

### Kristallstruktur von 1,1-Dichlor-3,5-diphenyl-4-H-1,2,4,6- $\lambda$ 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- $\lambda$ 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

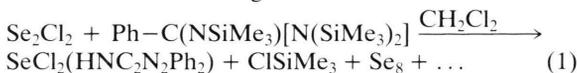
1,1-Dichloro-3,5-diphenyl-4-H-1,2,4,6- $\lambda$ 4-selenatriazine, Preparation, Crystal Structure

The title compound has been prepared as a by-product of the reaction of  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  with N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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 ( $-65^\circ\text{C}$ ):  $a = 1050.1(4)$ ,  $b = 1018.9(4)$ ,  $c = 1402.1(6)$  pm;  $\beta = 99.78(3)^\circ$ . The compound forms centrosymmetric dimeric molecules with  $\text{SeCl}_2\text{Se}$  bridges (bond lengths 241.6(1) and 339.3(1) pm), the selenium atoms being members of nearly planar  $\text{SeNCNCN}$  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  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  mit N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin in Dichlormethan entsteht.

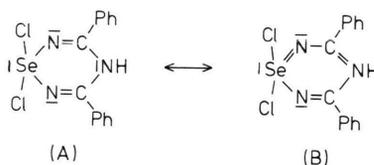
Die Umsetzung der Reaktanden bei R.T. verläuft uneinheitlich; neben dem Entstehen von rotem Selen enthält der alsbald entstehende Niederschlag weitere, von uns nicht näher identifizierte Produkte. Eva-

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

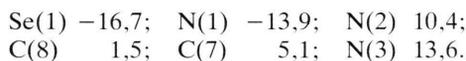


entspricht einer Redox-Reaktion, da nach der Strukturanalyse (s. u.) eine Selenverbindung mit Selen der Oxidationszahl (+IV) entstanden ist. Die Herkunft des Protons am N-Atom des Heterocyclus ist entweder auf den Einfluß partieller Hydrolyse oder auf die Mitwirkung des Lösungsmittels zurückzuführen.

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  $\pi$ -Bindungsanteil ( $\sim 178$  pm) und solchen ohne nennenswertem  $\pi$ -Bindungsanteil der SeN-Bindung ( $\sim 185$  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  $\text{Se}_4\text{N}_4$  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.  $(t\text{-Bu})_6\text{N}_6\text{Se}_9$  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  $\pi$ -Bindungsanteilen erklärt wird [11–13]. Zu der Annahme von  $\pi$ -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 $\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	$-65^\circ\text{C}$
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$3-56^\circ$ ; $\omega$ -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 = \sum  F_o  -  F_c  / \sum  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.

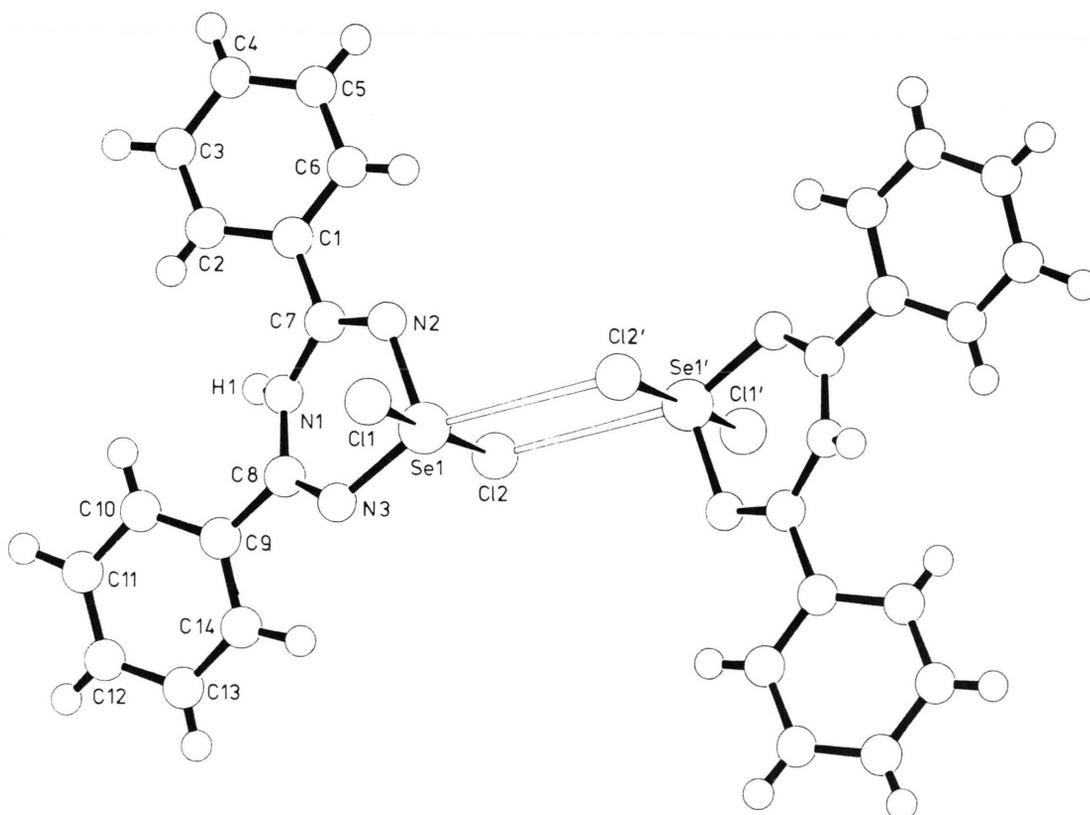


Abb. 1. Wiedergabe eines dimeren  $\text{SeCl}_2\text{C}_2\text{N}_3\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Moleküls in SCHAKAL-Darstellung.

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  $\pi$ -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  $\text{pm}^2$ .

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  $\varphi$ -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).