

Notiz / Note

Derivate des Imidazols, IX^[1]

Stabilisierung von Selenidiid durch Komplexbildung[☆]

Norbert Kuhn^{*a}, Thomas Kratz^a und Gerald Henkel^b

Fachbereich Chemie der Technischen Universität Chemnitz-Zwickau^a,
Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz

Fachbereich 6 (Chemie) der Universität – Gesamthochschule Duisburg^b,
Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg

Eingegangen am 27. Dezember 1993

Key Words: Selenium iodides / Imidazoles

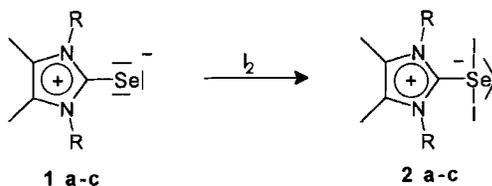
Imidazole Derivatives, IX^[1]. – Stabilisation of Selenium Diiodide by Complexation[☆]

Stable selenium diiodide complexes **2** are obtained by the reaction of the 2-selenoxoimidazolines **1** with iodine. An X-ray structure analysis of **2c** reveals its monomeric nature. In

the trigonal bipyramid, the iodo substituents are situated in axial positions forming elongated iodine bonds [Se–I(1) 2.854(1), Se–I(2) 2.768(1) Å; I(1)–Se–I(2) 175.4(0)°].

Binäre Seleniodide im festen Zustand sind unbekannt^[2]; in Lösung konnte ihre Existenz erst kürzlich nachgewiesen werden^[3]. Abgesehen von Charge-Transfer-Addukten^[4,5] ist der strukturanalytische Nachweis der Selen-Iod-Bindung^[6] bislang auf die Kationen SeI_3^+ ^[7], Se_2I_4^+ ^[8], $[\text{Se}_6\text{I}^+]_n$ ^[9,10] und Se_6I_2^+ ^[10,11] sowie ein Organoselen(II)-iodid RSeI mit sperrigem Substituenten^[12] ($\text{R} = 2,4,6$ -tri-*tert*-butylphenyl) beschränkt geblieben^[13,14].

Neben der sterischen Abschirmung und dem Einbau in kationische Spezies ist eine Stabilisierung der Se–I-Bindung durch koordinationschemische Fixierung von Seleniodiden denkbar. Addukte des Imidazol-2-ylidens an Schwefel-Zentren sind durch direkte Reaktion der Ausgangskomponenten zugänglich^[15]; dieser Weg ist zum Aufbau entsprechender Iodoselen-Verbindungen durch die nicht gegebene Verfügbarkeit von Seleniodiden nicht gangbar. Als Ersatz bietet sich die Oxidation von Selenocarbonyl-Verbindungen an^[16]. Tatsächlich lassen sich durch Umsetzung der 2-Selenoxoimidazoline **1**^[17] mit Iod die Addukte **2** als erste Komplexe eines Seleniodids in Form luftstabiler Kristalle erhalten.



$\text{R} = \text{Me}$ (a), Et (b), $i\text{-Pr}$ (c)

Nach der Strukturanalyse liegt **2c**, das auch als elektroneutrales Organylidiodoselenat(II) aufgefaßt werden kann, im Kristall als Neutramolekül mit von der trigonalen Bipyramide abgeleiteter Geometrie vor (Abb. 1). Hierin besetzen die Iodo-Substituenten in Einklang mit der Vorhersage des VSEPR-Konzepts^[18] die axialen

Positionen [I(1)–Se–I(2) 175.4(0), C(1)–Se–I(1) 87.3(1), C(1)–Se–I(2) 88.2(1)°]. Die Selen-Iod-Bindungen sind gegenüber dem Erwartungswert von 2.51 Å^[6] um ca. 0.3 Å aufgeweitet [Se–I(1) 2.854(1), Se–I(2) 2.768(1) Å] und entsprechen den in $[\text{Se}_6\text{I}^+]_n$ [2.736(3) Å^[9,10]] wie auch in Charge-Transfer-Addukten cyclischer Selenane^[4] beobachteten Bindungslängen, die dort in Zusammenhang mit der durch die Brückenfunktion des Iods bedingten formalen Überschreitung des Elektronenoktetts gesehen werden. In **2c** ist hierzu analog von einer Schwächung der Bindung durch Annahme einer Mehrzentrenbindung oder der Verwendung von d-Orbitalen am Selen-Zentrum auszugehen. Die deutliche Differenzierung der Se–I-Bindungslängen wird entsprechend auch in Schwefelhalogenid-Addukten der Imidazol-2-ylidene^[15,16] beobachtet und kann somit nicht einfach mit Packungseffekten begründet werden. Die Bindung C(1)–Se erreicht mit 1.900(4) Å den Wert einer Einfachbindung; die gegenüber **1c** [1.853(4) Å] deutliche Aufweitung interpretieren wir als Abbau der dort durch Resonanz bereits erniedrigten Bindungsordnung^[17]; alternativ läßt sich der Befund mit der in **2c** günstigeren Verteilung der negativen Ladung begründen. Die Geometrie des heterocyclischen Fünfrings in **2c** (vgl. Abb. 1) wird durch die Oxidation des Selen gegenüber **1c** nicht nennenswert beeinflusst. Im Kristall sind jeweils 2 Moleküle mittels schwacher Iod-Iod-Wechselwirkungen über ein kristallographisches Inversionszentrum miteinander verbunden [I(2)⋯I(2)['] 3.719(1) Å, Se–I(2)⋯I(2)['] 174.1(1)°]. Alle weiteren intermolekularen Abstände liegen deutlich außerhalb des van der Waals-Bereiches.

In Lösung liegen die Komplexe **2** monomer vor. Erwartungsgemäß ist im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum durch die Erhöhung der Koordinationszahl am Selenatom die Signallage der SeI_2 -Komplexe **2** gegenüber den 2-Selenoxoimidazolinen **1**^[17] zu tiefem Feld verschoben^[19]. Die im ¹³C-NMR-Spektrum für C-2 beobachtete Hochfeldverschiebung (ca. 20 ppm) entspricht dem auch in Metallkomplexen der 2-Selenoxoimidazoline^[20] beobachteten Effekt und steht vermutlich mit der Aufweitung der C–Se-Bindung im Zusammenhang.

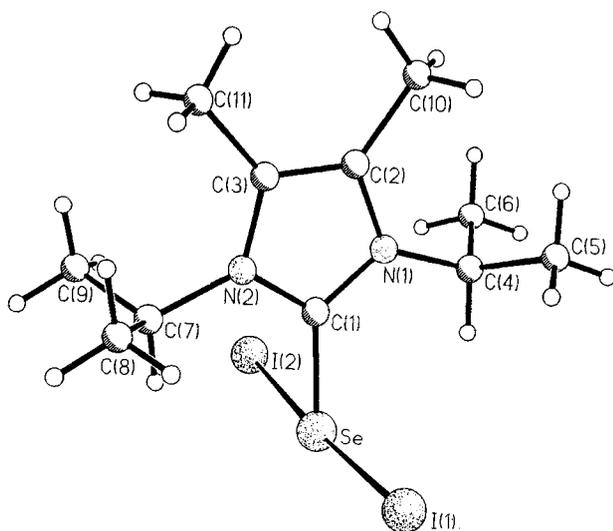


Abb. 1. Ansicht der Molekülstruktur von **2c** im Kristall (ohne Wasserstoff-Atome). Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Se–I(1) 2.854(1), Se–I(2) 2.768(1), Se–C(1) 1.900(4), C(1)–N(1) 1.334(6), N(1)–C(2) 1.392(6), C(2)–C(3) 1.355(8), C(3)–N(2) 1.378(6), N(2)–C(1) 1.344(6); I(1)–Se–I(2) 175.4(0), I(1)–Se–C(1) 87.3(1), I(2)–Se–C(1) 88.2(1), N(1)–C(1)–N(2) 107.9(4), C(1)–N(1)–C(2) 109.1(4), N(1)–C(2)–C(3) 106.6(4), C(2)–C(3)–N(2) 107.5(4), C(3)–N(2)–C(1) 108.9(4)

Die Bildung einkerniger Komplexe des Selen der Koordinationszahl 3 ergibt in der Reihe der durch Umsetzung von Imidazolin-2-chalkogenonen mit Iod erhaltenen Verbindungen eine neue Variante; während Imidazolin-2-thione lediglich Charge-Transfer-Addukte^[21] bilden, schreiben wir dem durch Umsetzung der zu **2c** analogen Tellurverbindung^[22] mit Iod gebildeten Produkt in Lösung wie im festen Zustand einen koordinationspolymeren Aufbau^[20] zu. Die koordinationschemische Stabilisierung von Selen(II)-iodid öffnet ein neues Kapitel der Chemie der Selenhalogenide und macht eine Neuaufnahme der Diskussion über die Ursache der Labilität von Seleniodiden^[6] erforderlich.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Frau K. Schucht sowie den Herren Dipl.-Ing. W. Riemer, J. Bitter (Mülheim a. d. R.) und H. Bandmann (Essen) für die hilfreiche Durchführung von NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Argon durchgeführt. Die eingesetzten 2-Selenoxoimidazoline **1a–c** wurden nach Literaturangaben^[17] erhalten. – NMR: Bruker AM 400 (¹H, ¹³C), Bruker AMX 300 (⁷⁷Se).

(1,3-Dihydro-1,3,4,5-tetramethyl-2H-imidazol-2-yliden)diiodselen(II) (**2a**): Eine Lösung von 0.876 g (4.31 mmol) **1a** in 30 ml Tetrahydrofuran wird bei –78°C mit einer Lösung von 1.094 g Iod in 10 ml Tetrahydrofuran versetzt. Die resultierende Lösung wird unter Rühren im Verlauf von 16 h auf Raumtemp. erwärmt. Aus der filtrierten Lösung kristallisiert **2a** nach Zugabe von 30 ml n-Pentan in roten Kristallen. Ausb. 1.320 g (67%). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400.14 MHz, TMS int.): δ = 3.73 (s, 6H, 1,3-CH₃), 2.26 (s, 6H, 4,5-CH₃). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.62 MHz, TMS ext.): δ = 136.51 (C-2), 128.78 (C-4,5), 35.98 (1,3-CH₃), 9.92 (4,5-CH₃). – ⁷⁷Se-NMR [CD₂Cl₂, 57.24 MHz, Se(CH₃)₂ ext.]: δ = 115.45. –

C₇H₁₂I₂N₂Se (456.95): ber. C 18.40, H 2.65, N 6.13; gef. C 18.62, H 2.60, N 6.00.

(1,3-Diethyl-1,3-dihydro-4,5-dimethyl-2H-imidazol-2-yliden)-diiodselen(II) (**2b**): 0.400 g (1.73 mmol) **1b** in 30 ml Tetrahydrofuran, 0.439 mg (1.73 mmol) Iod in 10 ml Tetrahydrofuran, sonst wie bei **2a**. Ausb. 0.460 g (55%), rote Kristalle. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400.14 MHz, TMS int.): δ = 4.28 (q, 4H, CH₂CH₃, ³J = 7.5 Hz), 2.26 (s, 6H, 4,5-CH₃), 1.52 (t, 6H, CH₂CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.62 MHz, TMS ext.): δ = 135.10 (C-2), 128.06 (C-4,5), 77.01 (CH₂CH₃), 44.41 (CH₂CH₃), 13.30 (4,5-CH₃). – ⁷⁷Se-NMR [CD₂Cl₂, 57.24 MHz, Se(CH₃)₂ ext.]: δ = 133.90. – C₉H₁₆I₂N₂Se (485.0): ber. C 22.29, H 3.33, N 5.78; gef. C 22.58, H 3.36, N 5.74.

(1,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-2H-imidazol-2-yliden)-diiodselen(II) (**2c**): 1.161 g (4.48 mmol) **1c** in 30 ml Tetrahydrofuran, 1.137 mg (4.48 mmol) Iod in 10 ml Tetrahydrofuran, sonst wie bei **2a**. Ausb. 1.740 g (76%), rote Kristalle. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400.14 MHz, TMS int.): δ = 5.53 [sept, 2H, CH(CH₃)₂, ³J = 7.1 Hz], 2.33 (s, 6H, 4,5-CH₃), 1.62 [d, 12H, CH(CH₃)₂]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.62 MHz, TMS ext.): δ = 137.17 (C-2), 128.84 (C-4,5), 55.66 [CH(CH₃)₂], 20.31 [CH(CH₃)₂], 10.69 (4,5-CH₃). – ⁷⁷Se-NMR [CD₂Cl₂, 57.24 MHz, Se(CH₃)₂ ext.]: δ = 105.41. – C₁₁H₂₀I₂N₂Se (513.05): ber. C 25.75, H 3.93, N 5.46; gef. C 25.03, H 3.83, N 5.33.

Röntgenstrukturanalyse von 2c^[23]: Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å), Graphitmonochromator, Drehanodengenerator, Szintillationszähler, empirische Absorptionskorrektur, SHELXTL-PLUS-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung; C₁₁H₂₀I₂N₂Se (513.05), 150 K, orthorhombisch, *Pbca*, a = 9.787(3), b = 15.732(4), c = 21.141(5) Å, V = 3255.06 Å³, Z = 8, D_x = 2.094 g · cm⁻³, μ(Mo-K_α) = 6.08 mm⁻¹, Transmissionsbereich 0.993–0.274, Kristalldimensionen ca. 0.56 × 0.42 × 0.27 mm, ω-Scan, 2θ_{max} = 54°, 3333 unabhängige Reflexe, R (R_w) = 0.0321 (0.0364) für 2844 beobachtete Reflexe [I > 2σ(I)], 150 Variable, Schweratome anisotrop, H-Atome in berechneten Positionen und mit gruppenweise zusammengefaßten isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, ein Skalierungsfaktor, ein Extinktionsparameter.

* Herrn Professor Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] VIII. Mitteilung: N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1778–1779.

[2] Vgl. hierzu W. Behrendt, U. W. Gerwarth, S. Jäger, I. Kreuzbichler, K. Seppelt, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8th Ed., Selenium Supplement*, Vol. B2, Springer, Berlin, **1984**.

[3] M. Gopal, J. Milne, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4530–4533.

[4] Vgl. z. B. H. Maddox, J. D. McCullough, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 522–526; C. Knobler, J. D. McCullough, *ibid.* **1968**, *7*, 365–369; G. Y. Chao, J. D. McCullough, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 940–945; H. Hope, K. Nanicova, *ibid.* **1964**, *17*, 712–718.

[5] W. W. du Mont, A. Martens, S. Pohl, W. Saak, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4848–4850.

[6] Übersicht: T. Klapötke, J. Passmore, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 234–240.

[7] J. P. Johnson, M. Murchie, J. Passmore, M. Tajik, P. S. White, Chi-Ming Wong, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 2744–2755.

[8] W. A. S. Nandana, J. Passmore, P. S. White, Chi-Ming Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1098–1099; W. A. S. Nandana, J. Passmore, P. S. White, Chi-Ming Wong, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3529–3538.

[9] W. A. S. Nandana, J. Passmore, P. S. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 526–528.

[10] W. A. S. Nandana, J. Passmore, P. S. White, Chi-Ming Wong, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3320–3328.

[11] J. Passmore, P. S. White, Chi-Ming Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1178–1179.

- [12] W. W. du Mont, S. Kubiniok, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 820–821; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 780–781.
- [13] Die Stabilisierung von Iodoselen(IV)-Verbindungen gelingt durch Einführung von Perfluoralkyl-Substituenten, vgl. J. Passmore, P. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 804–807.
- [14] Zur Existenz von SeO_2I^- vgl. S. Wasif, S. B. Salama, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2239–2241.
- [15] N. Kuhn, H. Bohnen, R. Boese, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] Analog hierzu sind Schwefelhalogenid-Addukte von Imidazol-2-ylidenen aus Imidazolin-2-thionen zugänglich, vgl. A. J. Arduengo, E. M. Burgess, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5020–5021; A. J. Arduengo, E. M. Burgess, *ibid.* **1977**, *99*, 2376–2378.
- [17] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1993**, *48*, 973–977.
- [18] R. J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston, **1991**; R. F. W. Baader, R. J. Gillespie, P. J. MacDougall in *From Atoms to Polymers* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), Verlag Chemie, Weinheim, **1989**, S. 1–51.
- [19] Vgl. hierzu N. P. Luthra, J. D. Odom in *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds* (Hrsg.: S. Patai), Bd. 1, John Wiley & Sons, Chichester, **1986**.
- [20] N. Kuhn, T. Kratz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [21] F. Freeman, J. W. Ziller, H. N. Po, M. C. Keindl, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2586–2591.
- [22] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2047–2049.
- [23] Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58201, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[418/93]