

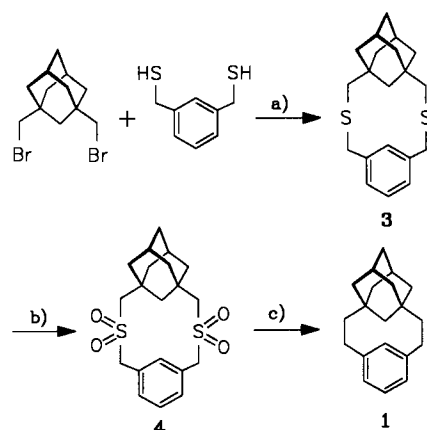
$\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.99 \text{ mm}^{-1}$ , 6755 gemessene Intensitäten,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ . Von den 5728 unabhängigen Reflexen waren 4281 mit  $F > 3\sigma(F)$  beobachtet. Strukturlösung: Patterson-Methode (SHELX-86[12]). Es wurden 424 Parameter verfeinert.  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.051$ . GOF = 1.40. Restelektronendichte:  $\pm 1.2 \times 10^{-3} \text{ e nm}^{-3}$ . Die Datensätze wurden auf einem Stoe-AED mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ nm}$ ) bei  $T = -85^\circ\text{C}$  (3a) und  $T = 25^\circ\text{C}$  (4 und 5) gesammelt. Semiempirische Absorptionskorrektur (XEMP[12]) (3a: 216 Daten, 4: 168 Daten, 5: 210 Daten). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach einem Reitermodell in die Verfeinerung einbezogen[11]. 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-54571, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] T. Don Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2271.

[10] T. Don Tilley, R. A. Andersen, A. Zalkin, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2644.

[11] D. J. Berg, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Organometallics* 7 (1988) 1858.

[12] G. M. Sheldrick, *SHELX-86*, Programm zur Strukturlösung und Verfeinerung, Göttingen 1986.

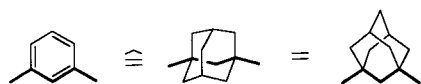


Schema 2. a) Verdünnungsprinzip, 2 Äquiv. NaOH, EtOH/ $\text{C}_6\text{H}_6$  (4:1), 78 h Rückfluß, 12 h Raumtemperatur, 40%; b) HOAc,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), 5 h Rückfluß, 65%; c)  $10^{-4}$  Torr,  $550^\circ\text{C}$ , 50%.

## Das erste verklammerte und stark deformierte Adamantan\*\*

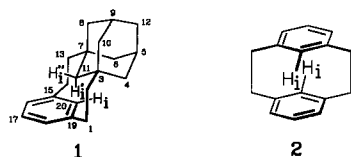
Von Fritz Vögtle\*, Joachim Dohm und Kari Rissanen

Können Benzolringe in gespannten Makrocyclen durch Adamantan-Bausteine ersetzt werden? Wenn ja, stünde ein allgemeines Konzept zur Verfügung, die Lipophilie, Ringspannung, Hohlraumgröße und -gestalt von Cyclophanen und Wirtverbindungen zu variieren. Winkelvergleiche zwischen Adamantan und Benzol (Schema 1) zeigen, daß die Brückenkopf-Bindungen in 1,3-Stellung wie die *m*-Phenyl-Bindungen einen Winkel von ca.  $120^\circ$  bilden.



Schema 1.

Für das in diesem Sinne von uns konzipierte neue Kohlenwasserstoff-Phan 1 war eine grundsätzlich andere Stereochemie als für das bekannte [2.2]Metacyclophan 2 zu erwarten, da drei intraannulare  $\text{H}_i$ -Wasserstoffatome ins Zehnring-Innere ragen.



Die Synthese von 1 ( $\text{Fp} = 78\text{--}79.5^\circ\text{C}$ ) gelang über die Dithia[3.3]cyclophan-Route, ausgehend von 1,3-Bis(mercaptomethyl)benzol und 1,3-Bis(brommethyl)adamantan<sup>[1]</sup>

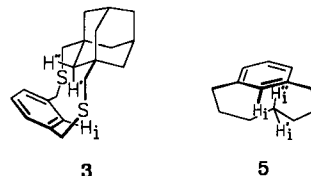
[\*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. J. Dohm  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Dr. Kari Rissanen  
Department of Chemistry  
University of Jyväskylä  
Kyläkinkatu 1–3, SF-40100 Jyväskylä (Finnland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 334: Wechselwirkungen in Molekülen), dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für J. D.) und der Bayer AG, Leverkusen, gefördert (Adamantan-Spende). Dr. G. Eckhardt und C. Schmidt danken wir für EI-Massenspektren bzw. NMR-Spektren.

zum Dithia[3.3]phan 3 (40% Ausb.)<sup>[2]</sup> mit anschließender Sulfonpyrolyse (50% Ausb.)<sup>[3]</sup> (Schema 2).

Das „[2.2](1,3)Adamantanometacyclophan“ 1<sup>[4]</sup> ergibt einen intensiven Molekülpeak im Massenspektrum ( $m/z$  266) und charakteristische  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Die Signale von  $\text{H}_i$  und  $\text{H}_i'$  sind stark hochfeldverschoben ( $\delta = -0.10$  und  $+0.06$ )<sup>[5]</sup>, während  $\text{H}_i$  am Benzolring bei  $\delta = 7.75$  absorbiert. Noch stärker hochfeldverschobene Signale (bis zu  $\delta = -2.18$ ) bieten das Dithiaphan 3 und das Disulfon 4 (vgl. Tabelle 1).



Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 1 bleibt auch bei  $116^\circ\text{C}$  (90 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ) und bei  $126^\circ\text{C}$  (90 MHz;  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ) weitgehend unverändert; lediglich das AB-Muster der Signale von  $\text{H}_i$  und  $\text{H}_i'$  geht in ein AM-Muster über, wobei das Signal des stärker abgeschirmten  $\text{H}_i$  zu noch höherem, das des weniger abgeschirmten  $\text{H}_i'$  zu tieferem Feld verschoben wird (vgl. Tabelle 1). Die Erhöhung der Temperatur hat of-

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen intraannularer Protonen in 1, 3, 4 sowie 5 und 2.

Verb.	$\delta(\text{H}_i)$	$\delta(\text{H}_i')$	$\delta(\text{H}_i'')$	$T/^\circ\text{C}$	Lösungsmittel
1	7.75	-0.10	0.06	25	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$ [a]
		-0.18	-0.04	25	$\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ [b]
		-0.27	0.29	126	$\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ [b]
		-0.07	0.27	25	$[\text{D}_8]\text{Toluol}$ [b]
		-0.12	0.50	116	$[\text{D}_8]\text{Toluol}$ [b]
3	7.63	1.41	-2.18	25	$\text{CDCl}_3$ [a,c]
4	7.67	1.95	-1.72	25	$[\text{D}_6]\text{DMSO}$ [a,c]
5	7.43 [d]	-0.18	-0.18	25	$\text{CDCl}_3$ [e]
		> 0.50	-1.33	-73.5	$\text{CDCl}_3$ [e]
2	4.25			25	$\text{CDCl}_3$

[a] 200 MHz. [b] 90 MHz. [c] Vgl. [2]. [d] 100 MHz, vgl. [6]. [e] 60 MHz, vgl. [6].

fenbar einen Einfluß auf die Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem aromatischen System und damit auf den Ringstromeffekt, der die gegenläufige Verschiebung der  $\text{H}_i'$ - und  $\text{H}_i''$ -Signale verursacht. Aus diesen Beobachtungen schließen wir, daß 1 konformativ starr ist und in der *anti*-Konformation vorliegt.

Vergleicht man diese Befunde mit den  $^1\text{H}$ -NMR-Ergebnissen des entsprechenden [7]Metacyclophans **5**<sup>[6]</sup>, bei dem eine Ringinversion nur eine Barriere von  $\Delta G^\ddagger = 48 \text{ kJ mol}^{-1}$  hat, ist die konformative Starrheit des Adamantanophans **1** bemerkenswert. Dieses weist im Gegensatz zu **5** eine versteifte aliphatische „Kette“ auf. Die beiden aliphatischen Brücken in **1** und **5** unterscheiden sich daher stark in ihrer Raumbeanspruchung und insbesondere in ihrer Wechselwirkung mit dem aromatischen  $\text{H}_\text{f}$ -Proton.

Nach der Röntgenstrukturanalyse ist **1** trotz des „kugelige“ Adamantan-Bausteins ähnlich wie das [2.2]Metacyclophan **2** in der *anti*-Konformation fixiert (Abb. 1)<sup>[7,8]</sup>.

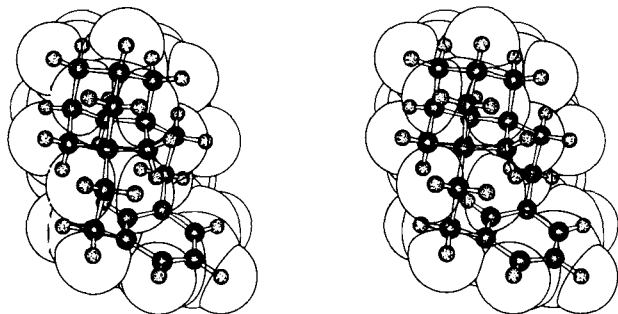


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (Stereobild).

Besonders auffällig ist die starke Verzerrung des Adamantangerüsts in **1**. Um die sterischen Wechselwirkungen im Innern des Makrocyclus zu vermindern, ist C11 vom aromatischen Ring weggebogen (Entfernung C11-C20 278.6 pm, vgl. Abb. 2); dadurch werden der Cyclohexansessel des Ada-

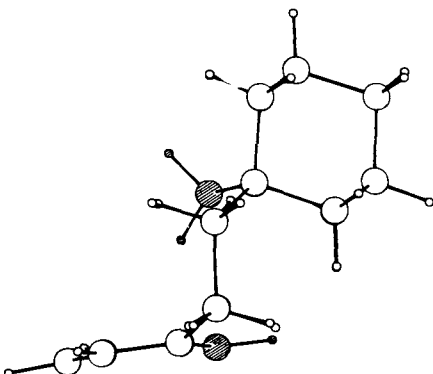


Abb. 2. Struktur von **1** im Kristall (seitliche Ansicht); die „hinteren“ Bereiche sind von den vorderen exakt verdeckt, damit die Position der intraannularen Atome (schraffiert) optimal zu sehen ist.

mantanteils abgeflacht und die Winkel C10-C3-C11 und C8-C7-C11 auf für  $\text{sp}^3$ -Kohlenstoffatome ungewöhnlich kleine Werte ( $100.6^\circ$  bzw.  $100.3^\circ$ ) gestaucht. Zugleich sind die Adamantan-Bindungen C7-C8 und C3-C10 auf 154.8 bzw. 154.5 pm verlängert, während die Bindungen C5-C6 und C4-C5 auf 150.8 bzw. 150.5 pm verkürzt sind. Dies ist um so bemerkenswerter, als die bekannten, durch Substituenten sterisch überhäuften Adamantanverbindungen, z. B. Biadamantan oder Biadamantyliden, weit weniger deformiert sind<sup>[9]</sup>.

Die Bindungslängen und -winkel im Benzolring von **1** sind stärker verzerrt als im [2.2]Metacyclophan **2** (Werte in Klammern), z. B. C18-C19 141.6 pm (138.2 pm), C17-C18 136.0 pm (138.7 pm) und C18-C19-C20  $116.4^\circ$  ( $117.3^\circ$ ). Auch die für das [2.2]Metacyclophan charakteristische wan-

nenförmige Deformation des Benzolrings ist in **1** noch ausgeprägter: C20 ist um 16.7 pm (14.3 pm) und C17 um 7.4 pm (4.2 pm) aus der Ringebene deplaziert, die entsprechenden Winkel betragen  $14.3^\circ$  für C20 und  $6.5^\circ$  für C17 ( $11.9^\circ$  bzw.  $3.5^\circ$  in **2**)! Schließlich sind auch die  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Brücken mit 157.0 bzw. 157.8 pm stärker gedehnt als im [2.2]Metacyclophan (155.9 pm).

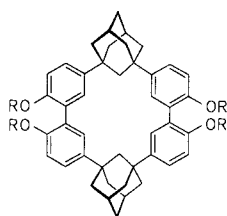
Die durch den Adamantan-Baustein erhöhte Spannung in **1** gegenüber **2** wird also durch Deformation sowohl des rigiden Adamantans als auch des Benzolrings ausgeglichen. Nach MM2(85)-Rechnungen ist die Spannungsenergie von **1** annähernd um den Faktor 2.5 höher als die des [2.2]Metacyclophans **2**<sup>[10]</sup>.

Die Untersuchung zeigt, daß sich das starre Adamantan-gerüst durch Verklammerung signifikant verzerren läßt, was bisher durch Substitution mit sperrigen Substituenten nicht erreichbar war. Sie zeigt weiter, daß es möglich ist, Benzolringe auch in gespannten Ringverbindungen durch Adamantan-Einheiten als „starre“ Bausteine zu ersetzen. Dadurch eröffnen sich neue Möglichkeiten vor allem innerhalb der Phanchemie, wo Aren-Einheiten (Benzol, Naphthalin, Pyridin, Thiophen etc.) gegen Adamantan und verwandte Kohlenwasserstoffe und Heteropolycyclen ausgetauscht werden können<sup>[11,12]</sup>. Darüber hinaus sollten transannulare chemische Reaktionen dieser neuen „Aliphane“<sup>[4]</sup> möglich sein, im Verlauf derer – wie bei den [2.2]Phanen üblich – neue polycyclische Kohlenwasserstoffe gebildet werden, die auf andere Weise kaum zugänglich sind.

Eingegangen am 19. März 1990 [Z 3862]

- [1] a) S. Landa, Z. Kamycek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **24** (1959) 1320; b) eine verbesserte Synthese wird in [2] beschrieben.
- [2] F. Vögtle, J. Dohm, M. Nieger, K. Rissanen, *Chem. Ber.*, in Druck.
- [3] a) F. Vögtle, L. Rossa, *Angew. Chem.* **91** (1979) 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 514.
- [4] „Adamantanophan“ entspricht im strengen Sinn nicht der Phan-Nomenklatur, da bei dieser Bezeichnung die aliphatische Adamantan- wie eine „aromatische“ Einheit behandelt wird. Dies erscheint regelwidrig, ist aber wegen der entstehenden kurzen und einprägsamen Namen zweckmäßig. Zum Vergleich: Pentacyclo[9.3.3.1.1<sup>4,8</sup>.1<sup>13,16</sup>]eicosa-4,6,8(20)-trien (IUPAC-Name), Pentacyclo[016.1<sup>1,5</sup>.1<sup>1,7</sup>.1<sup>3,7</sup>.1<sup>10,14</sup>]eicosan-10,12,14(20)-trien (Nomenclatur [13]), [1<sup>3,7</sup>.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,7</sup>][11]Metacyclophan (herkömmliche Phan-Nomenklatur [14]), [2.2](1,3)Adamantanometacyclophan („Araliphan“-Bezeichnung). Aus diesem Grund sind entsprechende Verbindungsamen in der Literatur (z. B. Triquinacenophan [15], Cyclooctatetraenophan [16]) bereits gemünzt worden. Es erscheint angebracht, araliphatische Verbindungen wie **1**, **3** und **4** als „Araliphane“, voll-aliphatische Phan-Analoga als „Aliphane“ (von *aliphatisch*) einzuordnen.
- [5] Spektroskopische Daten von **1** (Bezeichnung siehe Formel):  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS):  $\delta = 7.75$  (s, 1 H; 20-H); 7.20 (t,  $^3J = 7.4 \text{ Hz}$ , 1 H; 17-H); 6.96 (d,  $^3J = 7.4 \text{ Hz}$ , 2 H; 16,18-H); 3.14, 2.65 (AB,  $^2J = 13.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 12.1/3.6 \text{ Hz}$ , 4 H; 1-H<sub>ax/eq</sub>, 14-H<sub>ax/eq</sub>); 2.53, 1.29 (AB,  $^2J = 12.0 \text{ Hz}$ , 4 H; 4,6-H<sub>ax</sub>, 4,6-H<sub>eq</sub>); 2.23 (m, 1 H; 5-H); 1.98 (m, 1 H; 9-H); 1.65 (tt,  $^3J = 3.2 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.0 \text{ Hz}$ , 2 H; 12-H); 1.41, 0.87 (AB,  $^2J = 12.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 12.0/3.6 \text{ Hz}$ , 4 H; 2-H<sub>ax/eq</sub>); 13-H<sub>ax/eq</sub> 1.36 (m, 4 H; 8-H, 10-H); 0.06 (dt,  $^2J = 16.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 3.0 \text{ Hz}$ , 1 H; 11-H<sub>eq</sub>); -0.10 (d,  $^2J = 16.6 \text{ Hz}$ , 1 H; 11-H<sub>ax</sub>).  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.32 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 145.7$  (C-15, C-19); 140.5 (C-20); 130.0 (C-17); 127.4 (C-18, C-16); 50.6 (C-8, C-10); 42.6 (C-2, C-13); 41.1 (C-11); 39.2 (C-12); 37.3 (C-6, C-4); 32.3 (C-1, C-14); 32.2 (C-9); 31.4 (C-3, C-7); 29.0 (C-5). Die Zuordnung erfolgte durch H-H- und C-H-COSY-, Spin-echo- sowie  $^1\text{H}\{^1\text{H}\}$ -NOE-Differenz-NMR-Spektroskopie. MS (70 eV):  $m/z$  266.2027 ( $M^+$ , 100%) (ber. 266.2028).
- [6] S. Hirano, H. Hara, T. Hiayama, S. Fujita, H. Nozaki, *Tetrahedron* **31** (1975) 2219.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1**: Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14);  $a = 1149.6(1)$ ,  $b = 1558.7(2)$ ,  $c = 916.7(1) \text{ pm}$ ,  $\beta = 112.20(1)^\circ$ ;  $V = 1519.7(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.164 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $M_{\text{ox}}$  ( $\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$ );  $\mu = 0.06 \text{ mm}^{-1}$ ;  $F(000) = 584$ ;  $T = 296 \pm 1 \text{ K}$ ; Kristallabmessungen:  $0.20 \times 0.18 \times 0.24 \text{ mm}$ ; CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius); Korrekturen: Lorentz-Polarisation, linearer 5%-Abfall (korrigiert mit Faktoren 1.000 bis 1.024 auf  $I$ );  $2\theta = 4\text{--}50^\circ$ ;  $hkl$ -Bereiche:  $h = -13\text{--}12$ ,  $k = -18\text{--}0$ ,  $l = 0\text{--}10$ ; 2779 gemessene, unabhängige Reflexe, davon 1417 mit  $I > 3.0 \sigma I$ . Die Struktur wurde mit MULTAN gelöst (Least-Squares-Fourier-Methode). Verfeinerung:  $R = 0.045$ ,  $R_w = 0.055$ , anisotrop verfeinert für Nicht-H-Atome, die H-Atome wurden nach der  $\Delta F$ -

- Karte bestimmt und mit festgelegten, isotropen Temperaturfaktoren verfeinert (Programme SDP und PLUTO). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] Auch das Dithiaphan **3** wurde röntgenstrukturanalytisch charakterisiert, vgl. [2].
- [9] a) S. C. Swen-Walstra, G. J. Visser, *Chem. Commun.* 1971, 82; b) R. A. Alden, J. Kraut, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 74; c) O. Ermer, *ibid.* 110 (1988) 3747; d) O. Ermer, C.-D. Bödecker, *Chem. Ber.* 114 (1981) 652; e) M. A. Flamm-ter Meer, H.-D. Beckhaus, K. Peters, H.-G. von Schnering, C. Rüchardt, *ibid.* 118 (1985) 4665.
- [10] MM2(85)/MMP2-Rechnungen (auf HP 9000/825S SRX) ergaben für **1** eine  $\sigma$ -Spannungsenergie von  $216.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , für **2** eine von  $85.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; semiempirische Berechnungen mit AM1 (auf CONVEX C 220) ergaben für **1** eine SCF-Standardbildungsenthalpie von  $50.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , für **2** eine von  $181.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; wir danken Dipl.-Chem. P. M. Windscheif für die Berechnungen. Spannungsenergien weiterer kleiner, gespannter Cyclophane: F. Bickelhaupt, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 373.
- [11] Dies wird untermauert durch unsere Synthese von Makrocyclen des Typs **6**, die formal durch Ersatz von zwei Benzolringen durch Adamantan-Einheiten im Hexa-*m*-phenylen [17] hervorgehen. Die Schwerlöslichkeit des



6: R = H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>COOEt

- Hexa-*m*-phenylen blieb allerdings auch nach dem Einbau der Adamantangerüste weitgehend erhalten. Folgende Makrocyclen wurden massenspektrometrisch nachgewiesen: **6** (R = H): EI-MS,  $m/z$  ber. 636.3228, gef. 636.3259 ( $M^+$ ); **6** (R = CH<sub>3</sub>): EI-MS,  $m/z$  629 ( $M^+$ ); **6** (R = CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>): EI-MS,  $m/z$  980 ( $M^+$ ).
- [12] Ungespannte makrocyclische Polyether mit einer Adamantan-Einheit: A. A. Chaikovskaya, T. N. Kudrya, A. M. Pinchuk, *Zh. Org. Khim.* 25 (1989) 2000.
- [13] N. Lozac'h, A. L. Goodson, *Angew. Chem.* 96 (1984) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 1.
- [14] F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* 26 (1970) 5847.
- [15] W. P. Roberts, G. Shoham, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4895.
- [16] L. A. Paquette, M. A. Kesselmayr, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1258.
- [17] H. A. Staab, F. Binnig, *Chem. Ber.* 100 (1967) 293.

## Niedrigdimensionale Polychalcogenid-Verbindungen: Die ungewöhnlichen Strukturen von $[\text{AuSe}_5]_n^{3n-}$ und $[\text{AuSe}_{13}]_n^{3n-}$ \*\*

Von Younbong Park und Mercouri G. Kanatzidis \*

Festkörperverbindungen mit den vielseitig verwendbaren Polychalcogenido-Liganden  $\text{Q}_2^{2-}$  sind selten, da diese Liganden thermisch instabil sind und bei den für Festkörperreaktionen üblichen hohen Temperaturen Chalcogen freisetzen. Dagegen ist die Synthese von molekularen Polychalcogeniden unter Normalbedingungen ein aktuelles Forschungsgebiet<sup>[1]</sup>. Wir glauben, daß im „mittleren“ Temperaturbereich zwischen 150 und 350 °C eine Vielzahl interessanter Polychalcogenid-Verbindungen als Intermediate gebildet werden und auch identifiziert werden können, wenn geeignete Solventien (z. B. Salzschnmelzen) zur Verfügung stehen. Dieser Temperaturbereich ist bisher weder für die Synthese von

Festkörper- noch von Molekülverbindungen genutzt worden<sup>[2]</sup>, da die normalerweise für Reaktionen nahe Raumtemperatur verwendeten (nicht)wäßrigen Lösungsmittel nicht geeignet sind und „echte“ Festkörperreaktionen noch nicht stattfinden. Dies trifft insbesondere für die Chalcogenid-Chemie zu<sup>[3]</sup>. Früher wurden zur Herstellung von Kristallen binärer Halbleitermaterialien<sup>[4, 5]</sup> bei hohen Temperaturen ( $T > 700^\circ\text{C}$ ) Salzschnmelzen verwendet. Insbesondere Alkalimetall-Polychalcogenide haben sehr niedrige Schmelzpunkte<sup>[6]</sup> (um  $150^\circ\text{C}$ ) und können nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als Reagens (d. h. als Chalcogen- und Alkalimetall-Donatoren) dienen. Kürzlich wurde berichtet, daß in Polychalcogenid-Schnmelzen bei 210–375 °C Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{K}_4\text{Ti}_3\text{S}_{14}$ <sup>[7]</sup>,  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Se}_8$ <sup>[8]</sup>,  $\text{K}_3\text{Nb}_2\text{Se}_{11}$ <sup>[9]</sup>,  $\alpha$ ,  $\beta$ - $\text{KCuS}_4$ <sup>[10]</sup>,  $\text{K}_2\text{Hg}_3\text{Q}_4$ <sup>[11]</sup> ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) und  $\text{K}_2\text{Hg}_6\text{S}_7$ <sup>[12]</sup> gebildet werden. Wir berichten jetzt über zwei bemerkenswerte Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{KAuSe}_5$ , **1** und  $\text{KAu}_3\text{Se}_{13}$ , **2**, die durch eine Reaktion in der Salzschnmelze bei  $250^\circ\text{C}$  dargestellt wurden. Die Strukturen von **1** und **2**, den ersten Gold-Polselenid-Festkörperverbindungen, wurden röntgenstrukturanalytisch bestimmt.

Die Struktur von **1** (Abb. 1) besteht aus einer kovalent verknüpften Kette aus  $[\text{AuSe}_5]_n^{3n-}$ -Anionen und  $\text{K}^+$ -Gegen-

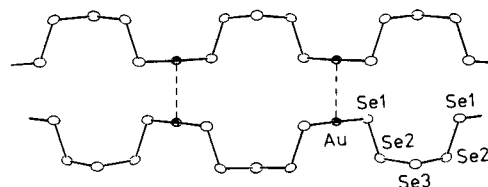


Abb. 1. ORTEP der Struktur der  $[\text{AuSe}_5]_n^{3n-}$ -Ketten. Gut ist die über kurze  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakte herbeigeführte „Dimerisierung“ zu erkennen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]:  $\text{Au-Se1}$  2.410(4),  $\text{Se1-Se2}$  2.363(6),  $\text{Se2-Se3}$  2.343(5);  $\text{Se1-Se2-Se3}$  104.2(2),  $\text{Se2-Se3-Se2}$  104.2(3),  $\text{Au-Se1-Se2}$  101.4(2).

ionen. Die  $[\text{AuSe}_5]_n^{3n-}$ -Ketten enthalten  $\text{Se}_3^{2-}$ -Anionen, die zwei Au-Atome über terminale Se-Atome verbrücken. Die  $[\text{AuSe}_5]_n^{3n-}$ -Einheiten können formal als Derivat von  $[\text{AuSe}]_n^{n-}$ <sup>[13]</sup> angesehen werden, in dem die  $\text{Se}^{2-}$ -Ionen durch  $\text{Se}_3^{2-}$ -Liganden ersetzt sind. Die  $\text{Au}^+$ -Zentren sind mit Se-Au-Se-Winkeln von  $179.0(2)^\circ$  linear koordiniert. Die  $[\text{AuSe}_5]_n^{3n-}$ -Ketten besitzen kein Symmetriezentrum, haben aber eine senkrechte Spiegelebene durch das  $\text{Se}_3$ -Atom. Die Ketten in **1** liegen parallel zur kristallographischen *c*-Achse. Wie Abbildung 1 zeigt, bestehen Wechselwirkungen zwischen den Ketten, wobei durch enge  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakte von  $2.950(3)$  Å dimere Einheiten gebildet werden<sup>[14]</sup>. Die  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakte sind deutlich kürzer als die in  $\text{KAuSe}$ <sup>[13]</sup> und  $\beta$ - $\text{AuSe}$ <sup>[15]</sup> und vergleichbar denen in  $\text{Ag}_3\text{AuSe}_2$ <sup>[14a]</sup>. Verbindung **1** ist ein schönes Beispiel für  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkungen im Festkörper.  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkungen sind noch nicht vollständig verstanden. Normalerweise führt die Wechselwirkung zwischen zwei gefüllten Metallorbitalen durch Bildung eines bindenden und eines antibindenden Molekülorbitals nicht zu einem bindenden Zustand. Jüngste theoretische Untersuchungen ergaben jedoch eine beträchtliche „Einmischung“ von s- und p-Anteilen (von leeren s- und p-Orbitalen) in die Metallorbitale mit vorwiegend d-Charakter<sup>[16]</sup>. Diese Hybridisierung führt gleichzeitig zu einer stärker bindenden und einer weniger stark antibindenden M-M-Wechselwirkung, also insgesamt zu einer Stabilisierung.

Die Au-Se-Bindungslängen (2.410(4) Å) sind mit denen in  $\text{KAuSe}$ <sup>[13]</sup> (2.414(1) Å) vergleichbar. Die durchschnittlichen Se-Se-Abstände in  $\text{KAuSe}$ , **1** liegen im normalen Bereich

[\*] Prof. M. G. Kanatzidis, Y. Park  
Department of Chemistry and  
Center for Fundamental Materials Research  
Michigan State University  
East Lansing, MI 48824 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation mit einem Presidential Young Investigator Award (CHE-8958451) gefördert.