

bei -40°C werden bei ca. 0°C 0.13 mL (7.2 mmol) H_2O zugegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch 10 min gerührt, anschließend das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 60 mL Toluol extrahiert. Der Extrakt wird zur Trockene gebracht, der verbleibende, purpurfarbene Feststoff nacheinander viermal mit 10 mL Pentan sowie zweimal mit 40 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.21 g (76%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.40$ (t , $^3J(\text{H},\text{H}) = 5$ Hz, 1 H, CHCH_2Ph), 7.30–7.12 (m , 5 H, Ph-H), 3.98 (d , $^3J(\text{H},\text{H}) = 5$ Hz, 2 H, CHCH_2Ph); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 316.5$ (t , $^2J(\text{C},\text{P}) = 7$ Hz, CHCH_2Ph), 138.9, 128.3, 128.2, 126.3 (je s, C-Ph), 64.5 (s, CHCH_2Ph); $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 34.6$ (s).

9: In eine auf -78°C gekühlte Lösung von 102 mg (0.146 mmol) **6** in CH_2Cl_2 wird unter Röhren ca. 30 s Acetyl eingeleitet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der verbleibende, braune Feststoff mit 5 mL kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 99 mg (94%). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.70$ (d , $^3J(\text{P},\text{H}) = 3$ Hz, 2 H, RuCCH_2), -16.17 (t , $^2J(\text{P},\text{H}) = 18$ Hz, 1 H, RuH); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 326.2$ (t , $^2J(\text{P},\text{C}) = 15$ Hz, RuCCH_2), 86.6 (t , $^3J(\text{P},\text{C}) = 4$ Hz, RuCCH_2); $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 41.5$ (s).

10: Eine Lösung von 96 mg (0.137 mmol) **6** in 10 mL CH_2Cl_2 wird bei -78°C mit 28.0 μL (0.274 mmol) PhC_2H versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird im Vakuum eingeengt und durch Zugabe von Pentan ein grüner Feststoff ausgefällt, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute: 80 mg (73%). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.41$ (brs, RuCCHPh), -12.88 (t , $^3J(\text{P},\text{H}) = 17$ Hz, 1 H, RuH); $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 41.3$ (s).

Eingegangen am 23. Dezember 1997 [Z11289]

Stichwörter: Alkine • Carbenkomplexe • Metathese
• Ruthenium • Vinylidenkomplexe

- [1] Übersichtsartikel: M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124–2144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036–2055; A. S. K. Hashmi, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 195–199.
- [2] a) S. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975; b) G. C. Fu, S. Nguyen, R. H. Grubbs, *ibid.* **1993**, *115*, 9856–9857; c) S. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *ibid.* **1993**, *115*, 9858–9859; d) P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179–2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039–2041; e) P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100–110; f) D. M. Lynn, S. Kanaoka, R. H. Grubbs, *ibid.* **1996**, *118*, 784–790.
- [3] C. Grünwald, O. Gevert, J. Wolf, P. González-Herrero, H. Werner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1960–1962.
- [4] C. Grünwald, Dissertation, Universität Würzburg, **1998**.
- [5] M. L. Christ, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Organometallics* **1994**, *13*, 3800–3804.
- [6] M. Oliván, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Organometallics* **1997**, *16*, 2227–2229.
- [7] T. E. Wilhelm, T. R. Belderrain, S. N. Brown, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, *16*, 3867–3869.
- [8] J. Wolf, W. Stüber, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz (BASF AG), OZ 0050/48279, **1997**.
- [9] T. R. Belderrain, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1997**, *16*, 4001–4003.
- [10] M. Oliván, K. G. Caulton, *Chem. Commun.* **1997**, 1733–1734.
- [11] W. Stüber, unveröffentlichte Ergebnisse.

[Ag $\{\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}(\text{Se}_6)\}]^{3-}$, [Sb $\{\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}_2\}]^{3-}$ und **[As(Se_6) $_3$ (CH $_2$ CN)]^{2-}**: einfache Bildung des Maleonitrildiselenolat(mns)-Liganden [Se $_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}]^{2-}**$

Donna M. Smith, Thomas E. Albrecht-Schmitt und James A. Ibers*

Professor Achim Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

Zwar gibt es eine Reihe von Mitteilungen^[1, 2] über Komplexe mit dem Maleonitrildithiolat(mnt)-Liganden, doch ist [Ni $\{\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}_2\}]^{2-}$ der einzige bekannte Komplex, der den Se-analogen Maleonitrildiselenolat-Liganden (mns) enthält.^[3] Dessen Synthese verläuft über mehrere Stufen, bei denen schwer herstell- und handhabbare Reagenzien wie CSe $_2$ und Dicyanacetylen benötigt werden.^[3] Wir berichten hier über die einfache Synthese der Komplexe **1** und **2**, die den mns-

[K([2.2.2]cryptand)] $_3$ [Ag $\{\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}(\text{Se}_6)\}]$

[K([2.2.2]cryptand)] $_3$ [Sb $\{\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}_2\} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$

[K([2.2.2]cryptand)] $_2$ [As(Se_6) $_3$ (CH $_2$ CN)]

Liganden enthalten, sowie über die Synthese von **3**, die Hinweise auf den Mechanismus der Bildung von **1** und **2** liefern könnte.

Wir erhielten **1** durch Umsetzen von $[(\text{IrCl}(\text{cod}))_2]$ mit AgBF $_4$ und [K([2.2.2]cryptand)] $_2$ [Se $_n$] ($n = 3, 5, 6$) in flüssigem Ammoniak und anschließende Extraktion des Rückstands mit CH $_3$ CN (cod = (Z,Z)-1,5-Cylcooctadien). Im Anion von **1** (Abb. 1) wird das Ag $^+$ -Ion von einem [Se $_2\text{C}_2(\text{CN})_2\}]^{2-}$ -Chelatliganden und einem $\eta^1\text{-Se}_6^{2-}$ -Liganden gebunden; es ist also verzerrt trigonal-planar koordiniert. Die Längen der Ag-Se-Bindungen sind mit 2.524(4)–2.579(4) Å im erwarteten Bereich.^[4] Ungewöhnlich ist die η^1 -Koordinati-

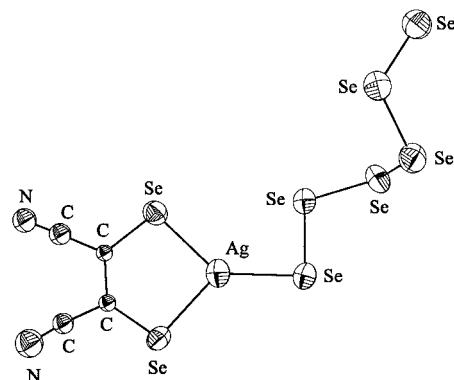


Abb. 1. Struktur des Anions von **1** im Kristall. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (in allen Abbildungen).

[*] Prof. J. A. Ibers, D. M. Smith, T. E. Albrecht-Schmitt
Department of Chemistry, Northwestern University
2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208-3113 (USA)
Fax: (+1) 847-491-2976
E-mail: ibers@chem.nwu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der U. S. National Science Foundation durch Stipendien unterstützt (Förder-Nr. CHE 95-31232 und DMR 91-14934).

tion des Se_6^{2-} -Liganden, da Anionen des Typs Q_n^{2-} ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) üblicherweise als chelatisierende oder verbrückende Liganden fungieren. Von den wenigen Verbindungen, die einen $\eta^1\text{-}\text{Q}_n^{2-}$ -Liganden enthalten, seien exemplarisch $\text{KAuSe}_{13}^{[5]}$ und $[\text{K}([\text{2.2.2}] \text{cryptand})_2][\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{Te}_3)] \cdot 0.5\text{en}^{[6]}$ genannt (en = Ethyldiamin). Die Längen der Se-Se-Bindungen im Se_6^{2-} -Liganden sind ebenfalls im erwarteten Bereich und betragen $2.313(5)$ – $2.340(5)$ Å, wobei die Bindung zwischen den beiden endständigen Se-Atomen mit $2.284(5)$ Å etwas kürzer ist. Eine derartige Verkürzung endständiger Se-Se-Bindungen von Se_n^{2-} -Liganden tritt bei nahezu allen Alkalipolyseleiden auf.^[7] Wird **1** in CH_3CN gelöst, so disproportioniert oder zersetzt sich das $[\text{Ag}(\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)(\text{Se}_6)]^{3-}$ -Ion; das ^{77}Se -NMR-Spektrum enthält 14 statt der erwarteten 7 Signale.^[8]

Durch die Reaktion von K, Sb_2Se_3 und Se in Gegenwart von [2.2.2]Cryptand in flüssigem Ammoniak und nachfolgende Extraktion mit CH_3CN erhält man **2**, das deutlich getrennte Kationen und Anionen enthält. Im Anion von **2** (Abb. 2) ist

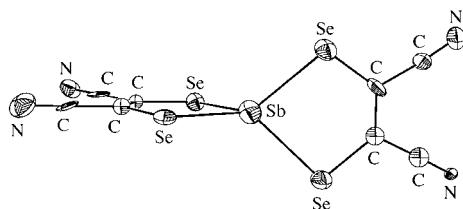


Abb. 2. Struktur des Anions von **2**.

das Sb-Atom verzerrt tetraedrisch von zwei planaren mns-Liganden umgeben. Die Se-Sb-Se-Bindungswinkel betragen zwischen $86.47(7)$ und $129.27(8)$ °; der Winkel zwischen den beiden durch die Se-Sb-Se-Winkel definierten Ebenen beträgt 84.0 °. Die Sb-Se-Bindungen (im Mittel $2.654(2)$ Å) sind etwas länger als die in $[\text{K}([\text{2.2.2}] \text{cryptand})_2][\text{Sb}_2^{\text{III}}\text{Se}_4]$ (im Mittel $2.615(1)$ Å),^[9] was bei einer verringerten Ladung am Sb-Atom auch zu erwarten ist. Die Redox-Flexibilität des mnt-Liganden ist gut bekannt,^[1, 2] und der mns-Ligand dürfte sich sicherlich analog verhalten. Das Sb-Atom von **2** liegt also nur formal in der ungewöhnlichen Oxidationsstufe +1 vor. $[\text{NEt}_4][\text{Sb}^{\text{III}}(\text{mnt})_2]$ wurde durch die Reaktion von $\text{Na}_2(\text{mnt})$ mit SbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) hergestellt, aber nicht strukturell charakterisiert.^[10] Grundsätzlich ist der mns-Ligand dem besser bekannten mnt-Liganden sehr ähnlich.^[1, 2] Die Se-C-Abstände betragen $1.81(2)$ und $1.89(2)$ Å in **1**, zwischen $1.857(17)$ und $1.874(16)$ Å in **2** sowie $1.873(4)$ und $1.878(4)$ Å in $[\text{PPh}_4]_2[\text{Ni}(\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2]^{[3]}$.

Die Reaktion von K, As, und Se in Gegenwart von [2.2.2]Cryptand lieferte **3** nach Extraktion mit CH_3CN . Der Struktur von **3** enthält ebenfalls deutlich getrennte Kationen und Anionen. Im Anion von **3** (Abb. 3) ist das As^{V} -Atom verzerrt tetraedrisch von drei terminalen Se_6^{2-} -Liganden und einem terminalen

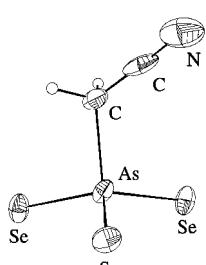
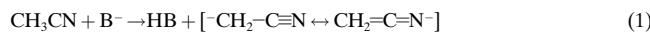


Abb. 3. Struktur des Anions von **3**.

CH_2CN^- -Liganden umgeben, wobei die C-As-Se-Bindungswinkel zwischen $99.3(2)$ und $105.2(2)$ ° und die Se-As-Se-Bindungswinkel zwischen $114.91(6)$ und $115.46(6)$ ° betragen. Die Längen der As-Se- ($2.275(2)$, $2.280(2)$ und $2.284(2)$ Å), der As-C- ($1.973(6)$ Å), der C-C- ($1.392(12)$ Å) und der C-N-Bindungen ($1.156(10)$ Å) liegen alle im erwarteten Bereich. Strukturell charakterisierte Hauptgruppenelement-Verbindungen, die einen CH_2CN^- -Liganden erhalten, sind recht selten.^[11, 12]

Die Synthesen der Ag^{I} - und Sb^{I} -Komplexe **1** bzw. **2**, die einen mns-Liganden enthalten, sind ungewöhnlich. Auf den ersten Blick haben die beiden Reaktionen nur die Verwendung von flüssigem Ammoniak, Kalium, [2.2.2]Cryptand und CH_3CN gemeinsam. Dieses ist offensichtlich die Quelle der Cyangruppen des mns-Liganden. Die Deprotonierung von CH_3CN dürfte daher ein wichtiger Aspekt der Reaktion sein, zumal das korrespondierende Carbanion, CH_2CN^- , in **3** über das C-Atom an das As^{V} -Zentrum gebunden ist.

Für die Reaktion von CH_3CN mit starken Basen gibt es zwei konkurrierende Reaktionswege:^[13] Der erste [(Gl. (1))] führt über eine einfache Deprotonierung von CH_3CN ($\text{pK}_a = 31$) zum mesomeriestabilisierten Anion CH_2CN^- ; der zweite [(Gl. (2))] entspricht der Addition der Base an das C-Atom der Cyangruppe. Der Verlauf der Reaktion kann durch die



Wahl der Base und des Lösungsmittels gesteuert werden. Bei Verwendung ionischer Basen in polaren Solventien ist der erste Weg generell bevorzugt. Um welchen Typ von Base handelt es sich aber im vorliegenden Fall? Die Reaktion zum $\{\text{Ag}(\text{mns})\}$ -Komplex **1** findet nur in Gegenwart von $[\{\text{IrCl}(\text{cod})\}_2]$ statt, aus dem vermutlich die benötigte Base entsteht. Dafür spricht das Verhalten eines ähnlichen Ir-Komplexes, $[\{\text{IrCl}(\text{coe})_2\}_2]$ (coe = Cycloocten), denn dieser reagiert mit flüssigem Ammoniak zu einem stabilen, Amid-verbrückten, basischen Dimer.^[14–16] Kalium hingegen reagiert unter Katalyse mit Ammoniak zum stabilen Amid KNH_2 ,^[17] das vermutlich die benötigte Base für die Synthese von **2** und **3** ist. Die Reaktion von KNH_2 mit CH_3CN kann über beide beschriebenen Reaktionswege verlaufen. Wir nehmen an, daß der erste Weg dominiert, zumal eine nachfolgende Acylierung von CH_2CN^- in hoher Ausbeute möglich ist.^[18]

Wenn CH_2CN^- wie angenommen gebildet wird, sollte eine Reihe von Folgereaktionen möglich sein. Bei der Synthese von **3** reagiert der CH_2CN^- -Ligand offensichtlich mit dem stark nucleophilen As^{V} -Zentrum. Grundsätzlich ähneln die Reaktionen von ACH_2CN ($\text{A}^+[\text{CH}_2\text{CN}^-]$; A = Alkali- oder Erdalkalimetall) denen von Grignard-Verbindungen: Das Anion ist nucleophil und schwach basisch.^[19] Ebenso kann ACH_2CN analog zur Claisen-Kondensation von Estern „Kopf-Schwanz“-artig an der Cyangruppe eines anderen CH_3CN -Moleküls angreifen.^[13] Wenn unter den gegebenen Bedingungen der mns-Ligand gebildet wird, ist eine derartige Reaktion allerdings unwahrscheinlich. Eher ist dann die „Kopf-Kopf“-Kupplung zweier CH_2CN^- -Einheiten unter Bildung konjugierter Nitrile begünstigt, vor allem, wenn eine weitere Deprotonierung zu Dicyanacetylen erfolgt. Dieses

aktivierte Alkin kann dann glatt mit einem Polyselenometallat unter Bildung des metallgebundenen mns-Liganden weiterreagieren, wie es analog bei der Reaktion von Dicyanacetylendicarbonsäure unter Bildung von $[Q_2C_2\{C(O)OCH_3\}_2]^{2-}$ -Spezies beschrieben wurde.^[20-22]

Darüber hinaus ist es möglich, daß CH_2CN^- mit einer Quelle für freies Selen reagiert oder ein Polyselenometallat angreift, wodurch ein Cyanaldehyd-Derivat entsteht. Dieser Cyanselenoaldehyd ließ sich mit konjugierten Diene abfangen, da er zu reaktiv ist, um isoliert werden zu können.^[23, 24] Zwei benachbarte Selenoformyl-Gruppen könnten aber auch über eine Kondensationsreaktion miteinander reagieren. Wenn CH_2CN^- mit einer Quelle für freies Selen reagiert, kann sich der mns-Ligand gegebenenfalls auch vor der Reaktion mit dem Metallzentrum in situ bilden, was bei Reaktionen mit dem mnt-Liganden bereits festgestellt wurde.

Experimentelles

1: Ca. 10 mL NH_3 wurden in einen Schlenk-Kolben einkondensiert, der $[IrCl(cod)_2]$ (134 mg, 0.2 mmol) und $AgBF_4$ (80 mg, 0.41 mmol) enthielt, und 50 mL NH_3 wurden in einen anderen Kolben einkondensiert, der K_2Se (126 mg, 0.80 mmol), Se (316 mg, 4.00 mmol) und [2.2.2]Cryptand (509 mg, 1.8 mmol) enthielt. Beide Reaktionsgemische wurden 1 h bei $-78^\circ C$ gerührt; danach wurde die erste Lösung tropfenweise zur zweiten gegeben. Innerhalb von 48 h ließ man das Reaktionsgemisch von $-78^\circ C$ auf $24^\circ C$ erwärmen. Der dunkle Rückstand wurde in CH_3CN aufgenommen, gerührt und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Et_2O überschichtet und bei $4^\circ C$ aufbewahrt. Nach 2 Wochen bildeten sich braune Plättchen von **1**. Ausbeute: 16% (bezogen auf Ag). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2176\text{ cm}^{-1}$ ($C\equiv N$). – Kristallstrukturanalyse:^[25] Braune Plättchen, $0.023 \times 0.108 \times 0.347\text{ mm}$, triklin, C_1^1 ($P\bar{I}$), $Z=2$, $a=10.407(2)$, $b=11.285(2)$, $c=35.190(7)\text{ \AA}$, $\alpha=84.60(3)$, $\beta=87.72(3)$, $\gamma=77.96(3)^\circ$, $V=4023(1)\text{ \AA}^3$. Von 6180 gemessenen Reflexen waren 4788 unabhängig ($R_{int}=0.12$), $\mu=81\text{ cm}^{-1}$, min./max. Transmission = 0.389/0.802, 446 Parameter, $R_1=0.095$ für die beobachteten Reflexe mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$; $wR_2=0.195$; Restelektronendichte = 1.05 e \AA^{-3} .

2: 30 mL NH_3 wurden bei $-78^\circ C$ in einen Kolben einkondensiert, der [2.2.2]Cryptand (189 mg, 0.5 mmol) und K (40 mg, 1 mmol) enthielt. Die blaue Lösung entfärbte sich innerhalb von 10 min. Weiteres K (40 mg; 1 mmol) wurde zugegeben, woraufhin sich die Lösung wieder blau färbte. Nach 30 min Röhren wurde der Lösung Sb_2Se_3 (120 mg, 0.25 mmol) und Se (77 mg, 1 mmol) zugegeben. Innerhalb von 48 h ließ man das Reaktionsgemisch von $-78^\circ C$ auf $24^\circ C$ erwärmen. Der Rückstand wurde mit CH_3CN (25 mL) extrahiert, wobei eine dunkle, rot-orangefarbene Lösung mit einem Niederschlag erhalten wurde. Dieser wurde von der Lösung abfiltriert und das Filtrat mit Et_2O überschichtet. Man erhielt lange, rote Nadeln von **2** in 13% Ausbeute (bezogen auf Sb). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2170\text{ cm}^{-1}$ ($C\equiv N$); ^{77}Se -NMR (CH_3CN): $\delta = -296$. – Kristallstrukturanalyse:^[25] Rote Nadeln, $0.065 \times 0.086 \times 0.449\text{ mm}$, monoklin, C_2^1 ($P2_1/c$), $Z=4$, $a=13.945(3)$, $b=21.764(4)$, $c=28.283(6)\text{ \AA}$, $\beta=98.12(3)^\circ$, $V=8498(3)\text{ \AA}^3$. Von 9054 gemessenen Reflexen waren 6574 unabhängig ($R_{int}=0.072$), $\mu=64\text{ cm}^{-1}$, min./max. Transmission = 0.479/0.687, 897 Parameter, $R_1=0.079$, $wR_2=0.160$; Restelektronendichte = 0.780 e \AA^{-3} .

3: 30 mL NH_3 wurden in einen Kolben einkondensiert, der [2.2.2]Cryptand (189 mg, 0.5 mmol) und K (40 mg, 1 mmol) enthielt. Nach 30 min Röhren bei $-78^\circ C$ wurde der Lösung eine Mischung aus As (20 mg, 0.27 mmol) und Se (42 mg, 0.53 mmol) zugegeben. Innerhalb von 48 h wurde das Reaktionsgemisch von $-78^\circ C$ auf $24^\circ C$ erwärmt. Der Rückstand wurde mit CH_3CN (25 mL) extrahiert. Dabei wurde eine orangefarbene Lösung erhalten neben etwas Ausgangsmaterial. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat mit Et_2O überschichtet. Es bildeten sich gelbe Blöcke von **3** in 23% Ausbeute (bezogen auf Se). ^{77}Se -NMR (CH_3CN): $\delta = 602$. – Kristallstrukturanalyse:^[25] Gelbe Blöcke, $0.057 \times 0.170 \times 0.244\text{ mm}$, triklin, C_1^1 ($P\bar{I}$), $Z=2$, $a=11.701(2)$, $b=12.216(9)$, $c=19.703(4)\text{ pm}$, $\alpha=105.1(4)$, $\beta=92.3(3)$, $\gamma=106.9(6)^\circ$, $V=2591(2)\text{ \AA}^3$. Von 9058 gemessenen Reflexen waren 4760 unabhängig ($R_{int}=0.042$), $\mu=52\text{ cm}^{-1}$, min./max. Trans-

mission = 0.794/0.858; 534 Parameter, $R_1=0.043$, $wR_2=0.097$, Restelektronendichte = 0.552 e \AA^{-3} .

Eingegangen am 17. September 1997 [Z10922]

Stichwörter: Antimon • Arsen • Polyanionen • Selen • Silber

- [1] P. I. Clemenson, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *106*, 171–203.
- [2] J. A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.* **1968**, *10*, 49–221.
- [3] J. Morgado, I. C. Santos, M. T. Duarte, L. Alcácer, M. Almeida, *Chem. Commun.* **1996**, 1837–1838.
- [4] S.-P. Huang, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1455–1466.
- [5] Y. Park, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 945–947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 914–915.
- [6] S. Stauf, C. Reisner, W. Tremel, *Chem. Commun.* **1996**, 1749–1750.
- [7] a) V. Müller, A. Ahle, G. Frenzen, B. Neumüller, K. Dehnische, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1247–1256; b) V. Müller, K. Dehnische, D. Fenske, G. Baum, *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.* **1991**, *46*, 63–67.
- [8] ^{77}Se -NMR ($-30^\circ C$, CH_3CN): $\delta = 820, 798, 735, 703, 664, 643, 614, 537, 475, 464, 363, 334, 328, -268$.
- [9] D. M. Smith, C.-W. Park, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6682–6687.
- [10] G. Hunter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1496–1498.
- [11] O. Dahl, S. Larsen, *J. Chem. Res. Synop.* **1979**, 396–397.
- [12] A. Ansorge, D. J. Brauer, H. Bürger, T. Hagen, G. Pawelke, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 5–14.
- [13] L. A. Paquette, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1995**.
- [14] A. L. Casalnuovo, J. C. Calabrese, D. Milstein, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 973–976.
- [15] R. Koelliker, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8524–8525.
- [16] R. Koelliker, D. Milstein, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 724–726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 707–709.
- [17] D. Nicholls, *Inorganic Chemistry in Liquid Ammonia*, Elsevier, New York, **1979**.
- [18] C. J. Eby, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 723–725.
- [19] C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 125–134.
- [20] D. M. Smith, L. C. Roof, M. A. Ansari, J. M. McConnachie, J. C. Bollinger, M. A. Pell, R. J. Salm, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4999–5006.
- [21] M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3947–3954.
- [22] M. A. Ansari, C. H. Mahler, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2669–2674.
- [23] P. T. Meinke, G. A. Krafft, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5121–5124.
- [24] G. W. Kirby, A. N. Trethewey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 1913–1922.
- [25] Kristallstrukturanalysen (allgemeines): Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, $2\theta_{max}=80.2^\circ$, $Cu_K\alpha$, $\omega-2\theta$ -Scan, $T=113\text{ K}$. Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur (numerisch).^[26] Strukturaufklärung mit Direkten Methoden,^[27] Verfeinerung (volle Matrix) gegen F^2 .^[28] Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100674“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [26] J. de Meulenaer, H. Tompa, *Acta Crystallogr.* **1965**, *19*, 1014–1018.
- [27] G. M. Sheldrick, SHELXTL PC Version 5.0, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc. Madison, WI.
- [28] G. M. Sheldrick, SHELXL-96, Beta-Test-Version für Unix.