

Oxidative Spaltung von Poly(*o*-phenylendiselenid)

Gert Heckmann und Gotthelf Wolmershäuser*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 21. November 1992

Key Words: Selenium halogen compounds / Poly(*o*-phenylenediselenide), cleavage of / Oxidative cleavage

Oxidative Cleavage of Poly(*o*-phenylenediselenide)

Poly(*o*-phenylenediselenide) is cleaved at the Se–Se bond by treatment with SOCl₂ to give benzene-1,2-bis(selenenyl chloride) (**2**) and benzene-1,2-bis(selenium trichloride) (**3**), respectively. In the solid state **2** is dimerized by Se···Se bonds whereas **3** is monomeric having terminal as well as intramo-

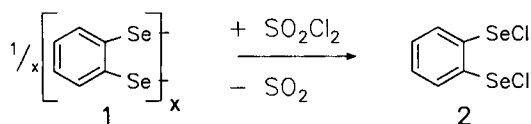
lecular bridging Cl atoms. Treatment of **2** with SbCl₅ gives an ionic compound (**4**) with a dimeric cation exhibiting a weak Se–Se bond and SbCl₆[–] as a counterion. **3** reacts with W(CO)₆ to give trigonal prismatic dicarbonyl bis(*o*-phenylenediselenolato)tungsten (**5**).

Benzol-1,2-dithiol ist eine wichtige Ausgangsverbindung zum Aufbau benzoanellierter schwefelhaltiger Heterocyclusen^[1–3]. Infolge ihrer geringen Stabilität kommt der analogen Selen-Verbindung praktisch keine Bedeutung zu. Ein Baustein, der hingegen ähnliche Syntheseperspektiven eröffnet, ist Poly(*o*-phenylendiselenid)^[4] (**1**), das auch als monomeres Dibenzo[*c,g*][1,2,5,6]tetraselenocin^[5] beschrieben wird. Schmelz- und Lösungsverhalten deuten jedoch auf ein Oligomergemisch hin. Für die oxidative oder reduktive Spaltung ist der Oligomerisationsgrad allerdings ohne Belang.

Als Zwischenprodukt bei der reduktiven Spaltung von Poly(*o*-phenylendiselenid) entsteht Benzol-1,2-diselenolat, welches z. B. bei der Synthese von Dibenzo-tetraselenafulvalen^[4,6] Verwendung findet. Die oxidative Spaltung wurde unseres Wissens bislang noch nicht untersucht.

Benzol-1,2-bis(selenenylchlorid)

In Abhängigkeit von der Stöchiometrie erhält man bei der Chlorierung von Diseleniden^[7] Selenenylchloride bzw. Selentrichloride. Die Umsetzung von Poly(*o*-phenylendiselenid) (**1**) mit einem Äquivalent Sulfurylchlorid in Dichlormethan führt zu einer orangefarbenen Lösung, die beim Kristallisieren gut ausgebildete, orangefarbene, oktaederförmige Kristalle von Benzol-1,2-bis(selenenylchlorid) (**2**) liefert.



Enthält das eingesetzte Poly(*o*-phenylendiselenid) (**1**) auch nur Spuren von rotem Selen, so fällt beim Einengen der orangefarbenen Reaktionslösung Benzo-1,2,3-triselenoliumchlorid^[8] in Form eines tiefblauen Feststoffes an. **2** ist in chlorierten Kohlenwasserstoffen gut, in Pentan mäßig lös-

lich. An Luft tritt langsam hydrolytische Zersetzung ein. Unter trockenem Argon ist **2** hingegen unbegrenzt haltbar.

Die Molekülstruktur von **2** ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die kristallographischen Daten sind Tab. 2, Atomlage- und thermische Parameter Tab. 3 zu entnehmen. **2** liegt im Kristall dimer vor. Die interdimeren Se···Se-Abstände betragen im Mittel 3.03 Å und sind somit nur geringfügig länger als die gemittelten intramolekularen Se···Se-Abstände von 2.98 Å. Die Monomereinheiten stehen annähernd auf Deckung, woraus sich eine verzerrt quadratische Anordnung der Se-Atome ergibt. Die Cl-Atome liegen schaufelradartig angeordnet annähernd in dieser Ebene. Der durchschnittliche Se–C-Abstand beträgt 1.91 Å. Er ist damit um etwa 0.05 Å

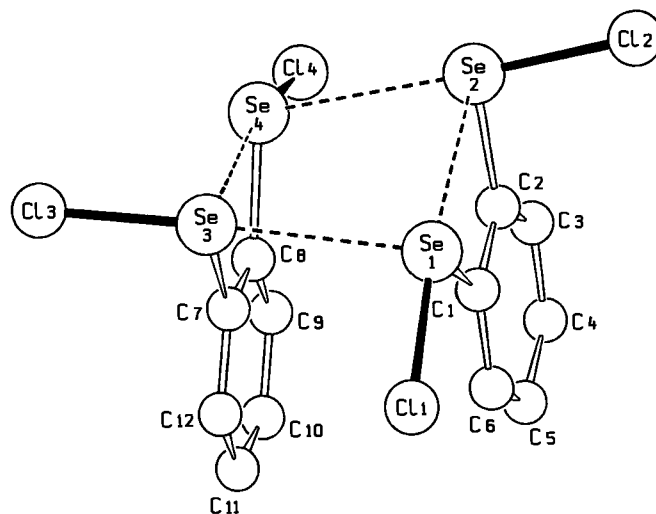
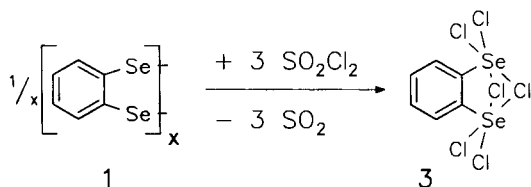


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall mit Atomnumerierung (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Se(1)–Se(2) 3.026(1), Se(1)–Se(3) 3.025(1), Se(2)–Se(4) 3.039(2), Se(3)–Se(4) 2.937(1), Se(1)–Cl(1) 2.185(3), Se(2)–Cl(2) 2.226(3), Se(3)–Cl(3) 2.230(3), Se(4)–Cl(4) 2.208(3); Se(1)–Se(3)–Se(4) 85.7(1), Se(3)–Se(1)–Se(2) 90.9(1), Se(3)–Se(4)–Se(2) 92.4(1), Se(4)–Se(2)–Se(1) 84.0(1), Cl(1)–Se(1)–Cl(1) 96.6(3), Cl(2)–Se(2)–Cl(2) 96.4(3), Cl(7)–Se(3)–Cl(3) 97.0(3), Cl(8)–Se(4)–Cl(4) 97.3(2)

länger als im Benzo-1,3,2-diselenazolylium-Kation^[9,10]. Interdimere Se...Cl-Wechselwirkungen (>4 Å) können vernachlässigt werden.

Benzo-1,2-bis(selentrichlorid)

Während die Umsetzung von Benzo-1,2-dithiol selbst mit einem Überschuß von SO₂Cl₂ ausschließlich zu Benzo-1,2-bis(sulfonylchlorid) führt, entsteht bei der Reaktion von **1** mit SO₂Cl₂ im Molverhältnis 1:3 Benzo-1,2-bis(selentrichlorid) (**3**) als blaßgelber Feststoff. Im Gegensatz zu **2** ist **3** in unpolaren Solvenzien wie Tetrachlormethan oder Pentan schwerlöslich.



3 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}2d$. Im Gegensatz zu **2** liegt **3** im Kristall monomer vor (Abb. 2). Das Molekül besitzt eine zweizählige Drehachse in der Ebene des aromatischen Rings und halbiert die C1–C1' und C3–C3'-Abstände. Zwei der sechs Cl-Atome sitzen unsymmetrisch verbrückend zwischen den Selenatomen; die restlichen vier befinden sich auf terminalen Positionen. Während die terminalen Abstände von 2.193 Å [Se(1)–Cl(2)] bzw. 2.259 Å [Se(1)–Cl(3)] mit denen in **2** vergleichbar sind, findet man in der Brückenposition mit 2.497(3) Å [Se(1)–Cl(1)] bzw. 2.697(4) Å [Se(1)···Cl(1')] erheblich größere Werte. Jedes Selenatom liegt mit seinen vier

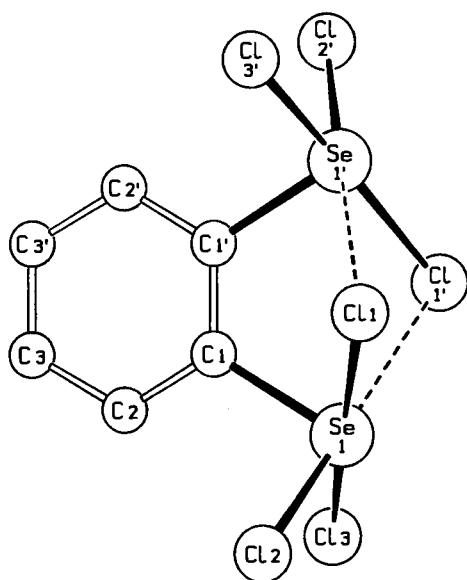


Abb. 2. Molekülstruktur von **3** im Kristall mit Atomnumerierung (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Se(1)–Cl(1) 2.497(3), Se(1)–Cl(2) 2.193(4), Se(1)–Cl(3) 2.259(4), Se(1)–C(1) 1.956(9), Se(1)···Cl(1') 2.697(4); Cl(2)–Se(1)–Cl(1) 90.5(1), Cl(3)–Se(1)–Cl(1) 175.8(1), Cl(3)–Se(1)–Cl(2) 93.7(1), C(1)–Se(1)–Cl(1) 85.6(3), C(1)–Se(1)–Cl(2) 96.2(3), C(1)–Se(1)–Cl(3) 94.2(3), C(2)–C(1)–Se(1) 117.6(7)

benachbarten Cl-Atomen in einer Ebene, wobei die maximale Abweichung eines Atoms von der „besten“ Ebene nur 0.084 Å beträgt. Für jedes Se-Atom ergibt sich so eine verzerrt quadratisch-pyramidale Umgebung, wobei das Zentralatom im Mittelpunkt der Basisebene liegt. Die kristallographischen Daten von **3** sind Tab. 2, Atomlage- und thermische Parameter Tab. 4 zu entnehmen.

Auffallend sind die Se(1)···Cl(3'')-Kontakte, die mit 3.248(5) Å deutlich geringer als der Van der Waals-Abstand sind. Die Cl(2)-Atome hingegen können infolge der räumlichen Anordnung der Moleküle keine Kontakte zu benachbarten Se-Atomen ausbilden. Dies schlägt sich auch in den signifikant unterschiedlichen terminalen Se–Cl-Bindungsabständen nieder. In Abb. 3 ist eine Projektion des Vernetzungsmusters auf (001) wiedergegeben.

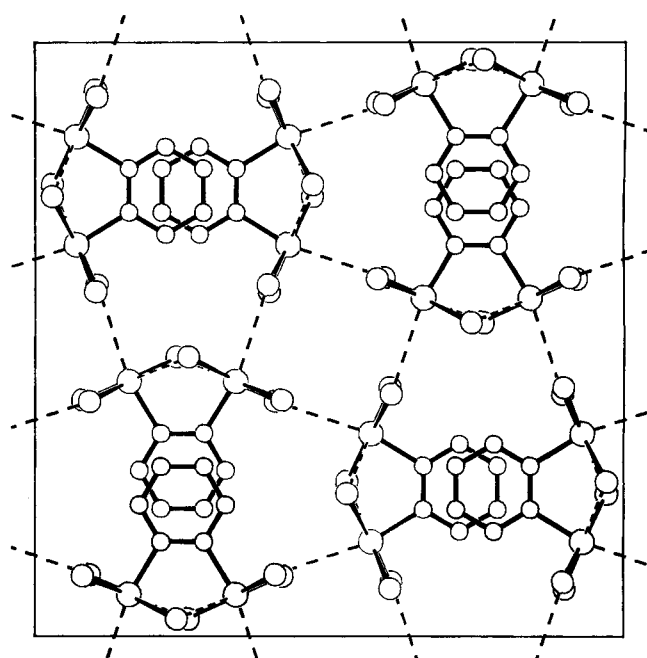


Abb. 3. Projektion des Elementarzelleninhaltes von **3** auf (001)

Mit Brom reagiert **1** unter gleichen Reaktionsbedingungen zu Benzo-1,2-bis(selentribromid). Die gemischten Benzo-1,2-bis(selentrihalogenide) *o*-C₆H₄(SeClBr)₂ und *o*-C₆H₄(SeCl₂Br)₂ lassen sich durch Bromierung bzw. Chlorierung der entsprechenden Benzo-1,2-bis(selenenylhalogenide) darstellen.

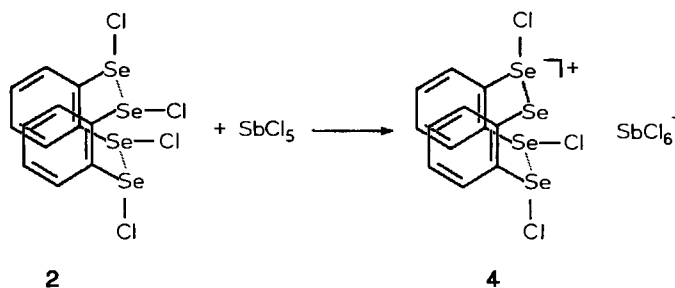
Reaktionen mit SbCl₅

Die kurzen intradimeren Se...Se-Abstände in der Kristallstruktur von **2** werfen die Frage auf, ob eine selektive Bindungsknüpfung zwischen zwei oder mehreren Selenatomen möglich ist. Bei der Reduktion von **2** z.B. mit SbPh₃, Ag-Pulver oder N₂H₄ · H₂O erhält man ausschließlich (*o*-C₆H₄Se₂)_x (**1**). Niedermolekulare Reaktionsprodukte entstehen auf diesem Weg nicht. Anders verhält sich **2** gegenüber Chlorid-abstrahierenden Lewis-Säuren wie SbCl₅; Versetzt

man eine Lösung von **2** in Dichlormethan mit der äquivalenten Menge SbCl_5 , so entsteht sofort ein rotbrauner Niederschlag. Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Acetonitrillösung dieser Substanz auf -30°C erhält man orangefarbene, zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle.

4 ist ionisch als $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}_2)_2\text{Cl}_3]^+ [\text{SbCl}_6]^-$ aufgebaut. Die Elementarzelle enthält je Formeleinheit ein Molekül Acetonitril. Das Anion weist keine Besonderheiten auf und steht in keiner signifikanten Wechselwirkung zum Kation. Die Atomanordnung im Kation von **4** und in **3** sind sehr ähnlich. Wesentlicher Unterschied ist die neugeknüpfte Bindung zwischen Se(2) und Se(4). Der Abstand ist mit 2.439(1) Å zwar immer noch deutlich länger als eine Se–Se-Einfachbindung^[11], ein vergleichbarer Wert liegt aber z. B. auch im cyclischen Kation von $[\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}]^+ [\text{GaCl}_4]^-$ vor^[12]. Tab. 1 vergleicht die Se...Se-Abstände in **2** und **4**. Die gemittelten Se–Cl-Bindungslängen von 2.20 Å sind mit denen in **2** (2.21 Å) vergleichbar. Die Molekülstruktur von **4** ist in Abb. 4, kristallographische Daten sind in Tab. 2, Atomlage- und thermische Parameter in Tab. 5 wiedergegeben.

läbliche Elementaranalyse und kein vollständiger Röntgenstruktur-Datensatz erhalten werden konnten, muß aufgrund der vorliegenden Daten von einem 1:2- SbCl_5 -Addukt ausgegangen werden.



Tab. 1. Se...Se-Abstände [Å] in **2** und **4**

	2	4
Se(1) ... Se(2)	3.026(1)	2.879(2)
Se(1) ... Se(3)	3.025(1)	2.921(2)
Se(2) ... Se(4)	3.039(2)	2.446(2)
Se(3) ... Se(4)	2.937(1)	2.975(2)

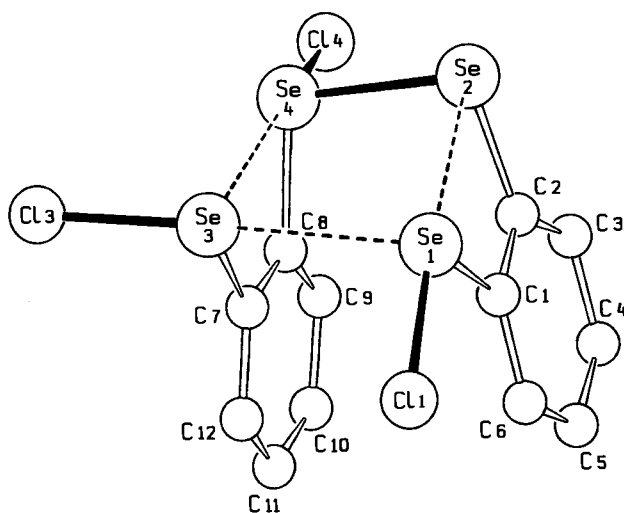


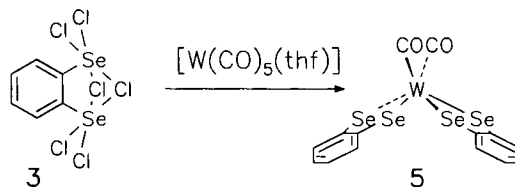
Abb. 4. Kationenstruktur von **4** mit Atomnumerierung (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $[\circ]$: Se(4)–Se(2) 2.439(1), Se(1)–Cl(1) 2.174(3), Se(3)–Cl(3) 2.217(3), Se(4)–Cl(4) 2.197(3), Se–C 1.882(9)–1.938(9); Cl(4)–Se(4)–Se(2) 96.2(1), C(8)–Se(4)–Se(2) 101.6(3), C(8)–Se(4)–Cl(4) 96.7(3), C(2)–Se(2)–Se(4) 96.7(3)

Versetzt man **2** in Dichlormethan mit überschüssigem SbCl_5 , so geht der anfänglich gebildete Niederschlag nach ca. 2–3 h wieder in Lösung. Offenbar wird kein $[\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Se}_2\text{Cl}]_2^+ 2 \text{SbCl}_6^-$ gebildet. Überschüssiges SbCl_5 führt lediglich zum Aufbau oligomerer Anionen, z. B. $\text{Sb}_2\text{Cl}_{11}^-$, wodurch die Löslichkeit zunimmt.

Bei Zugabe von SbCl_5 im Verhältnis 1:2 zu der farblosen Suspension von **3** in CH_2Cl_2 geht der Bodensatz augenblicklich in Lösung. Aus der gelben Lösung erhält man bei -30°C orangefarbene Kristalle, die bereits bei geringstem Luftzutritt zu einem orangefarbenem Öl zerfließen. Obwohl infolge der Empfindlichkeit der Substanz bislang keine ver-

Umsetzung von **3** mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$

Die Koordinationschemie chelatbildender Dithiolenliganden wurde in den vergangenen Jahren eingehend untersucht^[13–15]. Koordinationsverbindungen mit zweizähligen Komplexliganden, in denen Selenatome als Donorzentren fungieren, sind dagegen kaum bekannt. Versetzt man eine THF-Lösung von **3** mit einem doppelten Überschuß an $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$, so tritt augenblicklich Farbumschlag von blaßgelb nach rot und später rotbraun ein. Analoges gilt für die Co-Photolyse von **3** mit $\text{W}(\text{CO})_6$ in THF. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man aus dem größtenteils unlöslichen grauschwarzen Rückstand aus CH_2Cl_2 tiefviolette Kristallnadeln von **5**. Die geringe Ausbeute von 12% deutet darauf hin, daß bei dieser Redoxreaktion neben **5** halogenierte Wolframcarbonyl-Verbindungen^[16] als Oxidationsprodukte entstehen.



Für das W-Atom findet man keine oktaedrische, sondern eine trigonal-prismatische Koordinationsgeometrie wie sie z. B. auch in Tris- $[\text{cis-1,2-bis}(\text{trifluormethyl})\text{ethylen-1,2-diselenolato}]$ molybdän^[17] beobachtet wird. Auffallend sind

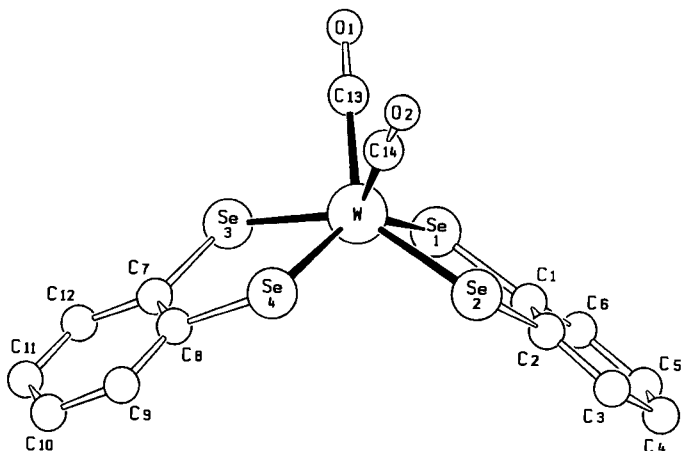


Abb. 5. Molekülstruktur von **5** im Kristall mit Atomnumerierung (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W–Se(1) 2.481(2), W–Se(2) 2.482(2), W–Se(3) 2.488(2), W–Se(4) 2.477(2), Se–C 1.87(2)–1.90(2); Se(1)–W–Se(2) 83.4(1), Se(1)–W–Se(3) 86.4(1), Se(2)–W–Se(4) 84.4(1), Se(3)–W–Se(4) 83.1(1), C(13)–W–Se(1) 78.5(5), C(13)–W–Se(3) 77.0(5), C(14)–W–Se(2) 77.1(5), C(14)–W–Se(4) 79.0(5), C(14)–W–C(13) 83.7(7)

die relativ kurzen Se...Se-Abstände innerhalb des Liganden (im Mittel 3.299 Å). Vergleichbar kurze Werte findet man auch bei anderen Komplexen mit neutralen Diselenolenliganden. Der unterschiedliche sterische Anspruch von Carbonyl- und *o*-Phenylendiselenolato-Liganden zeigt sich in den im Vergleich zu Tris-diselenolatokomplexen signifikant größeren Interligandabständen [$\bar{d}(\text{Se}\cdots\text{Se}) = 3.362 \text{ \AA}$]. Die Molekülstruktur von **5** ist in Abb. 5 wiedergegeben. Die

kristallographischen Daten enthält Tab. 2, Atomlage- und thermische Parameter Tab. 6.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter trockenem Argon mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. – Photolyse: Duran-Bestrahlungsapparat, Quecksilberlampe TQ 150, Heraeus. – Elementaranalysen: Frau M. Alester, Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern. – IR: KBr-Preßling, Perkin-Elmer Infrared Spectrometer 397 (4000–600 cm^{-1}). – NMR: Varian EM 390 (90 MHz) (^1H), Bruker AM 400 (^1H , ^{13}C , ^{77}Se). – Röntgenstrukturanalysen: Tab. 2–6 enthalten die kristallographischen Daten und Lageparameter der Atome.

Benzol-1,2-bis(selenenylchlorid) (2): Eine Suspension von 220 mg (0.94 mmol) **1** in 20 ml Dichlormethan wird bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren mit einer Lösung von 0.075 ml (0.94 mmol) SO_2Cl_2 in 5 ml Dichlormethan versetzt. Unter leichter Gasentwicklung geht der Feststoff in Lösung. Danach wird 1 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösemittel vollständig i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird bei -30°C aus 40 ml CCl_4 umkristallisiert. Ausb. 218 mg (76%), Schmp. 120°C (Zers.). – IR (KBr): $\bar{\nu} = 3050 \text{ cm}^{-1}$, 1553, 1432, 1284, 1158, 1084, 1007, 803, 740, 645. – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400.13 MHz, 25°C , AA'BB'-Muster): $\delta = 7.55$ (m, 2H), 7.40 (m, 2H). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 100.56 MHz, 25°C): $\delta = 133.15$ (s, C-1, -2), 130.37 (s, C-3, -6), 129.98 (s, C-4, -5). – $^{77}\text{Se-NMR}$: (CD_2Cl_2 , 76.31 MHz, 25°C): $\delta = 885.15$ (s).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Se}_2$ (304.9) Ber. C 23.63 H 1.32 Gef. C 23.51 H 1.33

Benzol-1,2-bis(selentrichlorid) (3): Die Suspension von 200 mg (0.85 mmol) **1** in 20 ml Dichlormethan wird bei Raumtemp. mit

Tab. 2. Kristallographische Daten^[18] von **2–5**

	2	3	4	5
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{Cl}_4\text{H}_8\text{Se}_4$	$\text{C}_6\text{Cl}_6\text{H}_4\text{Se}_2$	$\text{C}_{12}\text{Cl}_9\text{H}_8\text{SbSe}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{Se}_4\text{W}$
Kristallsystem	monoklin	tetragonal	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$I4_2d$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a (Å)	8.951(1)	18.907(1)	9.215(1)	13.663(2)
b (Å)	15.588(3)		20.079(3)	6.946(1)
c (Å)	12.390(2)	7.006(1)	15.056(2)	17.389(2)
β (°)	101.11(1)		104.35(1)	103.17(1)
V (Å ³)	1696.4(5)	2504.4(3)	2698.8(5)	1606.9(4)
Formeleinheiten (Z)	4	8	4	4
Molmasse	609.85	446.74	949.92	707.90
Kristallgröße (mm)	0.5 · 0.5 · 0.25	0.4 · 0.15 · 0.15	0.4 · 0.25 · 0.1	0.4 · 0.1 · 0.1
μ (cm^{-1})	90.01	174.55	70.50	157.20
max. Transmission (%)	2.9	2.0	21.2	14.3
min. Transmission (%)	1.6	1.5	14.5	5.1
$\rho_{\text{ber.}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	2.43	2.37	2.34	2.93
Scan-Methode	Ω - θ -scans	Ω - θ -scans	Ω - 2θ -scans	Ω - $4/3$ - θ -scans
Meßbereich	$1.5 \leq \theta \leq 23^\circ$	$1.5 \leq \theta \leq 25^\circ$	$1.5 \leq \theta \leq 23^\circ$	$1.5 \leq \theta \leq 23^\circ$
gemessene Reflexe	2432	1273	4772	2433
beobachtete Reflexe	1616	494	2799	1546
Ablehnungskriterium	$I < 2\sigma(I)$	$I < 2\sigma(I)$	$I < 2\sigma(I)$	$I < 2\sigma(I)$
Parameterzahl	183	72	264	130
R	0.036	0.034	0.042	0.040
R_w	0.037	0.035	0.040	0.045
max. Restelektronendichte ($\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.47	0.45	0.89	0.87
H-Atomlagen	berechnet	gefunden	berechnet	n. berücksichtigt
Meßgerät: CAD4, Strahlung: $\text{MoK}\alpha$, Absorptionskorrektur: empirisch mit ψ -scans, Strukturlösung: direkte Methoden, Strukturverfeinerung: kleinste Fehlerquadrate, verwendete Rechenprogramme: SHELXS-86 ^[19] , SHELX-76 ^[19] , SCHA-KAL ^[20] .				

0.24 ml (3 mmol) SO_2Cl_2 in 5 ml Dichlormethan versetzt. Aus der orangefarbene Lösung scheidet sich innerhalb von einigen h ein blaßgelber Feststoff ab, der abgefrittet, mit Pentan gewaschen und anschließend i. Ölpumpenvak. getrocknet wird. Nach Kristallisation aus Dichlormethan erhält man blaßgelbe Kristallnadeln, Ausb. 258 mg (68%), Schmp. 190 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3070 \text{ cm}^{-1}$, 3056, 2966, 1820, 1623, 1553, 1433, 1284, 1261, 1084, 1031, 956, 799, 757. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400.13, 13 MHz, 25 °C, AA'BB'-Muster): $\delta = 8.46$ (m, 2H) 7.80 (m, 2H).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_6\text{Se}_2$ (446.7) Ber. C 16.13 H 0.90 Gef. C 16.10 H 0.90

Tab. 3. Lageparameter der Atome [$\cdot 10^4$] mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$] von **2**. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
Se(1)	825(1)	3945(1)	786(1)	46(1)
Se(2)	-1303(1)	4601(1)	2223(1)	42(1)
Se(3)	3534(1)	4168(1)	2644(1)	46(1)
Se(4)	1302(1)	4153(1)	4098(1)	40(1)
Cl(1)	2105(3)	3080(2)	-86(2)	73(2)
Cl(2)	-3380(3)	4905(2)	978(2)	65(2)
Cl(3)	5588(3)	4307(2)	3974(2)	54(1)
Cl(4)	-316(3)	3754(2)	5141(2)	58(2)
C(1)	-356(9)	3081(6)	1322(7)	34(4)
C(2)	-1340(9)	3398(5)	1975(7)	37(4)
C(3)	-2266(9)	2850(6)	2419(7)	39(4)
C(4)	2221(10)	1988(6)	2230(7)	42(4)
C(5)	1231(10)	1677(6)	1593(7)	47(5)
C(6)	-308(10)	2214(6)	1139(8)	43(5)
C(7)	2968(9)	3061(6)	3040(7)	37(4)
C(8)	1910(9)	3024(5)	3732(7)	31(4)
C(9)	1422(10)	2261(6)	4064(7)	44(5)
C(10)	2001(11)	1526(6)	3704(8)	52(5)
C(11)	3056(11)	1536(6)	3034(8)	55(5)
C(12)	3542(9)	2313(6)	2695(8)	42(4)

Tab. 4. Lageparameter der Atome [$\cdot 10^4$] mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$] von **3**. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
Se(1)	9299(1)	1591(1)	1198(2)	43(1)
Cl(1)	9711(1)	2400(2)	3787(6)	52(2)
Cl(2)	8978(2)	802(2)	3324(5)	69(2)
Cl(3)	8957(2)	917(1)	-1300(6)	60(2)
C(1)	8421(5)	2137(5)	1265(18)	36(5)
C(2)	7794(6)	1767(6)	1243(30)	48(7)
C(3)	7158(6)	2137(6)	1270(27)	57(7)

$[(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Se}_2)_2\text{Cl}_3]^+[\text{SbCl}_6]^-$ (**4**): Zur orangefarbenen Lösung von 480 mg (1.57 mmol) **2** in 30 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. eine Lösung von 470 mg (1.57 mmol) SbCl_5 in 5 ml Dichlormethan. Der entstandene bräunliche Niederschlag wird nach 1 h abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und getrocknet. Aus Acetonitril erhält man bei ca. 7 °C orangefarbene Kristalle, Ausb. 690 mg (92.5%), Schmp. 105 °C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2962 \text{ cm}^{-1}$, 1605, 1551, 1430, 1282, 1259, 1082, 1020, 799, 740, 644. — $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400.13 MHz, 25 °C): $\delta = 7.44$ (m, Aryl-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_9\text{SbSe}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (949.9) Ber. C 17.70 H 1.17 N 1.48
Gef. C 18.26 H 1.30 N 1.63

Dicarbonylbis(*o*-phenylendiselenolato)wolfram (**5**): Durch Photolyse von 358 mg (1.02 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 100 ml THF frisch hergestelltes $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ wird bei Raumtemp. in einem Guß zu

Tab. 5. Lageparameter der Atome [$\cdot 10^4$] mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$] von **4**. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
Se(1)	2641(1)	5130(1)	4042(1)	44(1)
Se(2)	463(1)	5976(1)	2725(1)	41(1)
Se(3)	3485(1)	4639(1)	2405(1)	46(1)
Se(4)	859(1)	5346(1)	1415(1)	41(1)
Cl(1)	3666(3)	4300(2)	4900(2)	72(2)
Cl(3)	4273(3)	4241(1)	1227(2)	58(2)
Cl(4)	-1350(3)	5557(1)	498(2)	64(2)
C(1)	581(10)	4865(4)	3848(6)	32(5)
C(2)	-407(11)	5277(5)	3253(6)	35(5)
C(3)	-1941(12)	5156(5)	3070(7)	50(6)
C(4)	-2427(12)	4611(6)	3463(8)	59(7)
C(5)	-1423(12)	4195(5)	4045(7)	48(6)
C(6)	102(11)	4314(5)	4243(7)	38(6)
C(7)	1690(11)	4133(5)	2205(7)	42(6)
C(8)	416(10)	4444(4)	1735(6)	34(5)
C(9)	-978(11)	4149(6)	1545(7)	49(7)
C(10)	-1060(13)	3510(6)	1833(8)	57(8)
C(11)	223(16)	3202(6)	2320(9)	66(8)
C(12)	1592(13)	3490(5)	2513(8)	53(7)
Sb	4221(1)	6972(1)	1375(1)	42(1)
Cl(01)	6844(3)	6924(1)	1626(2)	59(2)
Cl(02)	1572(3)	6985(2)	1148(2)	69(2)
Cl(03)	4379(3)	7969(1)	2196(3)	73(2)
Cl(04)	4437(4)	6385(1)	2771(2)	62(2)
Cl(05)	4039(4)	5956(1)	594(2)	70(2)
Cl(06)	3999(4)	7565(2)	12(2)	86(2)
N	273(11)	3225(5)	5978(7)	62(3)
C(13)	1161(14)	2899(6)	5798(8)	62(3)
C(14)	2225(15)	2458(7)	5563(9)	82(4)

Tab. 6. Lageparameter der Atome [$\cdot 10^4$] mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren [$\text{Å}^2 \cdot 10^3$] von **5**. U_{eq} ist definiert als $\frac{1}{3}$ der Spur der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix

Atom	x	y	z	U_{eq}
W	2111(1)	2315(1)	7133(1)	33(1)
Se(1)	3189(1)	4310(3)	6477(1)	45(1)
Se(4)	938(1)	-454(3)	6899(1)	46(1)
Se(2)	3424(1)	-159(3)	7140(1)	43(1)
Se(3)	659(1)	4049(3)	6296(1)	42(1)
Se(4)	938(1)	-454(3)	6899(1)	46(1)
O(1)	2132(10)	6264(18)	8038(7)	53(8)
O(2)	2508(11)	640(20)	8847(8)	66(9)
C(13)	2114(13)	4855(27)	7700(10)	38(10)
C(14)	2333(15)	1203(24)	8227(11)	46(11)
C(1)	4233(12)	2686(26)	6308(9)	39(4)
C(2)	4352(13)	804(27)	6568(10)	44(5)
C(3)	5074(14)	-465(28)	6407(10)	49(5)
C(4)	5722(15)	267(30)	5959(11)	56(5)
C(5)	5610(16)	2204(31)	5693(12)	64(6)
C(6)	4896(15)	3451(29)	5851(11)	56(5)
C(7)	-321(12)	2193(23)	5894(9)	31(4)
C(8)	-206(12)	284(25)	6144(9)	37(4)
C(9)	-894(13)	-1114(26)	5806(10)	45(5)
C(10)	-1726(14)	-573(28)	5219(11)	51(5)
C(11)	-1905(14)	1357(28)	4984(11)	49(5)
C(12)	-1183(13)	2764(28)	5307(10)	45(5)

230 mg (0.51 mmol) **3**, gelöst in 5 ml THF, gegeben. Hierbei tritt Farbumschlag zunächst nach rot und später rotbraun ein. Nach 30 min entfernt man das Lösemittel i. Vak. vollständig. Der feste Rückstand wird mit 20 ml Dichlormethan behandelt. Aus der filtrierten Lösung werden beim Abkühlen tiefviolette Kristallnadeln erhalten, Ausb. 45 mg (12%). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3040 \text{ cm}^{-1}$, 2021, 1959, 1413,

1234, 1061, 746. — ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 90 MHz, 25°C, AA'BB'-Muster): δ = 8.5 (m, 2H), 7.33 (m, 2H).

C₁₄H₈O₂Se₄W (707.9) Ber. C 23.75 H 1.14 Gef. C 23.43 H 1.1

- ^[1] C. H. Chen, B. A. Donatelli, *J. Heterocycl. Chem.* **1979**, *16*, 183–185.
- ^[2] H. K. Spencer, M. P. Cava, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 730–731.
- ^[3] G. Wolmershäuser, M. Schnauber, T. Wilhelm, L. H. Sutcliffe, *Synth. Met.* **1986**, *14*, 239–244.
- ^[4] D. J. Sandman, G. W. Allen, L. A. Acampora, J. C. Stark, L. A. Samuelson, S. Jansen, M. T. Jones, G. J. Ashwell, B. M. Foxman, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1664–1669.
- ^[5] T. Kitao, M. Matsuoka, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP6379 884 [8879884], **1988**; *Chem. Abstr.* **1988**, *109*, P231088 v.
- ^[6] K. Lerstrup, M. Lee, F. M. Wiygul, T. J. Kistenmacher, D. O. Cowan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 294–295.
- ^[7] H. Rheinboldt, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* *4. Aufl.* **1955**, Bd. IX, S. 1161–1163.
- ^[8] G. Wolmershäuser, G. Heckmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 752–753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 779–780.
- ^[9] G. Heckmann, R. Johann, G. Kraft, G. Wolmershäuser, *Synth. Met.* **1991**, *43*, 3287–3290.
- ^[10] G. Wolmershäuser, W. Kaim, G. Heckmann, A. Lichtblau, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1992**, *47*, 675–679.
- ^[11] P. Cherin, P. Unger, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1589–1591.
- ^[12] R. Wollert, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *616*, 191–194.
- ^[13] R. Eisenberg, *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, 295–369.
- ^[14] R. P. Burns, C. A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1979**, *22*, 303–348.
- ^[15] R. P. Burns, F. P. McCullough, C. A. McAuliffe, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1980**, *23*, 211–280.
- ^[16] R. Colton, C. J. Rix, *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 305–310.
- ^[17] C. G. Pierpont, R. Eisenberg, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2285–2289.
- ^[18] 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-56900, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ^[19] G. M. Sheldrick, *SHELX-76, SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Determinations*, University of Cambridge, **1976**, University Göttingen, **1986**.
- ^[20] E. Keller, SCHAKAL 88, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg, **1988**.

[427/92]