

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.

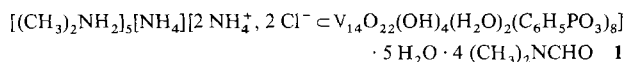
### Ein neuartiges „Wirt/Gast“-System mit einem nanometergroßen Hohlraum mit Kationen und Anionen: $[2 \text{ NH}_4^+, 2 \text{ Cl}^- \subset \text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_8]^{6-} \cdot \cdot$

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<sup>[1]</sup>. 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<sup>[1]</sup>. Polytope Wirte für mehrere Kationen und Anionen oder Kationen/Anionen-Aggregate waren bisher unbekannt<sup>[2]</sup>. 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<sup>[1]</sup>. Wir konnten jetzt die Organisation eines großen Wirtes<sup>[3]</sup> (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, manometrischer Titration von  $\text{V}^{\text{IV}}$ , IR-, Raman-, UV/VIS/NIR-Spektroskopie, magnetochemische Messungen, Bindungswalenzsummenberechnung<sup>[4]</sup> sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[5]</sup> 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-

[\*] 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. Bögge für Diskussionsbeiträge im Zusammenhang mit der Röntgenstrukturanalyse.

nähert  $D_{2h}$ -Symmetrie. Es besteht (formal) aus zwei  $\{\text{V}_5\text{O}_9\}^{3+}$ -Einheiten **2** (mit je einem lokalisierten  $\text{V}^{\text{V}}$ -Zentrum) und zwei hypothetischen Zweikernkomplexen  $[\text{V}_2^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_4]^{6-}$  **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  $[\text{H}_4\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{X})]^{9-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )<sup>[6]</sup> aber auch im Komplex  $[\text{V}_5\text{O}_9\text{Cl}(\text{tca})_4]^{2-}$  ( $\text{tca} = \text{Thiophen-2-carboxylat}$ )<sup>[7]</sup> vor. **3** seinerseits besteht aus der zentralen  $\{\text{V}_2^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}^{2+}$ -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 Bindungswalenzsummierung 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**<sup>[8]</sup> 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  $\text{V}_2\text{PO}_3$ -Sechsecken, die den  $\text{M}_3\text{O}_3$ -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  $\text{V}^{\text{V}}$ -Zentren), der durch zwei  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden unterteilt wird (Abb. 1).

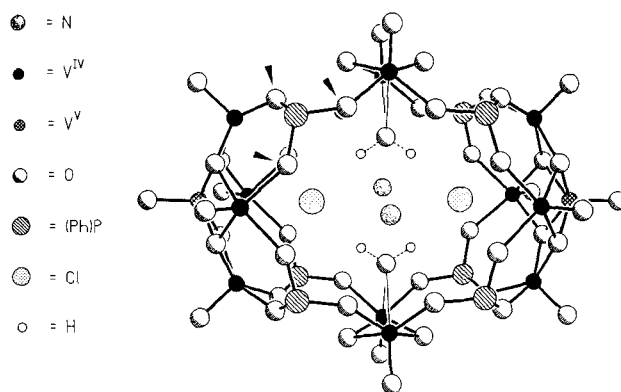


Abb. 1. Struktur des Anions in Kristallen von **1** mit Verdeutlichung der für die Anbindung des „Gast“-Systems an das „Wirt“-System wichtigen Wechselwirkung durch Wasserstoffbrückenbindungen bei Blickrichtung etwa entlang einer der idealisierten  $\text{C}_2$ -Achsen (charakteristische Abstände [pm]:  $\text{V}-\text{O}_{\text{term}}$  157.8(3)–160.0(2),  $\text{V}^{\text{V}}-\text{O}_{\text{br}}$  185.7(2)–188.8(2),  $\text{V}^{\text{IV}}-\text{O}_{\text{br}}$  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  $\text{PO}_2$ -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 2 d formal

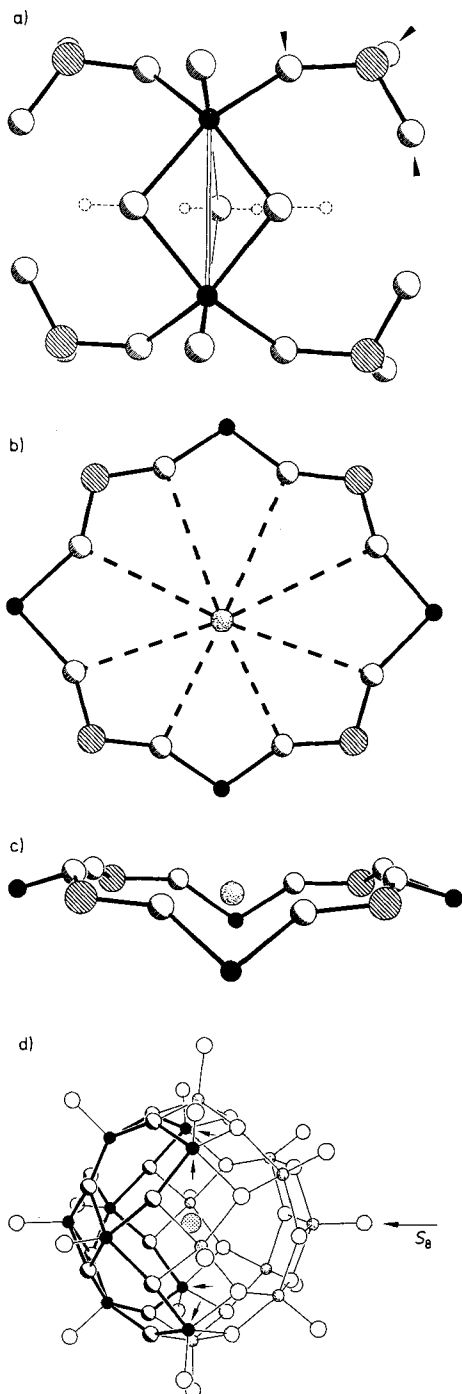


Abb. 2. Wichtige Fragmente von 1: a) hypothetischer Komplex 3 bei Blickrichtung senkrecht zu der von Abbildung 1 ( $V^{IV}-V^{IV}$ -Abstand 305 pm; O-Atome von 6 mit Pfeil gekennzeichnet); b) nucleophiler Coronand mit Blickrichtung wie in Abbildung 1 und c) senkrecht dazu zur Verdeutlichung der Nischenlage des  $NH_4^+$ -Ions; d)  $V_5O_{12}$ - und  $V_3P_4O_{12}$ -Fragment (fett) angegeben als Teil bzw. Hälfte der inneren  $V_{18}O_{24}$ -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  $V_{18}O_{24}$ -Schale, in der vierundzwanzig O-Atome ein Pseudo-Rhombenkuboktaeder 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  $45^\circ$  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<sup>[6a]</sup>).

Die zwölf lokalisierten  $V^{IV}$ -Zentren sind, zumindest bei Raumtemperatur und vor allem in den  $\{V_5O_9\}^{3+}$ -Fragmenten, magnetisch kaum gekoppelt<sup>[4]</sup> (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<sup>[9]</sup> 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<sup>[10]</sup>, 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

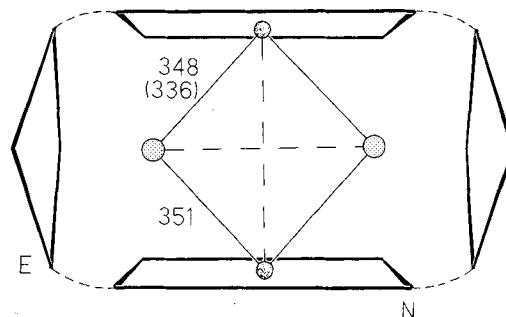


Abb. 3. Wirt/Gast-Beziehungen in 1 bei maßstabgetreuer Wiedergabe mit senkrecht zueinander fungierenden und elektronisch inversen Wirt-Systemen E entsprechend der elektrophilen Kugelhalbschale (angegebene Ebene durch die vier  $V^{IV}$ -Zentren aufgespannt) und N entsprechend der nucleophilen Coronanden-Ebene (angegebene Ebene wird durch die vier P aufgespannt). Abstände in 1 und im  $NH_4Cl$ -Ionengitter (in Klammern) in 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-Schalensystemen und  $Cl^-$ -Ionen<sup>[10]</sup> 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  $[2\text{Rb}^+, 2\text{Cl}^- \subset \text{V}_{14}\text{O}_{22}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_8]^{6-}$ , 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<sup>[11]</sup>, Steuerung der Oligomeren-Bildung aus Kationen und Anionen und deren Templatwirkung, z.B. als Spitzen 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<sup>[12]</sup> mit größeren Ionenaggregaten als Gästen von Bedeutung<sup>[13]</sup>.

## Experimentelles

Zu einer Lösung von 2.92 g (25.0 mmol)  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  in 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  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 orangerot). Nach Reduktion mit 0.36 mL (7.5 mmol)  $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$  (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 verwitern, 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. Kobuke, 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,  $\delta$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\nu$ , CO), 1466 (m,  $\delta_{\text{as}}$   $\text{CH}_3$ ), 1418 (vw,  $\delta_{\text{as}}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), 1387 (m,  $\delta$ ,  $\text{CH}_3$ ), 1095 (vs,  $\nu_{\text{as}}$ ,  $\text{PO}_3$ ), 1017 (s,  $\nu$ ,  $\text{V}^{\text{V}}=\text{O}$ ), 996 (vs,  $\nu$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}$ ). Charakteristische Banden im Raman-Spektrum (Festkörper, rotierender Probenpfeil/ $\lambda_e = 488.0 \text{ nm}$ ):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1026$  (vw,  $\nu_{\text{as}}$ ,  $\text{PO}_3$ ), 996 (m,  $\nu$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}$ ); ( $\lambda_e = 514.5 \text{ nm}$ ):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1025$  (w,  $\nu_{\text{as}}$ ,  $\text{PO}_3$ ), 993 (m,  $\nu$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}$ ). UV/VIS/NIR (in DMF):  $\tilde{\nu} = 37\,500$  ( $\pi(\text{C}-\text{C}) \rightarrow \pi^*(\text{C}-\text{C})$ ), 31\,800, 25\,100 ( $\pi(\text{O}) \rightarrow d(\text{V})-\text{CT}$ ), 16\,300 ( $d(\text{V}) \rightarrow d(\text{V})$ ), 14\,400 (Intervallcharge-Transfer). Magnetismus (Raumtemperatur):  $\mu_{\text{eff}}/\text{Anion} = 6.12 \mu_B \approx \mu_{\text{eff}}/\text{V}^{\text{IV}} = 1.77 \mu_B$ . Die Bindungswertsumme  $\sum \exp(-R/R_0)/B$  ( $R = \text{V}-\text{O}$ -Abstand [pm],  $R_0 = 179 \text{ pm}$ ,  $B = 31.9 \text{ pm}$ ) beträgt für die beiden  $\text{V}^{\text{V}}$ -Zentren 4.94 und für die zwölf  $\text{V}^{\text{IV}}$ -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. Nawrotsky), Academic Press, New York, **1981**, S. 1).
- [5] **1**: Korrekte Elementaranalyse. Kristallstrukturanalyse  $P\bar{1}$ ,  $a = 1405.9(4)$ ,  $b = 1473.0(5)$ ,  $c = 1713.1(5) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 69.32(2)$ ,  $\beta = 67.37(2)$ ,  $\gamma = 83.17(3)^\circ$ ,  $V = 3062.9(16) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 1$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.711 \text{ g cm}^{-3}$ ; Lösung mit direkten Methoden,  $R = 0.050$  für 11\,203 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 Siliconöl eingebettet und die Messung im verschlossenen Kapillarröhrchen bei  $-78^\circ\text{C}$  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-56\,243, 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.

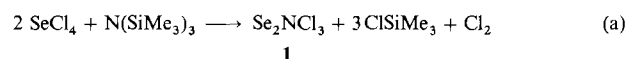
- [7] D. D. Heinrich, K. Folting, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1411.
- [8] Der  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3^{2-}$ -Ligand wurde bereits bei Polyoxometallat-Synthesen benutzt, vgl. beispielsweise: W. S. Kwak, M. T. Pope, P. R. Sethuraman, *Inorg. 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. Bögge, *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  $\text{RPO}_3$ -Gruppen konnte man die Generierung eines nucleophilen Coronanden erwarten. Der Grund für das dazu elektronisch inverse Wirt-Verhalten der V/O-Schalen-Systeme liegt an einer (äußerst) schwachen Attraktion der zentralen Anionen durch die Lewis-sauren  $\text{V}^{\text{IV/V}}$ -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 ( $(\text{PhCH}_2\text{NEt}_3)_4[\text{V}_3\text{O}_9\text{Cl}(\text{tca})_4] \cdot \text{MeCN}$  [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. Bögge, *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  $\text{Cl}^-$ -Ionen z.B. anhand der signifikant reduzierten negativen Ladungsdichte auf den  $\text{Cl}^-$ -Ionen, wobei bei den größeren Systemen die Wechselwirkung pro V-Cl-Vektor extrem schwach ist (entsprechend dem großen Abstand; A. Müller, D. Sölter, 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.  $\text{Na}^+$ ), das nach klassischer Auffassung vorwiegend in die Bildung von Ionengittern involviert ist, durch Templatsteuerung in molekularen diskreten Systemen Umgebungen sogar aus sehr harten „Teilchen“ (z. B.  $\text{F}^-$ ) generieren kann, wie sie topologisch vergleichbar in präorganisierten Wirten – z. B. Kronenethern – vorkommen.

## $\text{Se}_2\text{NCl}_3$ 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<sup>[1]</sup>. Dennoch wird Forschung in diesem Gebiet vielfach durch die Eigenschaften der Ausgangsverbindungen eingeschränkt: durch den explosiven Charakter von Tetraselentetranitrid oder durch die geringe Löslichkeit des stabileren Tetraselendinitrids<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über ein leicht zugängliches, stabiles, in organischen Lösungsmitteln leicht lösliches und zugleich sehr reaktionsfähiges Chloridnitrid von dreiwertigem Selen, das als Synthesereagens gut geeignet ist.

Diselentrichloridnitrid **1** entsteht bei der Einwirkung von Tris(trimethylsilyl)amin auf eine Suspension von Selenetetrachlorid 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, W-3550 Marburg Prof. Dr. D. Fenske, Dr. H. Goesmann, Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe