

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

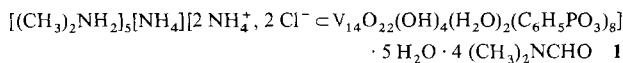
Ein neuartiges „Wirt/Gast“-System mit einem nanometergroßen Hohlraum mit Kationen und Anionen: $[2 \text{ NH}_4^+, 2 \text{ Cl}^- \subset \text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_8]^{6-}$**

Von Achim Müller*, Kai Hovemeier und Ralf Rohlfing

Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

Wirt/Gast-Chemie, molekulare Erkennung und Nanotechnologie sind Schlagworte, die aktuelle Arbeitsgebiete der Chemie kennzeichnen^[1]. Während Beziehungen zwischen elektrophilen „Gast-Ionen“, z.B. Alkalimetall-Ionen, und nucleophilen „Wirt-Molekülen“, z.B. Kronenethern, schon lange intensiv untersucht werden, wurden erst in neuerer Zeit Arbeiten über Anionen-Komplexchemie mit elektrophilen „Wirten“ veröffentlicht^[1]. Polytope Wirte für mehrere Kationen und Anionen oder Kationen/Anionen-Aggregate waren bisher unbekannt^[2]. Derartige Wirt/Gast-Systeme sollten neue Anwendungsmöglichkeiten eröffnen, an ihnen könnten z.B. kooperative, allosterische und regulatorische Effekte sowie die Kondensation von Substraten, die durch den Wirt in räumliche Nähe gebracht werden, untersucht werden^[1]. Wir konnten jetzt die Organisation eines großen Wirtes^[3] (mit Nanometerdimensionen) nachweisen, die wahrscheinlich durch einen neuartigen synergetischen Templateffekt durch ein Kation/Anion-Aggregat erfolgt. Ungewöhnlich ist dabei auch die Art der Ankopplung der Gäste an den Wirt.

Durch Reaktion von Ammoniummetavanadat mit Phenylphosphonsäure und Hydrazinhydrat in Gegenwart von Dimethylammoniumchlorid bildet sich in einem 3:1-Gemisch aus Wasser und *N,N*-Dimethylformamid die Wirt/Gast-Verbindung **1**, die durch Elementaranalyse, manganometrische Titration von V^{IV} , IR-, Raman-, UV/VIS/NIR-Spektroskopie, magnetochemische Messungen, Bindungsvalenzsummenberechnung^[4] sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[5] charakterisiert wurde.



Das Anion von **1** (vgl. Abb. 1 sowie die Fragmentstrukturen in Abb. 2) liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum und hat (ohne die Phenylgruppen) ange-

nähert D_{2h} -Symmetrie. Es besteht (formal) aus zwei $\{\text{V}_5\text{O}_9\}^{3+}$ -Einheiten **2** (mit je einem lokalisierten V^{IV} -Zentrum) und zwei hypothetischen Zweikernkomplexen $[\text{V}_2^{IV}\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_4]^{6-}$ **3**, wobei **2** und **3** (je zwei Einheiten) zusammen einen Hohlraum bilden, in den ein $(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_2$ -Ringsystem **4** inkorporiert ist. **2** liegt ebenfalls als Fragment im Käfigsystem von $[\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{X})]^{9-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[6] aber auch im Komplex $[\text{V}_5\text{O}_9\text{Cl}(\text{tca})_4]^{2-}$ ($\text{tca} = \text{Thiophen-2-carboxylat}$)^[7] vor. **3** seinerseits besteht aus der zentralen $\{\text{V}_2^{IV}\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}^{2+}$ -Gruppe **5** und vier einzähnig koordinierenden Phenylphosphonat-Liganden $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3]^{2-}$ **6** (Abb. 2a). Die drei verbrückenden O-Atome von **5** sind aufgrund der V-O-Abstände und laut Bindungsvalenzsummierung sowie in Übereinstimmung mit der Gesamtladung des Anions zweimal einfach und einmal zweifach (Sauerstoffatom *trans* zu $\text{V}=\text{O}$) protoniert. Wegen der offenen Struktur sollte **3** jedoch im isolierten Zustand nicht stabil sein. Stabilität ist allerdings für einen Komplex mit der gleichen zentralen Einheit **5**, jedoch zwei *zweizähnig* koordinierenden Liganden **6**^[8] zu erwarten.

Durch die formale Kondensation der beiden $\{\text{V}_5\text{O}_9\}^{3+}$ -Einheiten **2** mit zwei Phosphonat-Komplexen **3** unter Bildung von V_2PO_3 -Sechsecken, die den M_3O_3 -Ringen in $[\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{X})]^{9-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) entsprechen, entsteht ein Hohlraum mit Nanometerdimensionen (ca. 1.2 nm zwischen den beiden V^{IV} -Zentren), der durch zwei H_2O -Liganden unterteilt wird (Abb. 1).

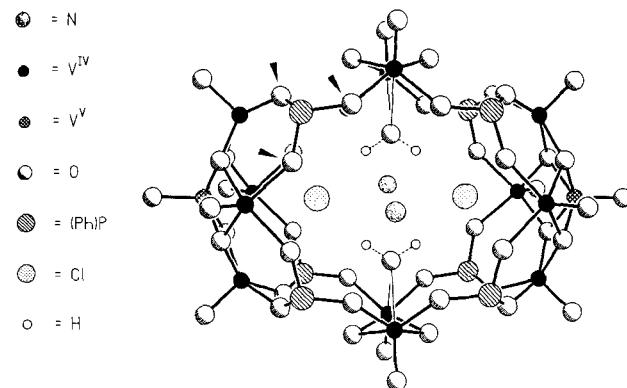


Abb. 1. Struktur des Anions in Kristallen von **1** mit Verdeutlichung der für die Anbindung des „Gast“-Systems an das „Wirt“-System wichtigen Wechselwirkung durch Wasserstoffbrückenbindungen bei Blickrichtung etwa entlang einer der idealisierten C_2 -Achsen (charakteristische Abstände [pm]: $\text{V}=\text{O}_{\text{term}}$ 157.8(3)–160.0(2), $\text{V}^{IV}\text{O}_{\text{br}}$ 185.7(2)–188.8(2), $\text{V}^{IV}\text{O}_{\text{br}}$ 195.1(2)–198.0(2), $\text{V}=\text{O}(\text{H})$ 199.9(2)–200.6(3), $\text{V}=\text{O}(\text{H})_2$ 247.7(3); 252.0(3), $\text{P}=\text{O}$ 151.1(6(3))–152.7(2), $\text{P}=\text{C}$ 179.1(4)–179.9(3); Kennzeichnung der O-Atome eines Phosphonat-Liganden **6** durch Pfeile).

In **1** liegt zweimal ein neuartiger und weitgehend ebener Coronand aus vier PO_2 -Einheiten und vier V-Atomen vor (formal vergleichbar mit einem bisher unbekannten „[16]Krone-8-Kronenether“; Abb. 2b, c), in denen jeweils ein Ammonium-Ion mit Abständen von 299 bis 366 pm zu den acht O-Atomen lokalisiert ist. Die Abweichung der acht O- und vier P-Atome sowie von zwei der vier V-Atome, aber auch des zentralen N-Atoms von der mittleren Ebene der O-Atome liegt bei maximal 27 pm.

Alternativ ließe sich der Hohlraum des Anions von **1** auch aus der intakten inneren Kugelschale von $[\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{X})]^{9-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), die D_{4d} -Symmetrie und die Zusammensetzung ($\text{V}_{18}\text{O}_{24}$) aufweist, entsprechend Abbildung 2d formal

[*] Prof. Dr. A. Müller, Dipl.-Chem. K. Hovemeier, Dipl.-Chem. R. Rohlfing
Fakultät für Chemie der Universität
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Postfach 8640, W-4800 Bielefeld 1

[**] Wir danken Herrn Dr. H. Böge für Diskussionsbeiträge im Zusammenhang mit der Röntgenstrukturanalyse.

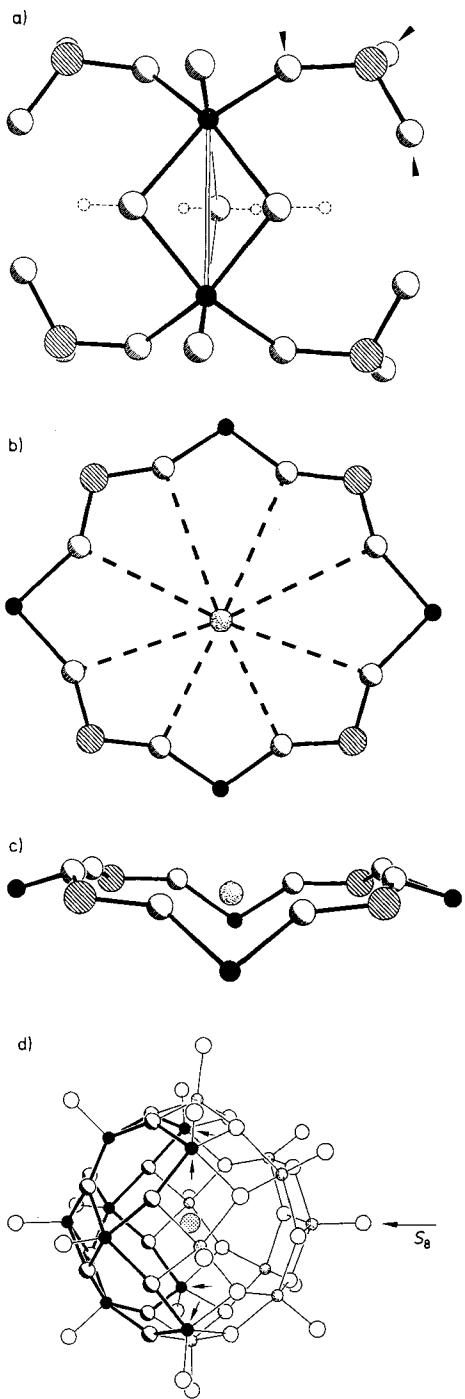


Abb. 2. Wichtige Fragmente von 1: a) hypothetischer Komplex 3 bei Blickrichtung senkrecht zu der von Abbildung 1 (V^{IV} - V^{IV} -Abstand 305 pm; O-Atome von 6 mit Pfeil gekennzeichnet); b) nucleophiler Coronand mit Blickrichtung wie in Abbildung 1 und c) senkrecht dazu zur Verdeutlichung der Nischenlage des NH_4^+ -Ions; d) V_5O_{12} - und $V_5P_4O_{12}$ -Fragment (fett) angegeben als Teil bzw. Hälfte der inneren $V_{18}O_{42}$ -Kugelschalenhälfte von $[H_4V_{18}O_{42}(X)]^{9-}$ ($X = Cl, Br, I$) [6a] (mit Pfeilen gekennzeichnete V-Atome des Äquators müssen zur topologischen Generierung von 1 durch P-Atome ersetzt werden).

herleiten (wichtig für die Verdeutlichung des Templateffekts des Cl^- -Ions; vgl. unten). Dabei wird die $V_{18}O_{42}$ -Schale, in der vierundzwanzig O-Atome ein Pseudo-Rhombenkubooktaeder bilden, entlang des senkrecht zur S_8 -Achse stehenden Äquators nach einem „Reißverschlußverfahren“ so in zwei Teile aufgetrennt, daß die insgesamt je vier V_3O_3 -Sechsecke in den beiden resultierenden Schalenhälften erhalten bleiben. „Anschließend“ werden alle acht Atome des Äquators (in Abb. 2d für eine Kugelschalenhälfte markiert), die zu den V_3O_3 -Sechsecken gehören, durch P-Atome von 6

„ersetzt“. Die zwei so entstandenen substituierten Halbschalen werden nach Verdrehung um 45° gegeneinander mit zwei Einheiten von 5 über acht („zusätzliche“) O-Atome entsprechend Abbildung 1 verknüpft. Danach liegen die „Halbschalen“ symmetrisch zur horizontalen Spiegelebene von 1. Der Bezug zu $[H_4V_{18}O_{42}(X)]^{9-}$ ($X = Cl, Br, I$) wird auch an den ähnlichen $V \cdots Cl$ -Abständen deutlich (von 359 bis 376 pm [6a]).

Die zwölf lokalisierten V^{IV} -Zentren sind, zumindest bei Raumtemperatur und vor allem in den $\{V_5O_9\}^{3+}$ -Fragmenten, magnetisch kaum gekoppelt [4] (die V^{IV} - V^{IV} -Abstände sind mit 367–369 pm zu groß). Dem entspricht auch die grüne Farbe von 1. Da die zwei V^V -Zentren an den Polen kürzere Abstände zu den V^{IV} -Zentren (288–293 pm) aufweisen, sollten im vollreduzierten V_{14}^{IV} -Cluster stärkere antiferromagnetische Wechselwirkungen vorliegen. Die Organisation der Spins (d^1 -Zentren) in 1 sowie in der reduzierten V_{14}^{IV} -Spezies, aber auch in anderen V^{IV}/V^V -Clustern, eröffnet einen Zugang zu einer supramolekularen Magnetochemie.

Die Organisation der Clusterschale – ein neuartiger „Wirt“ – könnte dadurch gesteuert sein, daß zwei Cl^- -Ionen die Generierung von zwei polaren $\{V_5O_9\}^{3+}$ -Fragmenten induzieren [9] und die beiden NH_4^+ -Ionen die der beiden nucleophilen Coronanden (Abb. 2b, c). Die Bildung von 1 entspricht damit formal der Kupplung von nucleophilen und elektrophilen, d. h. von elektronisch-inversen Wirten [10], wobei vier V-Atome beiden Wirten gemeinsam angehören.

Die Organisation des zentralen Gastsystems 4 wird vorwiegend durch elektrostatische Wechselwirkungen gesteuert, da die Abstände im ebenen Vierring denen im Ionengitter von NH_4Cl ähneln (Abb. 3). Die beiden eingeschlossenen

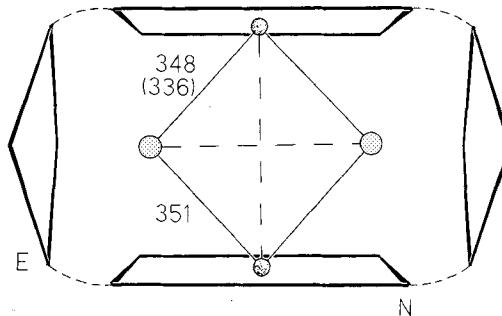


Abb. 3. Wirt/Gast-Beziehungen in 1 bei maßstabgetreuer Wiedergabe mit senkrecht zueinander fungierenden und elektronisch inversen Wirt-Systemen E entsprechen der elektrophilen Kugelhalbschale (angegebene Ebene durch die vier V^{IV} -Zentren aufgespannt) und N entsprechen der nucleophilen Coronanden-Ebene (angegebene Ebene wird durch die vier P aufgespannt). Abstände in 1 und im NH_4Cl -Ionengitter (in Klammern) im pm.

Chlorid-Ionen weisen einen Abstand von 475 pm voneinander auf (weitere Abstände: zu den V^{IV} -Zentren 332–363 pm, zu dem V^V -Zentrum der $\{V_5O_9\}^{3+}$ -Fragmente 361 pm). Bei der Ankopplung von 4 an den Wirt spielen neben den bereits diskutierten Wechselwirkungen zwischen den V/O-Schalenfragmenten und Cl^- -Ionen [10] sowie zwischen den nucleophilen O-Funktionen der beiden Coronanden und den NH_4^+ -Ionen auch Wasserstoffbrückenbindungen eine Rolle, da die relevante O-H-Cl-Anordnung (vgl. Abb. 1) etwa linear ist ($O \cdots Cl$, 311 und 316 pm). Dagegen sind Wasserstoffbrückenbindungen, die vom NH_4^+ -Ion ausgehen für die Organisation nicht entscheidend, da Derivate von 1 auch mit Alkalimetall-Ionen darstellbar sind.

Ein Austausch des NH_4^+ -Ions nach Organisation des Wirtsystems gelang bisher nicht. Dagegen konnten aber analoge Systeme mit Alkalimetall-Ionen, z.B. das Wirt/Gast-Sy-

stem mit dem isostrukturellen Anion $[2 \text{Rb}^+, 2 \text{Cl}^- \subset \text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_8]^{6-}$, dargestellt werden (wegen Fehlordnung im Kationengitter wird die Kristallstruktur hier aber nicht diskutiert).

Die Resultate sind für folgende Problemkreise interessant: Anionen-Kationen-Trennungen unter physiologischen Bedingungen^[11], Steuerung der Oligomeren-Bildung aus Kationen und Anionen und deren Templatwirkung, z.B. als Spalten auf Kristalloberflächen mit möglicher Relevanz für gesteuerte präbiotische Reaktionen, und Wechselwirkung in kleinen Bereichen von einfachen Ionengittern bei Variation der Abstände der Ionen. Mit unsymmetrischen poly/heterotopen Wirten, die mit **1** vergleichbar sind, sollten auch Informationen über Ladungstrennungsprozesse zu erhalten sein. Um weitere Aussagen machen zu können, wäre die Untersuchung von Systemen^[12] mit größeren Ionenaggregaten als Gästen von Bedeutung^[13].

Experimentelles

Zu einer Lösung von 2.92 g (25.0 mmol) NH_4VO_3 in 100 mL H_2O in einem 300 mL-Enghals Erlenmeyerkolben werden bei 100 °C 2.04 g (25.0 mmol) Dimethylammoniumchlorid und 30 mL *N,N*-Dimethylformamid gegeben. Dann wird bei 90 °C mit 1.00 g (6.3 mmol) Phenylphosphonsäure versetzt (Farbumschlag nach orangefarben). Nach Reduktion mit 0.36 mL (7.5 mmol) $\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}$ (99%) wird die fast schwarze Lösung auf 65 °C abgekühlt und ca. einen Tag bei dieser Temperatur belassen. Die ausgefallenen grünen Kristalle, die außerhalb der Mutterlauge langsam verwittern, aber in DMF ohne Zersetzung löslich sind, werden abfiltriert. Ausbeute: ca. 1.2 g (21.3% bezogen auf **V**).

Eingegangen am 28. Februar 1992 [Z 5219]

CAS-Registry-Nummer:
1, 142581-16-6.

- [1] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89; *ibid.* **1990**, *102*, 1347 bzw. **1990**, *29*, 1304; b) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1989; zur metallunterstützten Organisation beim Aufbau makrocyclischer Wirte vgl. auch c) Y. Kubuki, Y. Sumida, M. Hayashi, H. Ogoshi, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1496.
- [2] Kürzlich konnte durch Einbau eines Lewis-sauren Zentrums in einen Kronenether erstmals ein Kation und ein Anion komplexiert werden: M. T. Reetz, C. M. Niemeyer, K. Harms, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1472; vgl. zu anorganischen Lewis-sauren Wirtverbindungen auch: X. Yang, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *ibid.* **1991**, *103*, 1519 bzw. **1991**, *30*, 1507.
- [3] Die Bezeichnung Wirt/Gast-System soll die Struktur des Anions von **1** widerspiegeln.
- [4] Charakterisierung von **1**: IR (KBr, einige charakteristische Banden): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1652$ (s, δ , H_2O und ν , CO), 1466 (m, δ_{as} , CH_3), 1418 (vw, ν_{as} , NH_4^+), 1387 (m, δ_s , CH_3), 1095 (vs, ν_{as} , PO_3), 1017 (s, ν , $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}$), 996 (vs, ν , $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}$). Charakteristische Banden im Raman-Spektrum (Festkörper, rotierender Probenpreßling/ $\lambda_c = 488.0 \text{ nm}$): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1026$ (vw, ν_s , PO_3), 996 (m, ν , $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}$); ($\lambda_c = 514.5 \text{ nm}$): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1025$ (w, ν_s , PO_3), 993 (m, ν , $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}$). UV/VIS/NIR (in DMF): $\tilde{\nu} = 37500$ ($\pi(\text{C}-\text{C}) \rightarrow \pi^*(\text{C}-\text{C})$), 31800, 25100 ($\pi(\text{O}) \rightarrow \text{d}(\text{V})\text{-CT}$), 16300 ($\text{d}(\text{V}) \rightarrow \text{d}(\text{V})$), 14400 (Intervalence-Charge-Transfer). Magnetismus (Raumtemperatur): $\mu_{eff}/\text{Anion} = 6.12 \mu_B \cong \mu_{eff}/\text{V}^{\text{IV}} = 1.77 \mu_B$. Die Bindungswalenzsumme $\sum \exp(-R_{\text{e}}/R_{\text{v}}/B)$ ($R = \text{V}-\text{O}$ -Abstand [pm], $R_{\text{e}} = 179 \text{ pm}$, $B = 31.9 \text{ pm}$) beträgt für die beiden V^{IV} -Zentren 4.94 und für die zwölf V^{IV} -Zentren zwischen 4.04 und 4.18 (nach I. D. Brown in *Structure and Bonding in Crystals Vol. II* (Hrsg.: M. D. O'Keeffe, A. Navrotsky), Academic Press, New York, 1981, S. 1).
- [5] 1: Korrekte Elementaranalyse. Kristallstrukturanalyse **P1**, $a = 1405.9(4)$, $b = 1473.0(5)$, $c = 1713.1(5)$ pm, $\alpha = 69.32(2)$, $\beta = 67.37(2)$, $\gamma = 83.17(3)^\circ$, $V = 3062.9(16) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 1$, $\rho_{ber} = 1.711 \text{ g cm}^{-3}$; Lösung mit direkten Methoden, $R = 0.050$ für 11203 unabhängige Reflexe ($F_0 > 4\sigma(F_0)$). Das gemessene Pulverdiffraktogramm stimmt mit dem aus den Einkristalldaten berechneten überein. Aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber Verwitterung wurden die Kristalle aus der Mutterlauge in Silikonöl eingebettet und die Messung im verschlossenen Kapillarröhrchen bei -78°C durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56243, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] a) A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 926; b) M. T. Pope, A. Müller, *ibid.* **1991**, *103*, 56 bzw. **1991**, *30*, 34; vgl. auch c) W. G.

Klemperer, T. A. Marquart, O. M. Yaghi, *ibid.* **1992**, *104*, 51 bzw. **1992**, *31*, 49.

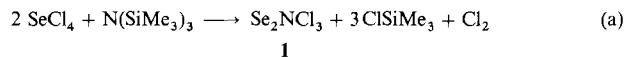
- [7] D. D. Heinrich, K. Folting, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1411.
- [8] Der $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3^{2-}$ -Ligand wurde bereits bei Polyoxometallat-Synthesen benutzt, vgl. beispielsweise: W. S. Kwak, M. T. Pope, P. R. Sethuraman, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 123.
- [9] Vgl. a) A. Müller, *Nature* **1991**, 352, 115; b) A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, R. Rohlfing, A. Armatage, H. Böge, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1674; c) M. T. Pope, *Nature* **1992**, 355, 27.
- [10] Durch Kondensation von RPO_3 -Gruppen konnte man die Generierung eines nucleophilen Coronanden erwarten. Der Grund für das dazu elektro-nisch inverse Wirt-Verhalten der V/O-Schalen-Systeme liegt an einer (äußerst) schwachen Attraktion der zentralen Anionen durch die Lewis-säuren $\text{V}^{\text{IV}/\text{V}}$ -Zentren (bei allerdings gleichzeitig sehr schwacher Repulsion durch die O-Atome der Schale). Extended-Hückel-Self-Consistent-Charge- and Configuration(EH-SCCC)-Rechnungen für die Anionen der folgenden Verbindungen $(\text{PhCH}_2\text{NEt}_3)_2[\text{V}_5\text{O}_9\text{Cl}(\text{tca})_4] \cdot \text{MeCN}$ [7], $(\text{Me}_4\text{N})_6[\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Böge, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1060; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1045) und $\text{K}_9[\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{42}\text{Cl}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ [6a] bestätigen das Bild der attraktiven Wechselwirkungen zwischen elektrophilen V-Zentren und Cl^- -Ionen z.B. anhand der signifikant reduzierten negativen Ladungs-dichte auf den Cl^- -Ionen, wobei bei den größeren Systemen die Wechsel-wirkung pro V-Cl-Vektor extrem schwach ist (entsprechend dem großen Abstand; A. Müller, D. Söller, unveröffentlicht).
- [11] Ein Modell für die Geschmackserkennung von Alkalimetallsalzen (Anionen-Paradoxon) ist kürzlich publiziert worden: Q. Ye, G. L. Heck, J. A. DeSimone, *Science* **1991**, *254*, 724.
- [12] Der Begriff System bezieht sich hier auch auf eine Menge von Elementen, zwischen denen Wechselwirkungen bestehen; der Begriff Organisation steht hier auch für das Herstellen einer Struktur oder eines geordneten Systems von Elementen (Atomen) oder Subsystemen („Gast/Wirt“).
- [13] Anmerkung bei der Korrektur (28. Juli 1992): Aus einer gerade erschienenen Publikation (H. W. Roesky, M. Sotoodeh, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 864) wird deutlich, daß ein Ion (z. B. Na^+), das nach klassischer Auffassung vorwie-gend in die Bildung von Ionengittern involviert ist, durch Templatsteue-rung in molekularen diskreten Systemen Umgebungen sogar aus sehr har-ten „Teilchen“ (z. B. F^-) generieren kann, wie sie topologisch vergleichbar in präorganisierten Wirten – z. B. Kronenethern – vorkommen.

Se_2NCl_3 und $[\text{Se}_2\text{NCl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$, Chloridnitride von dreiwertigem Selen

Von René Wollert, Antje Höllwarth, Gernot Frenking, Dieter Fenske, Helmut Goesmann und Kurt Dehnicke*

Die Chemie der Selen-Stickstoff-Verbindungen ist erst in den letzten Jahren, vor allem durch die Entwicklung neuer Syntheseverfahren, belebt worden^[1]. Dennoch wird For-schung in diesem Gebiet vielfach durch die Eigenschaften der Ausgangsverbindungen eingeschränkt: durch den explo-siven Charakter von Tetraselentetranitrid oder durch die ge-ringe Löslichkeit des stabileren Tetraselendinitrids^[2]. Wir berichten hier über ein leicht zugängliches, stabiles, in orga-nischen Lösungsmitteln leicht lösliches und zugleich sehr re-aktionsfähiges Chloridnitrid von dreiwertigem Selen, das als Synthesereagens gut geeignet ist.

Diselentrichloridnitrid **1** entsteht bei der Einwirkung von Tris(trimethylsilyl)amin auf eine Suspension von Selentetra-chlorid in siedendem Dichlormethan [Gl. (a)]. Beim Abküh-



[*] Prof. Dr. K. Dehnicke, Dr. R. Wollert,
Dipl.-Chem. A. Höllwarth, Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Prof. Dr. D. Fenske, Dr. H. Goesmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe