{tBuC}_6\text{H}_4\text{Se}^+$], 91 (4) [C_7H_7^+], 57 (100) [C_4H_5^+].

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{ClSe}$ (373.9) Ber. C 61.04 H 8.36
Gef. C 61.15 H 8.42
Molmasse 374 (MS)

Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)methan (**5**): Zu 1.05 g (1.61 mmol) **1** in 40 ml THF werden tropfenweise 3.24 ml (3.24 mmol) einer 1 M Lösung von LiBEt_3H in THF gegeben. Zur nun farblosen Lösung (von **2**) gibt man 0.14 g (1.65 mmol) Dichlormethan. Nach 12 h bei 40°C wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Petrolether aufgenommen. Lithiumchlorid wird durch Filtration an einer Kieselgelsäule abgetrennt (5 g Kieselgel 60); Kristallisation bei -15°C liefert 0.68 g (65%) **5** als farblose Kristalle, Schmp. 210°C . — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.25$ (18H), 1.67 (36H), 3.48 (2H), 7.51 (4H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 31.4, 33.1, 35.1, 35.3, 39.4, 122.9, 150.4, 155.7$. — MS (EI, 70 eV, 135°C): m/z (%) = 664 (2) [M^+], 650 (1) [$\text{M}^+ - \text{CH}_2$], 339 (2) [$\text{tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SeCH}_2^+$], 324 (1) [$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{Se}^+$], 309 (2) [$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{Se}^+$], 283 (13) [$\text{tBu}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SeCH}_2^+$], 227 (31) [$\text{tBuC}_6\text{H}_4\text{SeCH}_2^+$], 171 (8) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{SeCH}_2^+ = \text{C}_7\text{H}_7\text{Se}^+$], 57 (100) [C_4H_5^+].

$\text{C}_{39}\text{H}_{60}\text{Se}_2$ (662.8) Ber. C 67.04 H 9.12
Gef. C 66.94 H 8.98
Molmasse 664 (MS)

Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)silan (**6**): Zur Lösung von 0.65 g (1.00 mmol) **1** in 10 ml THF wird bis zur Entfärbung eine 1 M Lösung von LiBEt_3H in THF getropft [2.0–2.5 ml (2.0–2.5 mmol)]. 10 min danach werden 0.30 g (2.76 mmol) Chlortrimethylsilan in 5 ml THF zugetropft. Nach 15stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Pentan aufgenommen, vom LiCl-Rückstand abfiltriert und die klare Pentan-Lösung bei 1 mbar zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand enthält 0.75 g (94%) **6**, ein blaßgelbes Öl. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.07$ (9H), 1.28 (9H), 1.71 (18H), 7.44 (2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.71, 31.54, 33.12, 34.87, 39.11, 122.03, 123.01, 148.48, 155.29$. — $^{77}\text{Se-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = +39$. — MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 398 (32) [M^+], 383 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 73 (100) [Me_3Si^+], 57 (übersteuert) [C_4H_5^+].

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{SiSe}$ (397.6) Ber. C 63.44 H 9.64 Se 19.86
Gef. C 63.39 H 9.13 Se 18.70
Molmasse 398 (MS)

Trimethyl(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)stannan (**7**): Zu 3.20 g (4.90 mmol) **1** in THF werden tropfenweise bis zur Entfärbung 10 ml (10 mmol) einer 1 M Lösung von LiBEt_3H in THF gegeben. Dazu tropft man eine Lösung von 1.95 g (9.80 mmol) Chlortrimethylstannan in THF. Nach 12stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird wie bei **6** aufgearbeitet. Versuche zur Kristallisation aus Pentan ergaben zunächst ein gelbes Öl [3.6 g (76%)], das innerhalb mehrerer Tage erstarrt (Schmp. $76-77^{\circ}\text{C}$). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.5$ [Satelliten mit $^2J(^{117,119}\text{Sn}, ^1\text{H}) = +/ - 51, +/ - 54$ Hz, 9H], 1.3 (9H), 1.75 (18H), 7.45 (2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -5.13, +31.50, 32.77, 34.85, 39.05, 121.92, 124$ (s. schwach), 148.35, 155.3. — MS (EI, 70 eV, 70°C): m/z (%) = 488 (16) [M^+], 473 (1) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 417 (46) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_8$], 387 (4) [$\text{M}^+ -$

$\text{Se} - 2 \text{CH}_3$], 361 (9) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_{10}$], 305 (3) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}_4\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_{10}$], 215 (9) [$\text{M}^+ - \text{Se} - 2 \text{CH}_3 - \text{SnMe}_3$], 165 (67) [Me_3Sn^+], 150 (8) [Me_2Sn^+], 135 (21) [MeSn^+], 57 (100) [C_4H_5^+].

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{SeSn}$ (488.2) Ber. C 51.66 H 7.85 Sn 24.31
Gef. C 51.59 H 7.65 Sn 24.15
Molmasse 488 (MS)

Triphenylphosphan(2,4,6-tri-tert-butylphenylseleno)gold(I) (**8**)¹⁸: Zu einer frisch bereiteten Lösung von 1 mmol **2** in THF wird bei -20°C eine Lösung von 0.50 g (1 mmol) Chloro(triphenylphosphan)gold(I) in 20 ml THF getropft. Man rührt noch je 1 h bei -20 und -10°C , dann wird THF unter vermindertem Druck entfernt (Raumtemperatur) und der Rückstand mit Toluol behandelt. Nach Abfiltrieren der Toluol-unlöslichen Produkte wird die Toluol-Lösung eingeeengt und der feste Rückstand mehrmals mit Petrolether gewaschen. Der in Petrolether schwerlösliche Rückstand besteht nach Trocknen im Vakuum aus 0.32 g (41%) **8**, farblose Kristalle vom Schmp. 128°C . — IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ (s), 2950 (st), 2900 (st), 2860 (st), 1585 (s), 1540 (s), 1475 (st), 1435 (st), 1385 (st), 1350 (st), 1235 (m), 1210 (m), 1180 (m), 1155 (s), 1100 (st), 1025 (m), 1015 (st), 750 (st), 740 (st), 710 (st), 690 (sst), 535 (st), 505 (st), 430 (br.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.32$ (s, 9H), 2.21 (s, 18H), 6.84–6.96 (m, 9H), 7.15–7.21 (m, 6H), 7.71 (s, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 31.76, 33.36, 35.0, 39.84, 121.94, 129.0$ [$^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = +/ - 9.4$ Hz], 131.14, 134.29 [$^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) = 14.2$ Hz], 155.02. — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 47$. — $^{77}\text{Se-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 170.6$ [d, $^2J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P}) = 41$ Hz]. — MS (EI, 70 eV): Zersetzung beim Aufheizen liefert $m/z = 650$ [I^+], 342 [Ph_3PSe^+], 262 [Ph_3P^+].

$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{AuPSe}$ (783.7) Ber. C 55.18 H 5.66 P 3.95
Gef. C 55.54 H 5.74 P 4.02
Molmasse 787 (vaporimetrisch in CHCl_3)

CAS-Registry-Nummern

1: 20875-32-5 / 2: 126083-46-3 / 2a: 133228-41-8 / 3: 133228-36-1 / 4: 133228-37-2 / 5: 133228-38-3 / 6: 133228-39-4 / 7: 133228-40-7 / 8: 131150-74-8 / TMSCl : 75-77-4 / CH_2Cl_2 : 75-09-2 / Se : 7782-49-2 / SnMe_3Cl : 1066-45-1 / AuClPPh_3 : 14243-64-2 / 1-Brom-2,4,6-tri-tert-butylbenzol: 3975-77-7 / Di-tert-butylchlorphosphan: 13716-10-4

- XIV. Mitteilung: I. Wagner, W.-W. du Mont, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2325.
- P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, F. Samways, E. Weinberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1492.
- G. A. Sigel, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2819 und zit. Lit.
- H. J. Gysling, in: *The chemistry of organic selenium and tellurium compounds* (S. Patai, Z. Rappoport, Eds.), Bd. 1, S. 679, Wiley, Chichester 1986.
- F. Sladky, B. Bildstein, C. Rieker, H. Betz, H. Hübner, A. Gieren, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1800.
- W. Rundel, *Chem. Ber.* **101** (1968) 2956.
- ^{7a} W.-W. du Mont, L. Lange, H. H. Karsch, K. Peters, E. M. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **121** (1988) 11. — ^{7b} L. Lange, *Dissertation*, Universität Oldenburg 1987.
- J. A. Gladysz, V. K. Wong, B. S. Jick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 838; J. A. Gladysz, V. K. Wong, B. S. Jick, *Tetrahedron* **35** (1979) 2329.
- J. A. Gladysz, J. L. Hornby, J. E. Garbe, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 1204; T. B. Rauchfuß, T. D. Weatherhill, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 827.
- H. Schumann, I. Albrecht, M. Gallagher, E. Hahn, C. Muchmore, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **349** (1988) 103.
- W. N. Setzler, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 353.

- ¹²⁾ 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.
- ¹³⁾ I. Hargittai, *The Structure of Volatile Sulphur Compounds*, D. Reidel Publ. Company, Dordrecht, Boston, Lancaster 1985.
- ¹⁴⁾ W.-W. du Mont, R. Hensel, S. Kubiniok, L. Lange in *The Chemistry of organic selenium and tellurium compounds* (S. Patai, Ed.), Bd. 2, S. 591, Wiley, Chichester 1987.
- ¹⁵⁾ P. Dehnert, J. Grobe, W. Hildebrandt, D. LeVan, *Z. Naturforsch., Teil B*, **34** (1979) 1646.
- ¹⁶⁾ Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55357, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁷⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX-76* (Program for Crystal Structure Determination), Cambridge, England 1976; *SHELXS-86*, Göttingen 1986.
- ¹⁸⁾ P. G. Jones, C. Thöne, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1975; J. Wagner, W.-W. du Mont, *J. Organomet. Chem.* **395** (1990) C 23.

[248/90]