

bei  $-40^{\circ}\text{C}$  werden bei ca.  $0^{\circ}\text{C}$  0.13 mL (7.2 mmol)  $\text{H}_2\text{O}$  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,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.40$  (t,  $^3J(\text{H,H}) = 5$  Hz, 1H,  $\text{CHCH}_2\text{Ph}$ ), 7.30–7.12 (m, 5H, Ph-H), 3.98 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5$  Hz, 2H,  $\text{CHCH}_2\text{Ph}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 316.5$  (t,  $^2J(\text{C,P}) = 7$  Hz,  $\text{CHCH}_2\text{Ph}$ ), 138.9, 128.3, 128.2, 126.3 (je s, C-Ph), 64.5 (s,  $\text{CHCH}_2\text{Ph}$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 34.6$  (s).

**9:** In eine auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von 102 mg (0.146 mmol) **6** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird unter Rühren ca. 30 s Acetylen 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,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.70$  (d,  $^3J(\text{P,H}) = 3$  Hz, 2H,  $\text{RuCCH}_2$ ),  $-16.17$  (t,  $^2J(\text{P,H}) = 18$  Hz, 1H, RuH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 326.2$  (t,  $^2J(\text{P,C}) = 15$  Hz,  $\text{RuCCH}_2$ ), 86.6 (t,  $^3J(\text{P,C}) = 4$  Hz,  $\text{RuCCH}_2$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 41.5$  (s).

**10:** Eine Lösung von 96 mg (0.137 mmol) **6** in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 28.0  $\mu\text{L}$  (0.274 mmol)  $\text{PhC}_2\text{H}$  versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird im Vakuum eingeeengt 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,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.41$  (brs,  $\text{RuCCHPh}$ ),  $-12.88$  (t,  $^2J(\text{P,H}) = 17$  Hz, 1H, RuH);  $^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 41.3$  (s).

Eingegangen am 23. Dezember 1997 [Z11289]

**Stichwörter:** Alkine • Carbenkomplexe • Metathese • Ruthenium • Vinylidenkomplexe

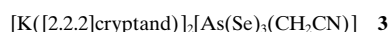
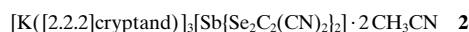
- [1] Übersichtsartikel: M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124–2144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036–2055; A. S. K. Hashmi, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 195–199.
- [2] a) S. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974–3975; 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. Stüer, 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. Stüer, unveröffentlichte Ergebnisse.

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

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



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  $\text{AgBF}_4$  und  $[\text{K}([2.2.2]\text{cryptand})]_2[\text{Se}_n]$  ( $n = 3, 5, 6$ ) in flüssigem Ammoniak und anschließende Extraktion des Rückstands mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{cod} = (Z,Z)\text{-1,5-Cyclooctadien}$ ). Im Anion von **1** (Abb. 1) wird das  $\text{Ag}^+$ -Ion von einem  $[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2]^{2-}$ -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.<sup>[4]</sup> Ungewöhnlich ist die  $\eta^1$ -Koordinat-

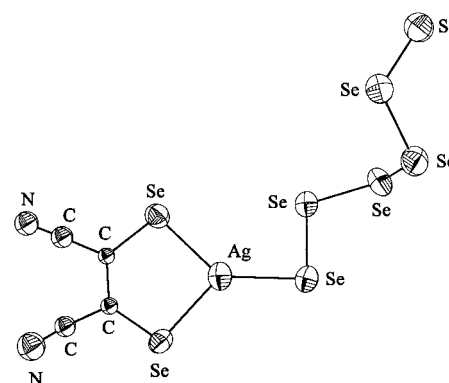


Abb. 1. Struktur des Anions von **1** im Kristall. Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (in allen Abbildungen).

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

Durch die Reaktion von  $\text{K}, \text{Sb}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Se}$  in Gegenwart von  $[2.2.2]\text{Cryptand}$  in flüssigem Ammoniak und nachfolgende Extraktion mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  erhält man **2**, das deutlich getrennte Kationen und Anionen enthält. Im Anion von **2** (Abb. 2) ist

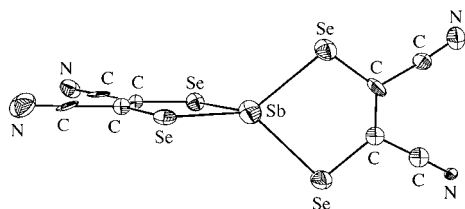


Abb. 2. Struktur des Anions von **2**.

das Sb-Atom verzerrt tetraedrisch von zwei planaren mns-Liganden umgeben. Die Se-Sb-Se-Bindungswinkel betragen zwischen  $86.47(7)$  und  $129.27(8)^\circ$ ; der Winkel zwischen den beiden durch die Se-Sb-Se-Winkel definierten Ebenen beträgt  $84.0^\circ$ . Die Sb-Se-Bindungen (im Mittel  $2.654(2) \text{ \AA}$ ) sind etwas länger als die in  $[\text{K}([2.2.2]\text{cryptand})]_2[\text{Sb}_2^{III}\text{Se}_4]$  (im Mittel  $2.615(1) \text{ \AA}$ ),<sup>[9]</sup> was bei einer verringerten Ladung am Sb-Atom auch zu erwarten ist. Die Redox-Flexibilität des mnt-Liganden ist gut bekannt,<sup>[1, 2]</sup> und der mns-Ligand dürfte sich sicherlich analog verhalten. Das Sb-Atom von **2** liegt also nur formal in der ungewöhnlichen Oxidationsstufe  $+1$  vor.  $[\text{NEt}_4][\text{Sb}^{III}(\text{mnt})_2]$  wurde durch die Reaktion von  $\text{Na}_2(\text{mnt})$  mit  $\text{SbX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) hergestellt, aber nicht strukturell charakterisiert.<sup>[10]</sup> Grundsätzlich ist der mns-Ligand dem besser bekannten mnt-Liganden sehr ähnlich.<sup>[1, 2]</sup> Die Se-C-Abstände betragen  $1.81(2)$  und  $1.89(2) \text{ \AA}$  in **1**, zwischen  $1.857(17)$  und  $1.874(16) \text{ \AA}$  in **2** sowie  $1.873(4)$  und  $1.878(4) \text{ \AA}$  in  $[\text{PPh}_4]_2[\text{Ni}(\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2]^{[3]}$ .

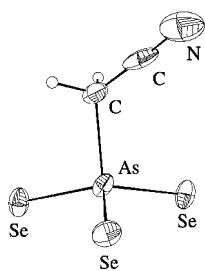


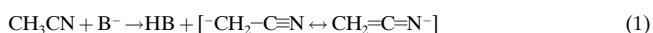
Abb. 3. Struktur des Anions von **3**.

Die Reaktion von  $\text{K}, \text{As}$  und  $\text{Se}$  in Gegenwart von  $[2.2.2]\text{Cryptand}$  lieferte **3** nach Extraktion mit  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Der Struktur von **3** enthält ebenfalls deutlich getrennte Kationen und Anionen. Im Anion von **3** (Abb. 3) ist das  $\text{As}^V$ -Atom verzerrt tetraedrisch von drei terminalen  $\text{Se}^{2-}$ -Liganden und einem terminalen

$\text{CH}_2\text{CN}^-$ -Liganden umgeben, wobei die C-As-Se-Bindungswinkel zwischen  $99.3(2)$  und  $105.2(2)^\circ$  und die Se-As-Se-Bindungswinkel zwischen  $114.91(6)$  und  $115.46(6)^\circ$  betragen. Die Längen der As-Se- ( $2.275(2)$ ,  $2.280(2)$  und  $2.284(2) \text{ \AA}$ ), der As-C- ( $1.973(6) \text{ \AA}$ ), der C-C- ( $1.392(12) \text{ \AA}$ ) und der C-N-Bindungen ( $1.156(10) \text{ \AA}$ ) liegen alle im erwarteten Bereich. Strukturell charakterisierte Hauptgruppenelement-Verbindungen, die einen  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ -Liganden erhalten, sind recht selten.<sup>[11, 12]</sup>

Die Synthesen der  $\text{Ag}^I$ - und  $\text{Sb}^I$ -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,  $[2.2.2]\text{Cryptand}$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$  gemeinsam. Dieses ist offensichtlich die Quelle der Cyangruppen des mns-Liganden. Die Deprotonierung von  $\text{CH}_3\text{CN}$  dürfte daher ein wichtiger Aspekt der Reaktion sein, zumal das korrespondierende Carbanion,  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ , in **3** über das C-Atom an das  $\text{As}^V$ -Zentrum gebunden ist.

Für die Reaktion von  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit starken Basen gibt es zwei konkurrierende Reaktionswege:<sup>[13]</sup> Der erste [(Gl. (1))] führt über eine einfache Deprotonierung von  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{p}K_a = 31$ ) zum mesomeriestabilisierten Anion  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ ; 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,  $[\{\text{IrCl}(\text{coe})\}_2]$  ( $\text{coe} = \text{Cycloocten}$ ), denn dieser reagiert mit flüssigem Ammoniak zu einem stabilen, Amid-verbrückten, basischen Dimer.<sup>[14–16]</sup> Kalium hingegen reagiert unter Katalyse mit Ammoniak zum stabilen Amid  $\text{KNH}_2$ ,<sup>[17]</sup> das vermutlich die benötigte Base für die Synthese von **2** und **3** ist. Die Reaktion von  $\text{KNH}_2$  mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  kann über beide beschriebenen Reaktionswege verlaufen. Wir nehmen an, daß der erste Weg dominiert, zumal eine nachfolgende Acylierung von  $\text{CH}_2\text{CN}^-$  in hoher Ausbeute möglich ist.<sup>[18]</sup>

Wenn  $\text{CH}_2\text{CN}^-$  wie angenommen gebildet wird, sollte eine Reihe von Folgereaktionen möglich sein. Bei der Synthese von **3** reagiert der  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ -Ligand offensichtlich mit dem stark nucleophilen  $\text{As}^V$ -Zentrum. Grundsätzlich ähneln die Reaktionen von  $\text{ACH}_2\text{CN}$  ( $\text{A}^+[\text{CH}_2\text{CN}^-]$ ;  $\text{A} = \text{Alkali- oder Erdalkalimetall}$ ) denen von Grignard-Verbindungen: Das Anion ist nucleophil und schwach basisch.<sup>[19]</sup> Ebenso kann  $\text{ACH}_2\text{CN}$  analog zur Claisen-Kondensation von Estern „Kopf-Schwanz“-artig an der Cyangruppe eines anderen  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Moleküls angreifen.<sup>[13]</sup> Wenn unter den gegebenen Bedingungen der mns-Ligand gebildet wird, ist eine derartige Reaktion allerdings unwahrscheinlich. Eher ist dann die „Kopf-Kopf“-Kupplung zweier  $\text{CH}_2\text{CN}^-$ -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.<sup>[20–22]</sup>

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.<sup>[23, 24]</sup> 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:<sup>[25]</sup> Braune Plättchen,  $0.023 \times 0.108 \times 0.347\text{ mm}$ , triklin,  $C_1^1$  ( $P\bar{1}$ ),  $Z = 2$ ,  $a = 10.407(2)$ ,  $b = 11.285(2)$ ,  $c = 35.190(7)\text{ Å}$ ,  $\alpha = 84.60(3)$ ,  $\beta = 87.72(3)$ ,  $\gamma = 77.96(3)^\circ$ ,  $V = 4023(1)\text{ Å}^3$ . 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 =  $1.05\text{ e Å}^{-3}$ .

**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 Rühren 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:<sup>[25]</sup> Rote Nadeln,  $0.065 \times 0.086 \times 0.449\text{ mm}$ , monoklin,  $C_{2h}^2$  ( $P2_1/c$ ),  $Z = 4$ ,  $a = 13.945(3)$ ,  $b = 21.764(4)$ ,  $c = 28.283(6)\text{ Å}$ ,  $\beta = 98.12(3)^\circ$ ,  $V = 8498(3)\text{ Å}^3$ . 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 =  $0.780\text{ e Å}^{-3}$ .

**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 Rühren 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:<sup>[25]</sup> Gelbe Blöcke,  $0.057 \times 0.170 \times 0.244\text{ mm}$ , triklin,  $C_1^1$  ( $P\bar{1}$ ),  $Z = 2$ ,  $a = 11.701(2)$ ,  $b = 12.216(9)$ ,  $c = 19.703(4)\text{ pm}$ ,  $\alpha = 105.1(4)$ ,  $\beta = 92.3(3)$ ,  $\gamma = 106.9(6)^\circ$ ,  $V = 2591(2)\text{ Å}^3$ . 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 =  $0.552\text{ e Å}^{-3}$ .

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. Dehnicke, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1247–1256; b) V. Müller, K. Dehnicke, 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).<sup>[26]</sup> Strukturaufklärung mit Direkten Methoden,<sup>[27]</sup> Verfeinerung (volle Matrix) gegen  $F^2$ .<sup>[28]</sup> 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 CB21EZ (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.