

Kristallstruktur von 1,1-Dichlor-3,5-diphenyl-4-H-1,2,4,6- λ 4-selenatriazin, $\text{SeCl}_2\text{C}_2\text{N}_3\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Crystal Structure of 1,1-Dichloro-3,5-diphenyl-4-H-1,2,4,6- λ 4-selenatriazine, $\text{SeCl}_2\text{C}_2\text{N}_3\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

Dieter Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50
Christina Ergezinger und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn
Z. Naturforsch. **44b**, 857–859 (1989);
eingegangen am 15. Februar 1989

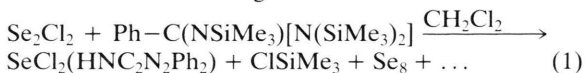
1,1-Dichloro-3,5-diphenyl-4-H-1,2,4,6- λ 4-selenatriazine, Preparation, Crystal Structure

The title compound has been prepared as a by-product of the reaction of Se_2Cl_2 with N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidine in CH_2Cl_2 solution. $[\text{SeCl}_2(\text{HNC}_2\text{N}_2\text{Ph}_2)]_2$ was characterized by an X-ray structure determination. Space group $P2_1/n$, $Z = 2$, 2979 observed independent reflexions, $R = 0.032$. Lattice dimensions (-65°C): $a = 1050.1(4)$, $b = 1018.9(4)$, $c = 1402.1(6)$ pm; $\beta = 99.78(3)^\circ$. The compound forms centrosymmetric dimeric molecules with SeCl_2Se bridges (bond lengths 241.6(1) and 339.3(1) pm), the selenium atoms being members of nearly planar SeNCNCN selenatriazine rings with Se–N bond lengths of 182.2(2) and 181.5(2) pm.

Die von uns seit einiger Zeit ausgeführten Umsetzungen von N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin [1,2] mit wasserfreien Halogeniden von Haupt- und Nebengruppenelementen haben zu einer erstaunlichen Fülle verschiedener Folgeprodukte geführt [3]. Neben Amidinatokomplexen [2,4] erhielten wir durch schrittweise erfolgende Abspaltung von Trimethylsilylhalogenid auch Nitridokomplexe [5], Hydrazidokomplexe [6] und Amidokomplexe [7]. Wir berichten hier über die Bildung eines bisher unbekannt heterocyclischen Selenkomplexes, der bei der Umsetzung von Se_2Cl_2 mit N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin in Dichlormethan entsteht.

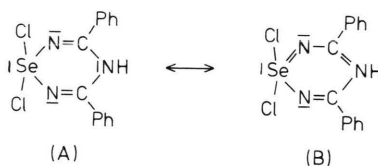
Die Umsetzung der Reaktanden bei R.T. verläuft uneinheitlich; neben dem Entstehen von rotem Selen enthält der alsbald entstehende Niederschlag weitere, von uns nicht näher identifizierte Produkte. Eva-

kuieren des Filtrats führt zu wenig hellroten Kristallen, die sich nur kristallographisch charakterisieren ließen. Die Umsetzung

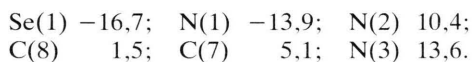


entspricht einer Redox-Reaktion, da nach der Strukturanalyse (s. u.) eine Selenverbindung mit Selen der Oxidationszahl (+IV) entstanden ist. Die Herkunft des Protons am N-Atom des Heterocyclus ist entweder auf den Einfluß partieller Hydrolyse oder auf die Mitwirkung des Lösungsmittels zurückzuführen.

Nach der Kristallstrukturanalyse (Tab. I) ist das Selenatom des $\text{SeCl}_2(\text{HNC}_2\text{N}_2\text{Ph}_2)$ -Moleküls Bestandteil eines leicht gewellten Sechsrings, der mit der Schreibweise



wiedergegeben werden kann (Abb. 1). Die Abweichungen der Atome von der mittleren Ringebene sind gering, sie betragen (in pm):



Die Bindungslängen Selen–Stickstoff betragen 181,5(2) bzw. 182,2(2) pm; sie liegen damit im mittleren Bereich zwischen Selen–Stickstoff-Verbindungen mit hohem π -Bindungsanteil (~ 178 pm) und solchen ohne nennenswertem π -Bindungsanteil der SeN-Bindung (~ 185 pm), so daß man zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse auch der Resonanzform B einen gewissen Anteil zusprechen kann. Beispiele für Verbindungen mit hohem SeN-Bindungsgrad sind Se_4N_4 mit Bindungslängen von 177 bis 180 pm [8] und das cyclische Nitridoselenat $\text{K}_3[\text{SeO}_2\text{N}]_3$ mit SeN-Abständen von 175 bis 179 pm [9]. Dagegen werden die Se–N-Bindungslängen in den heterocyclischen Ringverbindungen $(t\text{-Bu})_2\text{N}_2\text{Se}_6$ mit 183 pm bzw. $(t\text{-Bu})_6\text{N}_6\text{Se}_6$ mit Se–N-Abständen von im Mittel 184 pm als Einfachbindungen angesehen [10]. Se–N-Abstände im mittleren Bereich wie in unserem Beispiel werden auch bei 1,2,5-Selenodiazolderivaten und ähnlichen Verbindungen mit etwa 180 bis 183 pm beobachtet, was mit merklichen π -Bindungsanteilen erklärt wird [11–13]. Zu der Annahme von π -Bindungsanteilen der SeN-Bindungen im vorliegenden Selenatriazinring passen auch die CN-Bindungslängen. Während die CN-Abstände der Bindungen N(2)–C(7) und N(3)–C(8) mit im Mittel 130 pm etwas länger sind

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

| | |
|---|--|
| Gitterkonstanten | $a = 1050,1(4)$; $b = 1018,9(4)$; $c = 1402,1(6)$ pm |
| Zellvolumen | $\beta = 99,78(3)^\circ$ $1478,1 \text{ \AA}^3$ |
| Zahl der Formeleinheiten pro Zelle | $Z = 2$ |
| Dichte (berechnet) | $1,68 \text{ g/cm}^3$ |
| Kristallsystem, Raumgruppe | monoklin, $P2_1/n$ |
| Ausgelöschte Reflexe | $h0l = h + l = 2n + 1$; $0k0 = k = 2n + 1$ |
| Meßgerät | Vierkreisdiffraktometer, Siemens AED II |
| Strahlung | MoK α (Graphit-Monochromator) |
| Meßtemperatur | -65°C |
| Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung | 25 |
| Meßbereich, Abtastungsmodus | $3-56^\circ$; ω -Scan |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 3976 |
| Zahl der unabhängigen Reflexe | 2979 |
| Korrekturen | Lorentz- und Polarisationsfaktor |
| Strukturaufklärung | Patterson-Methoden |
| Verfeinerung | alle Atome außer Wasserstoff anisotrop |
| Restriktionen | keine |
| Verwendete Rechenprogramme | SHELXS-86 [15], SHELX-76 [16], SCHAKAL [17] |
| Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$ | Internationale Tabellen (1974) |
| $R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $ | 3,2% |

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53694, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

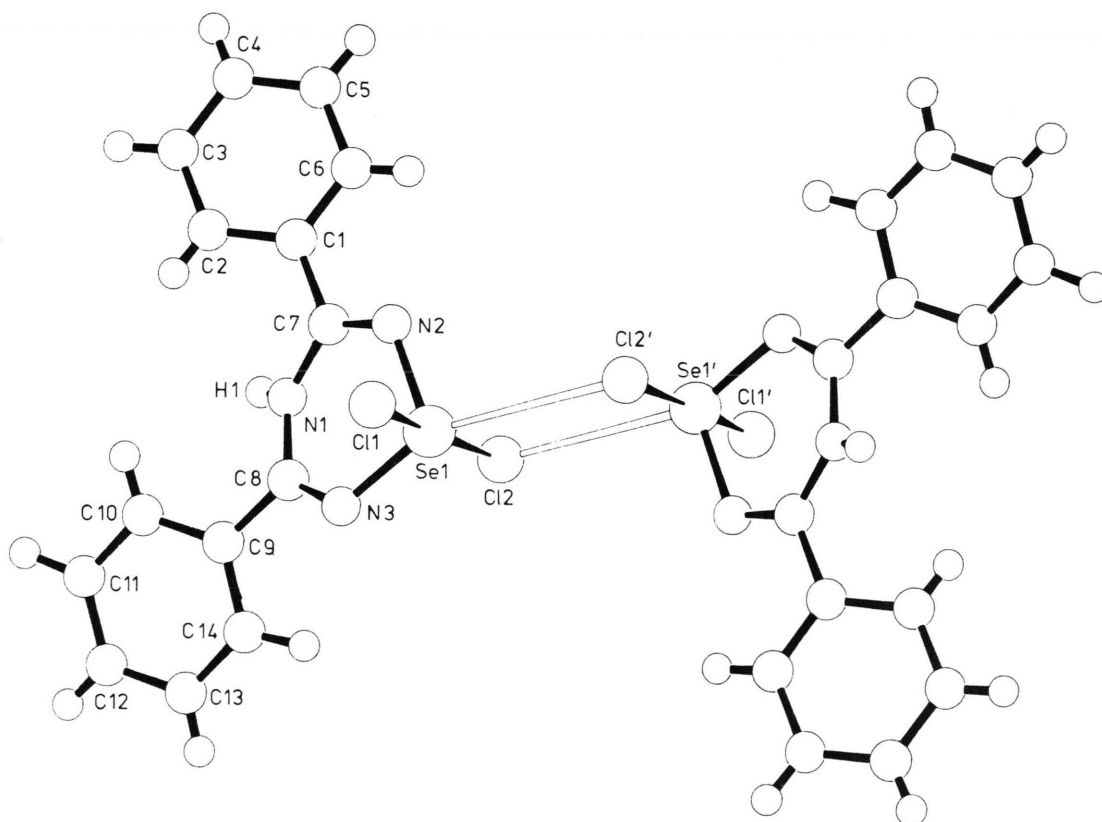


Abb. 1. Wiedergabe eines dimeren $\text{SeCl}_2\text{C}_2\text{N}_3\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Moleküls in SCHAKAL-Darstellung.

Tab. II. Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] im $[\text{SeCl}_2(\text{HNC}_2\text{N}_2\text{Ph}_2)]_2$.

| | | | |
|--------------|----------|--------------------|----------|
| Se(1)–Cl(1) | 241,7(1) | Cl(1)–Se(1)–Cl(2) | 173,9(1) |
| Se(1)–Cl(2) | 241,6(1) | Cl(1)–Se(1)–Cl(2') | 84,9(1) |
| Se(1)–Cl(2') | 339,3(1) | Cl(2)–Se(1)–Cl(2') | 89,4(1) |
| Se(1)–N(2) | 182,2(2) | Se(1)–Cl(2)–Se(1') | 90,6(1) |
| Se(1)–N(3) | 181,5(2) | N(2)–Se(1)–N(3) | 105,6(1) |
| N(2)–C(7) | 129,4(3) | N(2)–Se(1)–Cl(1) | 90,7(1) |
| N(3)–C(8) | 130,7(3) | N(2)–Se(1)–Cl(2) | 92,3(1) |
| N(1)–C(7) | 138,2(3) | N(3)–Se(1)–Cl(1) | 92,9(1) |
| N(1)–C(8) | 137,3(3) | N(3)–Se(1)–Cl(2) | 91,4(1) |
| C(7)–C(1) | 148,2(3) | Se(1)–N(2)–C(7) | 115,4(2) |
| C(8)–C(9) | 147,5(3) | Se(1)–N(3)–C(8) | 115,5(2) |
| N(1)–H(1) | 83(3) | N(1)–C(7)–N(2) | 126,0(2) |
| | | N(1)–C(8)–N(3) | 125,4(2) |
| | | C(7)–N(1)–C(8) | 126,5(2) |
| | | H(1)–N(1)–C(7) | 117(2) |
| | | H(1)–N(1)–C(8) | 116(2) |
| | | N(1)–C(7)–C(1) | 115,5(2) |
| | | N(1)–C(8)–C(9) | 116,3(2) |
| | | N(2)–C(7)–C(1) | 118,5(2) |
| | | N(3)–C(8)–C(9) | 118,4(2) |
| | | C(7)–C(1)–C(2) | 120,2(2) |
| | | C(7)–C(1)–C(6) | 119,7(2) |
| | | C(8)–C(9)–C(10) | 122,0(2) |
| | | C(8)–C(9)–C(14) | 118,5(2) |

als der Erwartungswert einer C=N-Doppelbindung (128 pm [14]), sind die Abstände N(1)–C(7) bzw. N(1)–C(8) mit im Mittel 138 pm deutlich kürzer als C–N-Einfachbindungslängen (etwa 147 pm [14]). Auch dieser Umstand spricht für einen merklichen Anteil an Resonanzform B mit partiell delokalisierten π -Bindungen. Begünstigt wird diese Situation durch die planare Umgebung am Stickstoffatom N(1) (Winkelsumme 359,5°). Zwei $\text{SeCl}_2(\text{HNC}_2\text{N}_2\text{Ph}_2)$ -Einheiten sind durch schwache Wechselwirkungen über die Chloratome Cl(2) bzw. Cl(2') zu einem zentrosymmetrischen Dimeren verknüpft (Abb. 1). Die langen Se–Cl-Kontakte betragen 339,3(1) pm, was zwar deutlich kürzer ist als der

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ [18]. U-Werte als 10^{-4} -fache in pm^2 .

| Atom | x | y | z | U |
|-------|---------|----------|---------|----------|
| Se(1) | 809(1) | 1376(1) | 1037(1) | 0,026(1) |
| Cl(1) | 1148(1) | 3612(1) | 564(1) | 0,036(1) |
| Cl(2) | 314(1) | – 884(1) | 1351(1) | 0,041(1) |
| N(1) | 2667(2) | 832(2) | 2806(1) | 0,027(1) |
| N(2) | 2518(2) | 1015(2) | 1095(2) | 0,028(1) |
| N(3) | 635(2) | 1850(2) | 2256(1) | 0,028(1) |
| C(1) | 4551(2) | 465(2) | 2054(2) | 0,026(1) |
| C(2) | 5407(3) | 845(3) | 2889(2) | 0,032(1) |
| C(3) | 6711(3) | 615(3) | 2958(2) | 0,040(2) |
| C(4) | 7181(3) | 6(3) | 2197(2) | 0,042(2) |
| C(5) | 6344(3) | – 380(3) | 1377(2) | 0,039(2) |
| C(6) | 5021(3) | – 146(3) | 1297(2) | 0,031(1) |
| C(7) | 3157(2) | 782(2) | 1952(2) | 0,024(1) |
| C(8) | 1542(2) | 1430(2) | 2944(2) | 0,025(1) |
| C(9) | 1370(2) | 1618(2) | 3957(2) | 0,026(1) |
| C(10) | 2414(3) | 1814(3) | 4702(2) | 0,034(1) |
| C(11) | 2198(3) | 1984(3) | 5644(2) | 0,040(2) |
| C(12) | 955(3) | 1941(3) | 5848(2) | 0,041(2) |
| C(13) | – 86(3) | 1755(3) | 5118(2) | 0,043(2) |
| C(14) | 116(3) | 1597(3) | 4170(2) | 0,035(1) |

van der Waals-Abstand von 380 pm, aber dennoch nur eine sehr schwache Bindung anzeigt. Dies äußert sich auch indirekt in den Se–Cl-Bindungslängen von terminalem und brückengebundenem Chloratom, die beide innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß sind. Der Bindungswinkel Cl(1)–Se(1)–Cl(2) weicht mit 173,9(1)° nur wenig von der gestreckten Achse ab. Berücksichtigt man die sterische Wirksamkeit des Elektronenpaares am Selenatom, so ergibt sich für die Selenatome insgesamt eine verzerrt φ -oktaedrische Umgebung.

Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte diese Arbeit in dankenswerter Weise.

- [1] R. T. Boeré, R. T. Oakley und R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **331**, 161 (1987).
- [2] C. Ergezinger, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1119 (1988).
- [3] K. Dehnicke, C. Ergezinger, E. Hartmann, A. Zinn und K. Höslér, *J. Organomet. Chem.* **352**, C1 (1988).
- [4] S. Maier, W. Hiller, J. Strähle, C. Ergezinger und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1628 (1988); siehe dort weitere Literatur.
- [5] C. Ergezinger, A. El-Kholi, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **568**, 55 (1989).
- [6] W. Hiller, E. Hartmann und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **44b**, 495 (1989).
- [7] D. Fenske, A. Frankenau und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [8] H. Bärnighausen, T. v. Volkmann und J. Jander, *Acta Crystallogr.* **21**, 571 (1966).
- [9] A. Engelbrecht, *Monatsh. Chem.* **92**, 1273 (1961).
- [10] H. W. Roesky, K.-L. Weber und J. W. Bats, *Chem. Ber.* **117**, 2686 (1984).
- [11] V. Luzzati, *Acta Crystallogr.* **4**, 193 (1951).
- [12] A. Gieren und V. Lamm, *Acta Crystallogr.* **B38**, 2605 (1982).
- [13] M. R. Bryce, C. D. Reynolds, P. Hanson und J. M. Vernon, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1981**, 607.
- [14] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [15] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen (1986).
- [16] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).
- [17] E. Keller, SCHAKAL-86, A FORTRAN-Program for the Graphical Representation of Molecules and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
- [18] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).