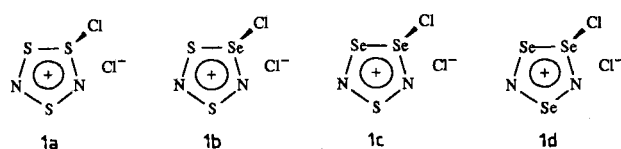


- [3] a) K. Jörg, W. Malisch, W. Reich, A. Meyer, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 92; b) A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 367.
- [4] Röntgenstrukturanalyse von **3a** ( $C_{32}H_{34}O_4P_2W_2$ ):  $M_r = 912.27$ ; grüne Kristalle ( $0.20 \times 0.10 \times 0.15$  mm); triklin; Raumgruppe  $P1$  (Nr. 2);  $a = 9.24(1)$ ,  $b = 10.63(1)$ ,  $c = 18.88(2)$  Å,  $\alpha = 74.842(1)$ ,  $\beta = 78.453(1)$ ,  $\gamma = 71.288(2)^\circ$ ;  $V = 1.682(4)$  nm<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.801$  g cm<sup>-3</sup>;  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 71.08$  cm<sup>-1</sup>; Vierkreisdiffraktometer-CAD4-Enraf-Nonius (Graphit-Monochromator, Szintillationszähler,  $\text{MoK}\alpha$ ), 4923 unabhängige Reflexe ( $1.8^\circ < \theta < 23^\circ$ ), davon 4325 mit  $I > 3\sigma(I)$  zur Strukturlösung (Direkte Methoden) und -verfeinerung (389 Parameter) verwendet; alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome wurden an berechneten Positionen bei der Berechnung des Strukturfaktors berücksichtigt;  $R = 0.031$  ( $R_w = 0.036$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0003 F^2$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56414, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] Das EXAFS-Experiment wurde am Meßstand RÖMO II (HASYLAB am DESY Hamburg) in Transmission an der W-LIII-Kante an einer 0.08 m Lösung von **3a** unter Schutzgasatmosphäre mit einer Flüssigkeitsschichtdicke von 115 µm unter Verwendung eines Si-311-Kristallmonochromators, die Energiekalibrierung mit einer 4 µm dicken Wolframfolie durchgeführt. Die experimentellen Daten der Referenzsubstanz wurden mit Gauß-Funktionen verschiedener Halbwertsbreiten gefaltet und aus dem Schnittpunkt der so erhaltenen Kurven die Kantenlage bestimmt. An den Vorkantenbereich wurde eine Victoreen-Funktion im Bereich von 10000.0 bis 10175.0 eV angepaßt. Der Untergrund  $\mu_0(E)$  wurde mit einer Smoothing-Spline-Routine bestimmt, die auf das mit einer Gauß-Funktion der Halbwertsbreite 24.0 eV gefaltete Spektrum angewandt wurde und die so erhaltene, mit  $k^3$  gewichteten Strukturfunktion  $k^3X(k)$  im Bereich von 2.8 bis 12.8 Å<sup>-1</sup> Fourier-transformiert; B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer, Berlin, **1986**; D. C. Koningsberger, R. Prins, *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley, New York, **1988**; T. S. Ertel, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, H. Bertagnolli, *Appl. Spectrosc.*, im Druck.
- [6] Rücktransformation der Bereiche von 1.26 bis 2.40 Å, von 2.40 bis 3.20 Å und von 1.26 bis 3.20 Å in den Impulsraum und Anpassung der theoretischen EXAFS-Formel an das Experiment mit theoretischen Amplituden- und Phasenfunktionen liefert die Beiträge einzelner Rückstreuer; dies sind der Abstand  $r[\text{Å}]$ , die Koordinationszahl  $N$  und der Debye-Waller-Faktor  $\sigma[\text{Å}]$  (A. G. McKale, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3763): W1-P1:  $r = 2.33$ ,  $N = 0.49$ ,  $\sigma = 0.508$ ; W2-P2:  $r = 2.48$ ,  $N = 1.56$ ,  $\sigma = 0.0551$ ; W2-P1:  $r = 2.67$ ,  $N = 0.39$ ,  $\sigma = 0.0708$ ; W1-C1,2 und W2-C3,4:  $r = 1.91$ ,  $N = 1.06$ ,  $\sigma = 0.0545$ ; W1-C5-9 und W2-C30-34:  $r = 2.37$ ,  $N = 2.27$ ,  $\sigma = 0.1497$ ; W1-O1,2 und W2-O3,4:  $r = 3.17$ ,  $N = 2.78$ ,  $\sigma = 0.0390$ ; W1-C18:  $r = 3.44$ ,  $N = 1.87$ ,  $\sigma = 0.1099$ .

## Se<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ein neuartiges Selen-Stickstoff-Chlorid: „Se<sub>4</sub>N<sub>2</sub>“ nochmals untersucht\*\*

Von Jari Siivari, Tristram Chivers\* und Risto Laitinen

Das Fehlen gut zugänglicher Selen-Stickstoff-Reagentien hat die Entwicklung einer reichhaltigen Selen-Stickstoff-Chemie verhindert<sup>[1]</sup>. So ist beispielsweise das Selen-Analogon des nützlichen Synthesebausteins S<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **1a**<sup>[2]</sup> nicht bekannt; die gemischten Schwefel-Selen-Stickstoff-Chloride S<sub>2</sub>SeN<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **1b**<sup>[3]</sup> und SSe<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **1c**<sup>[4]</sup> konnten dagegen kürzlich strukturell charakterisiert werden.

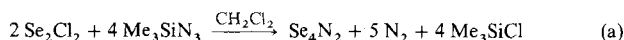


[\*] Prof. T. Chivers, J. Siivari  
Department of Chemistry  
The University of Calgary  
Calgary, Alberta T2N 1N4 (Kanada)

Prof. R. Laitinen  
Department of Chemistry, University of Oulu (Finnland)

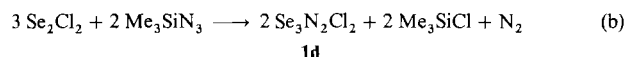
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Science and Engineering Research Council und von der Academy of Finland gefördert. J. S. ist Austauschstudent, der an der University of Calgary seine Doktorarbeit anfertigt, und er wird von der Neste Oy Foundation, Espoo, Finnland, unterstützt.

1991 berichteten Dehnicke et al. über die Herstellung von Tetraselendinitrid, das sie gemäß Gleichung (a) erhielten und

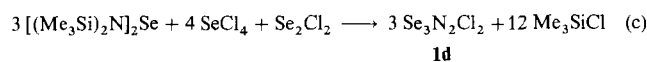


das als schwarzes Pulver anfiel. Die Identifizierung von Se<sub>4</sub>N<sub>2</sub> basierte lediglich auf einem Vergleich der IR-Spektren mit denen des strukturell charakterisierten Schwefel-Analogons *cyclo*-1,3-S<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, das als sechsgliedriger Ring in Halbsessel-Konformation vorliegt<sup>[7, 8]</sup>, und auf einem Vergleich mit den auf 3-21-G\*-Niveau berechneten Schwingungsfrequenzen<sup>[5]</sup>. Es wurde auch über die Bildung von 2:1- und 1:1-Addukten von Se<sub>4</sub>N<sub>2</sub> mit SnCl<sub>4</sub> bzw. TiCl<sub>4</sub><sup>[9]</sup> berichtet. Diese Addukte wurden IR-spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert. Se<sub>4</sub>N<sub>2</sub> soll bis 80 °C stabil sein<sup>[5]</sup>, was uns unverträglich schien mit der leichten thermischen Zersetzung von Diiminoselenen RN=Se=NR (R = *t*Bu<sup>[10]</sup>, SiMe<sub>3</sub><sup>[11]</sup>) oberhalb 0 °C. Diese Befunde und unser Interesse an Heterocyclen des Typs Se<sub>x</sub>S<sub>4-x</sub>N<sub>2</sub> (x = 1–4) waren für uns nun Anlaß, Reaktion (a) erneut zu untersuchen. Die von Dehnicke et al. als Se<sub>4</sub>N<sub>2</sub> formulierte Verbindung erwies sich hierbei als Se<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **1d**. Wir beschreiben auch einen alternativen Zugang zu diesem neuartigen Selen-Stickstoff-Chlorid.

Die Umsetzung von Trimethylsilylazid mit Diselendichlorid wurde wie beschrieben<sup>[5]</sup> durchgeführt, wobei wir ebenfalls ein unlösliches, schwarzes Pulver erhielten, dessen IR-Spektrum mit dem von Dehnicke et al. publizierten<sup>[5]</sup> in guter Übereinstimmung war. Die Unlöslichkeit des schwarzen Pulvers in organischen Lösungsmitteln und in flüssigem SO<sub>2</sub> sowie die Gefahr von Explosionen<sup>[13]</sup> erschwerte seine Charakterisierung mit spektroskopischen Methoden, beispielsweise mit der NMR-Spektroskopie, sehr. Eine vollständige Elementaranalyse war jedoch eher mit der Formel Se<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als mit Se<sub>4</sub>N<sub>2</sub> in Übereinstimmung zu bringen<sup>[14, 15]</sup>. Wird ferner die Reaktion mit den in Gleichung (a) angegebenen molaren Verhältnissen durchgeführt, so tritt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Filtrats ein Signal von nicht umgesetztem Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> ( $\delta = 0.26$ ) auf. Unter den in Gleichung (b) angegebenen stöchiometrischen Verhältnissen



reagiert Me<sub>3</sub>SiN<sub>3</sub> vollständig ab, und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Filtrats zeigt nur noch ein Signal von Me<sub>3</sub>SiCl ( $\delta = 0.41$ ). Die Ausbeute an Se<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **1d** (gef.: Cl 19.75, Se 70.00%) beträgt nach einer Reaktionsdauer von 16 h ungefähr 70%. Analysenreines **1d** kann auch in hoher Ausbeute durch Umsetzung von Bis[bis(trimethylsilyl)amino]selen<sup>[17]</sup> mit einer Mischung von Selenhalogeniden als Syntheseäquivalent von „SeCl<sub>3</sub>“ in Dichlormethan hergestellt werden [Gl. (c)]. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Filtrats zeigt nur ein



Signal für Me<sub>3</sub>SiCl ( $\delta = 0.39$  C). Die IR-Spektren der Produkte aus den Umsetzungen (a), (b) und (c) sind identisch. Mit der Synthese von Se<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> **1d** ist die Reihe **1a**–**1d**, in der sukzessive die Schwefelatome in **1a** durch Selenatome ersetzt werden, vollständig. Obwohl die Strukturen von **1b** und **1c** im Formelbild ionisch dargestellt sind, ist anzumerken, daß

auch kovalente Derivate, d.h. Isomere, in denen beide Cl-Atome an Se-Atome gebunden sind, hergestellt werden konnten<sup>[3, 4]</sup>. **1d** könnte also ebenfalls ionisch oder kovalent aufgebaut sein. Die thermische Instabilität von **1d** im Vergleich zur Stabilität der anderen Verbindungen der Reihe ist wahrscheinlich auf die labile NSeN-Gruppierung zurückzuführen. Deshalb sollten Proben von **1d**, wie bereits erwähnt<sup>[15]</sup>, bei tiefen Temperaturen aufbewahrt werden, um die Abspaltung von Chlor zu vermeiden.

Schließlich sollte noch erwähnt werden, daß es weder gelingt,  $\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$  durch Umsetzung mit  $\text{AgAsF}_6$  in flüssigem  $\text{SO}_2$  in die bekannte Verbindung  $[\text{Se}_3\text{N}_2](\text{AsF}_6)_2$ <sup>[18]</sup> umzuwandeln, noch möglich ist,  $\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}^+$ -Salze durch Behandlung von  $\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$  mit Chlorid-Acceptoren in Dichlormethan oder flüssigem  $\text{SO}_2$  herzustellen. Dies dürfte in beiden Fällen auf die Unlöslichkeit von  $\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$  in den genannten Solventien zurückzuführen sein.

### Experimentelles

Unter trockenem  $\text{N}_2$  wurde eine Lösung von  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2]\text{Se}$  [17] (0.200 g, 0.5 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) zu einer Mischung aus  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  (0.0345 g, 0.15 mmol) und  $\text{SeCl}_4$  (0.143 g, 0.65 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) bei  $-78^\circ\text{C}$  gegeben. Innerhalb von 20 h wurde die dunkelrote Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein schwarzer Niederschlag bildete. Dieser wurde abfiltriert und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen ( $3 \times 5$  mL). 0.16 g (0.48 mmol)  $\text{Se}_3\text{N}_2\text{Cl}_2$ , **1d** wurden erhalten (Ausbeute 95%). Elementaranalyse: Ber.: Cl 21.12, N 8.34, Se 70.54%; gef.: Cl 20.73, N 9.02, Se 70.44%. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 829 (s), 584 (s), 571 (sh), 555 (vs), 424 (w).

Eingegangen am 12. Juni 1992 [Z 5402]

- [1] T. Klapötke in *The Chemistry of Inorganic Ring Systems* (Hrsg.: R. Steudel), Elsevier, Amsterdam, **1992**, S. 409–427.
- [2] a) W. L. Jolly, K. D. Maguire, *Inorg. Synth.* **1967**, 9, 102; b) A. Zalkin, T. E. Hopkins, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1767; T. Chivers in *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles* (Hrsg.: I. Haiduc, D. B. Sowerby), Academic Press, London, **1987**, S. 793–870.
- [3] R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1251.
- [4] A. Haas, J. Kasproski, K. Angermund, P. Betz, C. Krüger, Y.-H. Tsay, S. Werner, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1895.
- [5] K. Dehnicke, F. Schmock, K. F. Köhler, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 577.
- [6] Tatsächlich wurde die Umsetzung von Diselendichlorid mit Trimethylsilylazid bereits früher beschrieben. Dabei wurde die Bildung einer explosiven, blau-schwarzen Se-N-Verbindung beobachtet: F. A. Kennett, G. K. MacLean, J. Passmore, M. N. S. Rao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 851.
- [7] R. W. H. Small, A. J. Banister, Z. V. Hauptman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 2188.
- [8] T. Chivers, P. W. Coddling, W. G. Laidlaw, S. W. Liblong, R. T. Oakley, M. Trsic, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1186.
- [9] S. Vogler, M. Schäfer, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 606, 73.
- [10] a) K. B. Sharpless, T. Mori, L. K. Truesdale, C. O. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 269; b) M. Herberhold, W. Jellen, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 144.
- [11] F. Fockenberg, A. Haas, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 413.
- [12] J. Siivari, R. S. Laitinen, Y. Hiltunen, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1991**, 65, 177, sowie unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] **Achtung:** Nach Lit. [5] läßt sich das Produkt problemlos bei Raumtemperatur handhaben. Nach unseren Erfahrungen ist das trockene Pulver extrem gefährlich und explodiert beispielsweise bei Kontakt mit einem Metallspatel. Man bewahrt es daher am besten in einem wasserfreien Kohlenwasserstoff auf.
- [14] In Lit. [5] wurden keine Werte aus Elementaranalysen angegeben.
- [15] Um die Explosionsgefahr beim Umgang mit dem schwarzen Pulver auf ein Minimum zu reduzieren, wurde eine ausgewogene Probe vor jeder Analyse mit Nujol vermischt. Chlorid wurde gravimetrisch an Proben der Größenordnung 100–300 mg entsprechend der in Lit. [16] angegebenen Vorgehensweise bestimmt. Elementaranalyse: Ber.: Cl 21.12, N 8.34, Se 70.54%; gef.: Cl 20.09, N 7.45, Se 72.68%. Dies sind Mittelwerte aus zwei (Se und Cl) und drei Bestimmungen (N). Um zufriedenstellende Analysenwerte zu erhalten, ist es unbedingt erforderlich, frisch hergestellte Proben zu verwenden. Ältere Proben ergeben zu niedrige Chlorgehalte, z.B. 13.4 und 15.8% für zwei Wochen alte Proben.
- [16] C. W. Cooper in *Selenium* (Hrsg.: R. A. Zingaro, C. W. Cooper), Van Nostrand Reinhold, New York, **1974**, S. 615.
- [17] M. Björgvinsson, H. W. Roesky, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5140.
- [18] E. G. Awere, J. Passmore, P. S. White, T. Klapötke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1415.

## Arborole aus vielen lumineszierenden und redox-aktiven Übergangsmetallkomplexfragmenten\*\*

Von Scolastica Serroni, Gianfranco Denti\*, Sebastiano Campagna\*, Alberto Juris, Mauro Ciano und Vincenzo Balzani\*

Die Entwicklung von Strategien zur Synthese sehr großer Moleküle, Übermoleküle und Überkomplexe („Nanostrukturen“) mit spezifischer Funktionalität ist eine der Herausforderungen der heutigen Chemie<sup>[1]</sup>. „Kaskadenmoleküle“<sup>[2–4]</sup>, die auch als Arborole oder Dendrimere bezeichnet werden, sind in diesem Zusammenhang besonders faszinierend. Wir haben eine Methode entwickelt, um Übergangsmetallkomplex-Arborole mit interessanten photochemischen und elektrochemischen Eigenschaften darzustellen, und berichten hier über unsere Synthesestrategie und die Eigenschaften eines lumineszierenden und redoxaktiven Arborols, das 22 Metallkomplexeinheiten enthält.

Die beschriebenen Arborole sind mehrkernige Metallkomplexe mit  $\text{Ru}^{\text{II}}$  als Metall-Ion, 2,3-Bis(2-pyridyl)pyrazin (2,3-dpp) als Brückenligand und 2,2'-Bipyridin (bpy) als endständigem Ligand (Abb. 1). Eine Erweiterung auf andere Metall-Ionen, z.B.  $\text{Os}^{\text{II}}$ , Brückenliganden, z.B. 2,5-dpp, und endständige Liganden, z.B. 2,2'-Bischinolin, ist leicht möglich<sup>[5]</sup>.

Die Synthesemethode, die in Schema 1 erläutert wird (Symbole siehe Abb. 1), nutzt die sukzessive Einführung und Entfernung einer Schutzgruppe, wobei der Komplex zum einen als Ligand, zum anderen als Metall aufgefaßt werden kann<sup>[5, 6]</sup>. Der erste Schritt ist die Darstellung eines

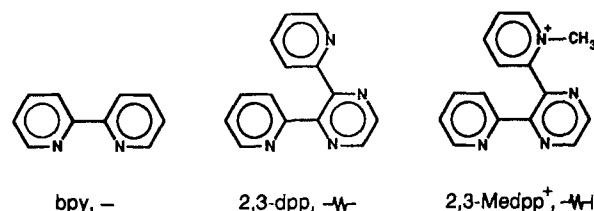


Abb. 1. Formeln, Abkürzungen und graphische Symbole der Liganden.

„Komplex-Ligand“-Kerns,  $[\text{Ru}(2,3\text{-dpp})_3]^{2+}$  **1**, der drei freie Chelatkoordinationsstellen enthält. An jede dieser Stellen läßt sich ein gabelförmiges Komplexfragment koordinieren (Schema 1, oben), wobei der neue Komplex  $[\text{Ru}(2,3\text{-Medpp})_2\text{Cl}_2]^{2+}$  **2** als Baugruppe verwendet wird (2,3-Medpp<sup>+</sup> siehe Abb. 1). **2** enthält zwei leicht austauschbare  $\text{Cl}^-$ -Liganden und zwei Brückenliganden, deren spätere Koordinationsstellen durch Methylierung geschützt sind. Die Reaktion von **1** mit **2** führt zu dem neuen vierkernigen Metallkomplex **3** (erste Generation unserer Arborole). Die Entfernung der Schutzgruppen an den sechs äußeren Chelat-

[\*] Prof. Dr. G. Denti, Dr. S. Serroni  
Laboratorio di Chimica Inorganica  
Istituto di Chimica Agraria dell'Università  
I-56124 Pisa (Italien)

Dr. S. Campagna  
Dipartimento di Chimica Inorganica e Struttura Molecolare  
dell'Università  
I-98166 Messina (Italien)

Prof. Dr. V. Balzani, Prof. Dr. A. Juris, Dr. M. Ciano  
Dipartimento di Chimica dell'Università  
und Istituto FRAE-CNR  
I-40126 Bologna (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministero della Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica und vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (Progetto Finalizzato Chimica Fine II und Forschungsprojekt 91.03355-CT03) gefördert. Wir danken V. Cacciari für die technische Unterstützung.