

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,  $\nu$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}=\text{O}$ ), 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  $\text{V}^{\text{IV}}$ -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. Navrotsky), 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.

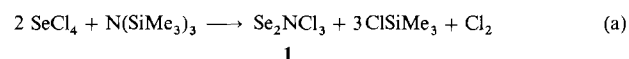
- [7] D. D. Heinrich, K. Folting, W. E. Streib, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1411.
- [8] Der  $\text{C}_6\text{H}_3\text{PO}_3^{3-}$ -Ligand wurde bereits bei Polyoxometallat-Synthesen benutzt, vgl. beispielsweise: W. S. Kwak, M. T. Pope, P. R. Sethuraman, *Inorg. 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  $\text{V}^{\text{IV}}$ -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

len läßt sich **1** aus der roten Lösung als in der Durchsicht rote, in der Aufsicht grün-metallisch glänzende, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle isolieren. Nach der Kristallstrukturanalyse<sup>[3]</sup> bildet **1** planare Moleküle mit der Gestalt eines Zirkels und angenäherter  $C_{2v}$ -Symmetrie (Abb. 1). Die bei-

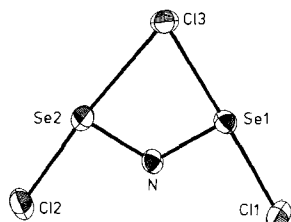
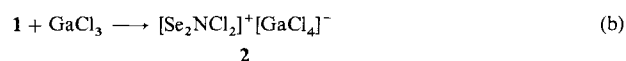


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall.

den symmetrieeinabhängigen Moleküle unterscheiden sich nur sehr wenig voneinander. Die Se-N-Bindungen in **1** sind mit 174 pm gegenüber dem Erwartungswert für eine Se-N-Einfachbindung (186 pm<sup>[41]</sup>) deutlich verkürzt, so daß  $\pi$ -Bindungsanteile anzunehmen sind. Ähnlich kurze Abstände werden auch bei anderen Se-N-Verbindungen mit delokalisierten  $\pi$ -Bindungen beobachtet<sup>[1]</sup>, z.B. in den aus  $Se_4N_4$  und Arsenpentafluorid zugänglichen cyclischen Ionen  $[SeN_2Se_2]_2^{2+}$  und  $[SeN_2Se_2]_2^{2+}$ <sup>[51]</sup>. Der Bindungswinkel am N-Atom von **1** entspricht mit  $119.9^\circ$   $sp^2$ -Hybridisierung. Die Se-Cl-Abstände zu den terminal gebundenen Chloratomen in **1** sind etwas länger (Mittelwert 223.4 pm) als die terminalen Se-Cl-Bindungen in der Cubanstruktur von  $[SeCl_4]_4$ <sup>[6]</sup> (Mittelwert 216.4 pm), die beiden Se-Cl-Brückenbindungen hingegen sind viel kürzer (Mittelwert 259.8 pm) als die Se-Cl-Brückenbindungen in  $[SeCl_4]_4$  (Mittelwert 279.4 pm).

Dennoch läßt sich das Brückenchloratom in **1** durch Einwirkung starker Lewis-Säuren wie Aluminium- oder Galliumtrichlorid als Chlorid unter Bildung von **2** leicht herauslösen [Gl. (b)]. **2** bildet orange, feuchtigkeitsempfindliche



Kristalle, die nach der Kristallstrukturanalyse<sup>[7]</sup> ionischen Aufbau haben. Das Kation von **2** entsteht durch Umlagerung der beteiligten Gerüstatome von **1** (Abb. 2), und hat eine U-förmige Struktur. Das Kation ist nahezu planar, die

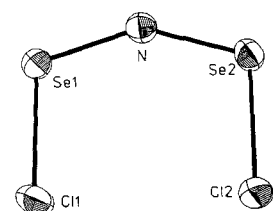


Abb. 2. Struktur des Kations von **2** im Kristall.

Se-N- und Se-Cl-Abstände sind jeweils innerhalb der Standardabweichungen gleich lang, so daß die Kriterien für  $C_{2v}$ -Symmetrie recht gut erfüllt sind. Gegenüber **1** sind alle Bindungslängen in **2** erwartungsgemäß etwas kürzer. Zugleich resultiert eine Aufweitung des Se-N-Se-Bindungswinkels von  $119.9^\circ$  in **1** auf  $146.6^\circ$  in **2**. Dies findet seine Entspre-

chung in den IR-Spektren<sup>[8]</sup> in der kurzwelligen Verschiebung von  $\nu_{as}(Se-N-Se)$  von  $830\text{ cm}^{-1}$  in **1** nach  $922\text{ cm}^{-1}$  in **2**.

Während die zu **1** analoge Schwefelverbindung unbekannt ist, kennt man das zum Kation von **2** analoge  $[N(SCl)_2]^+$ -Ion mit verschiedenen Gegenionen<sup>[9-12]</sup>.

Sowohl **1** als auch **2** sind diamagnetisch; der Grundzustand ist somit ein Singulett-Zustand. In den  $^{77}Se$ -Kernresonanzspektren<sup>[13]</sup> weist **1** in Acetonitril eine Resonanzlinie bei  $\delta = 961$  auf, das entsprechende Signal im Spektrum von **2** ist nach  $\delta = 1699$  verschoben, was mit der Entschirmung der Selenatome im Kation von **2** zu erklären ist. Dieses Signal liegt im Bereich zwischen demjenigen von **1** und denen der Kationen von  $[Se_2^{2+}][AsF_6^-]_2$  ( $\delta = 1936$ <sup>[14]</sup>) und  $[SeN_2Se_2^{2+}][AsF_6^-]_2$  ( $\delta = 2434$ <sup>[6]</sup>).

Die Ergebnisse quantenchemischer ab-initio-Rechnungen<sup>[15]</sup> von **1** und dem Kation von **2** stimmen gut mit den experimentell bestimmten Durchschnittswerten der Bindungslängen und Bindungswinkel überein (Tabelle 1). Die Abweichungen zwischen den theoretischen und den experimentellen Werten können zum Teil mit Packungseffekten im Kristall erklärt werden.

Tabelle 1. Experimentell bestimmte und theoretisch berechnete Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel  $[\circ]$  von  $Se_2NCl_3$ , **1** und des Kations  $Se_2NCl_2^+$  von **2**. Berechnete Partialladungen  $q$  aus der Mulliken-Populationsanalyse.

	$Se_2NCl_3$		$Se_2NCl_2^+$	
	Experiment	Theorie	Experiment	Theorie
Se1-N1	174.2(5)	170.8	169.5(4)	167.9
Se2-N1	173.3(5)	170.8	169.4(4)	167.9
Se1-Cl1	226.9(2)	220.5	215.1(2)	212.2
Se2-Cl2	219.8(2)	220.5	214.3(2)	212.2
Se1-Cl3	251.9(2)	267.7		
Se2-Cl3	267.6(2)	267.7		
Se1-Cl3-Se2	70.7(1)	69.0		
Se1-N1-Se2	119.9(3)	126.7	146.6(3)	152.9
Cl1-Se1-N1	91.4(2)	101.0	108.3(1)	107.1
Cl2-Se2-N1	93.0(2)	101.0	108.3(1)	107.1
Cl3-Se1-N1	87.1(2)	82.2		
Cl3-Se2-N1	82.4(2)	82.2		
$q(Cl3)$		-0.61		
$q(Cl1)$		-0.21		-0.01
$q(Se1)$		+0.69		-0.70
$q(N1)$		-0.35		-0.38

Die Analyse der besetzten Orbitale unterstützt die Annahme, daß die Se-N-Bindungen in **1** und die im Kation von **2**  $\pi$ -Bindungsanteile haben. Die Orbitalbesetzung zeigt fünf besetzte Valenzorbitale mit  $\pi$ -Symmetrie für **1** und vier besetzte  $\pi$ -Orbitale für das Kation von **2**. Hiervon können drei bzw. zwei den  $\pi$ -Orbitalen der freien Elektronenpaare an den Chloratomen von **1** bzw. im Kation von **2** zugeordnet wer-

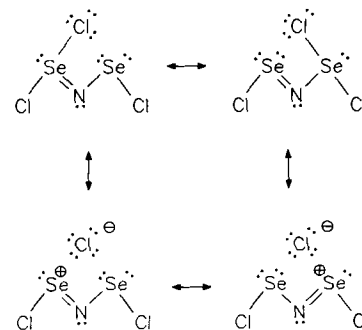


Abb. 3. Beschreibung der Bindungsverhältnisse in **1** mit mesomeren Grenzstrukturen.

den. Dies bedeutet, daß die Se-N-Se-Einheit in **1** und im Kation von **2** jeweils zwei doppelt besetzte  $\pi$ -Orbitale hat und daher bezüglich der  $\pi$ -Bindungen valenzisoelektronisch mit dem Allyl-Anion ist, womit die Bindungsverkürzung erklärt werden kann. Die Bindungsverhältnisse in **1** können mit den in Abbildung 3 gezeigten mesomeren Grenzstrukturen beschrieben werden.

Eine topologische Analyse der berechneten Wellenfunktion<sup>[16]</sup> von **1** weist auf deutliche Unterschiede zwischen den terminalen Se-Cl-Bindungen und der Se-Cl-Brückenbindung hin. Abbildung 4 (links) zeigt die Laplace-Verteilung der Elektronendichte von **1**. Während die Elektronendichteverteilung des Brücken-Cl-Atoms kugelsymmetrisch ist, weisen die terminalen Cl-Atome eine signifikante Verzerrung der Elektronendichteverteilung und eine Überlappung mit derjenigen der Se-Atome auf. Dies deutet auf einen kovalenten Charakter der terminalen Se-Cl-Bindungen hin, während das Brücken-Cl-Atom eher ionisch gebunden ist. Die Berechnung der Ladungsverteilung nach Mulliken<sup>[17]</sup> unterstützt diese Interpretation (Tabelle 1). Das Brücken-Cl-Atom ist mit einer Partialladung von  $-0.61$  deutlich negativer geladen als die terminalen Cl-Atome ( $-0.21$ ). Die Se-Atome haben in **1** eine positive Partialladung ( $+0.69$ ), die im Kation von **2** nahezu identisch ist ( $+0.70$ ). Die Laplace-Verteilung des U-förmigen Kations (Abb. 4 rechts) weist als einzig signifikanten Unterschied zur entsprechenden Struktureinheit in **1** das Durchschwingen der Se-N-Se-Einheit auf. Offensichtlich ist die Abstoßung zwischen den in-plane-Orbitalen der freien Elektronenpaare am Cl und am N in der W-förmigen Struktur des Kations von **2** größer als zwischen Se und N in der U-förmigen Struktur.

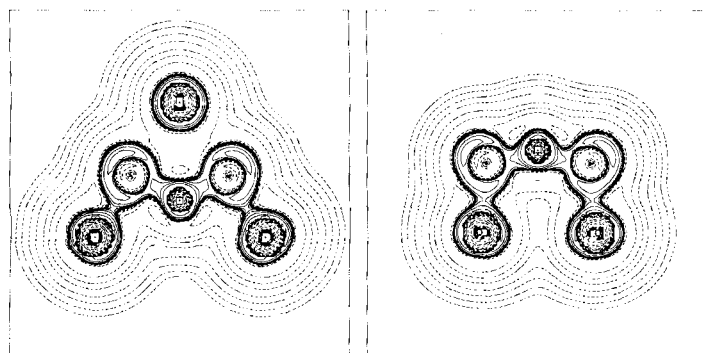


Abb. 4. Links: Laplace-Verteilung der Elektronendichte in **1**; rechts: im Kation von **2**.

Die berechneten Frequenzspektren für **1** und für das Kation von **2** weisen die optimierten Strukturen als Minima auf der Potentialhyperfläche aus (keine negativen Eigenwerte der Hesse-Matrix). In Übereinstimmung mit dem Experiment wird für die höchstgelegene Bande ( $\nu_{\text{as}}(\text{Se-N-Se})$ ,  $b_2$ ) bei der Bildung von **2** aus **1** eine Frequenzverschiebung zu höheren Wellenzahlen von  $862\text{ cm}^{-1}$  (**1**) auf  $909\text{ cm}^{-1}$  Kation von (**2**) berechnet.

#### Arbeitsvorschrift

1: Zu einer Suspension von  $4.1\text{ g SeCl}_4$  ( $18.7\text{ mmol}$ ) in  $30\text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man unter Rühren eine Lösung von  $2.2\text{ g Tris}(\text{trimethylsilyl})\text{amin}$  ( $9.4\text{ mmol}$ ) in  $20\text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$ , erwärmt  $12\text{ h}$  zum Sieden, filtriert von wenig unumgesetztem  $\text{SeCl}_4$  und kühlt nach Einengen auf  $10\text{ mL}$  Lösung auf  $5^\circ\text{C}$  ab. Man filtriert die roten Kristalle, wäscht mit wenig kaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und trocknet im Vakuum (Ausbeute  $1.5\text{ g}$ ,  $57\%$ , bezogen auf  $\text{SeCl}_4$ ,  $\text{Fp} = 69^\circ\text{C}$ ).

Das bei der Reaktion entstehende Chlor reagiert mit einem Teil des  $\text{Tris}(\text{trimethylsilyl})\text{amins}$  ab. Eine Verbesserung der Ausbeute durch Zugabe größerer

Mengen an Amin anzustreben, ist nicht ratsam, da hierbei explosive Nebenprodukte entstehen.

Eingegangen am 27. März 1992 [Z 5266]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 142581-22-4; **2**, 142581-23-5;  $\text{SeCl}_4$ , 10026-03-6;  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ , 1586-73-8;  $\text{GaCl}_3$ , 13450-90-3.

- [1] M. Björgvinsson, H. W. Roesky, *Polyhedron* **1991**, *10*, 2353–2370.
- [2] K. Dehnicke, F. Schmock, K. F. Köhler, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 564–565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 577–578.
- [3] Kristalldaten von **1** ( $-60^\circ\text{C}$ ): Raumgruppe  $Pbca$ ,  $a = 1229.0(6)$ ,  $b = 804.6(4)$ ,  $c = 2433.6(12)\text{ pm}$ ,  $Z = 16$ , Vierkreisdiffraktometer STOE STADI IV;  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -Scan,  $2\theta = 3\text{--}55^\circ$ , 2343 beobachtete unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.039$ ,  $R_w = 0.035$  [7].
- [4] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford, **1984**.
- [5] E. G. Awere, J. Passmore, P. S. White, T. Klapötke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1415–1417.
- [6] P. Born, R. Kniep, D. Mootz, M. Hein, B. Krebs, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 1516–1519.
- [7] Kristalldaten von **2** ( $-90^\circ\text{C}$ ): Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 948.3(4)$ ,  $b = 1154.8(5)$ ,  $c = 1042.9(5)\text{ pm}$ ,  $\beta = 112.32(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ , Vierkreisdiffraktometer STOE STADI IV,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -Scan,  $2\theta = 3\text{--}54^\circ$ , 1867 beobachtete unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ),  $R = 0.031$ ,  $R_w = 0.036$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56328, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] IR-Spektren: Nujol-Verreibungen, CsI-Scheiben, Bruker-Gerät IFS-88 (Zahlenwerte in  $\text{cm}^{-1}$ ). **1**:  $830\text{ st}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{SeNSe}$ ),  $570\text{ st}$ ,  $545\text{ m}$  ( $\delta\text{SeNSe}$ ),  $340\text{ vst}$  ( $\nu\text{SeCl}_{\text{terminal}}$ ),  $220\text{ vst}$  ( $\nu\text{SeClSe}$ ). **2**:  $922\text{ vst}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{SeNSe}$ ),  $813\text{ st}$  ( $\nu_{\text{e}}\text{SeNSe}$ ),  $595\text{ m}$ ,  $564\text{ w}$ ,  $546\text{ w}$ , ( $\delta\text{SeNSe}$ ),  $404\text{ w}$ ,  $352\text{ st}$  ( $\nu\text{SeCl}$ ,  $\nu\text{GaCl}_4$ ).
- [9] O. Glemser, B. Krebs, J. Wegener, E. Kindler, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 598.
- [10] O. Glemser, E. Kindler, B. Krebs, R. Mews, F. M. Schnepel, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 657.
- [11] H. G. Hauck, P. Klingelhöfer, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *510*, 180.
- [12] U. Müller, P. Klingelhöfer, U. Kynast, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *520*, 18.
- [13]  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren: Acetonitrillösungen, externer Standard  $\text{SeMe}_2$ , Meßtemperatur  $20^\circ\text{C}$ , Bruker-Gerät AM 400, Meßfrequenz  $76.312\text{ MHz}$ ,  $41046\text{ Scans}$  für **1**,  $2800\text{ Scans}$  für **2**.
- [14] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2053.
- [15] Die Berechnungen wurden mit dem Programm Gaussian 90 [18] durchgeführt. Für Se wurde das LANL1DZ-Pseudopotential [19] benutzt, das mit einem Satz d-Funktionen erweitert wurde (Koeffizient 0.038). Für Cl wurde ein 3-21G(d)-Basissatz [20a] eingesetzt und für N ein 6-31G(d)-Basissatz [20b].
- [16] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules – A Quantum Theory*, Clarendon, Oxford, **1990**.
- [17] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- [18] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foreman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. DeFrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian 90, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1990**.
- [19] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- [20] a) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *66*, 217; b) W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. DeFrees, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5039.

### Chelatkomplexe tripodaler, aliphatischer Triisocyanidliganden\*\*

Von F. Ekkehardt Hahn\* und Matthias Tamm

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Koordinationschemie mehrzähliger Isocyanide im Hinblick auf die

[\*] Prof. Dr. F. E. Hahn, Dipl.-Chem. M. Tamm

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Fabekstraße 34–36, W-1000 Berlin 33

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der BASF-Aktiengesellschaft danken wir für ein Promotionsstipendium für M. T.