

## Azidokomplexe (1)

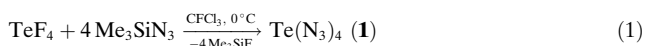
Binäre Tellur(IV)-azide:  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  und  $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$  \*\*

Thomas M. Klapötke,\* Burkhard Krumm, Peter Mayer und Ingo Schwab

In memoriam Marianne Baudler

Von frühen Berichten über die schwer fassbaren, extrem labilen Tellurnitride mit den Zusammensetzungen  $\text{TeN}$ ,  $\text{Te}_3\text{N}_4$  und  $\text{Te}_4\text{N}_4$  sowie dem kürzlich synthetisierten  $[\text{Te}_6\text{N}_8(\text{TeCl}_4)_4]$  abgesehen,<sup>[1]</sup> ist die einzige strukturell charakterisierte Te-N-Spezies das Salz  $[\text{Te}(\text{N}_3)_3][\text{SbF}_6]$ .<sup>[2]</sup> Das Triazidotelluronium-Kation entstand unerwartet bei einer versuchten Synthese von  $[\text{Te}_2\text{N}]^+$ . Die Chemie der Tellurazide wurde von Wiberg et al. in den 70er Jahren begründet.<sup>[3]</sup> Verschiedene Beispiele von homoleptischen Azidometallaten der Übergangs- und Hauptgruppenmetalle sowie von Azido-Nichtmetall-Spezies sind beschrieben,<sup>[4]</sup> darunter jedoch keines aus der Gruppe der Chalkogene. Allerdings wiesen bereits Wiberg und Passmore et al. in ihren Berichten warnend auf die mögliche Existenz eines hochexplosiven  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  hin. Im Zuge unserer Forschungen zur Chemie der kovalenten und ionischen Azide des Tellurs beschreiben wir hier die Synthese, Isolierung und Eigenschaften von  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  (**1**),<sup>[7]</sup>  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Te}(\text{N}_3)_5]$  (**2a**) und  $[\text{pyH}][\text{Te}(\text{N}_3)_5]$  (**2b**). **2a** und **2b** sind abgesehen von  $[\text{Fe}(\text{N}_3)_5]^{2-}$  die einzigen Spezies, die ein fünffach koordiniertes Polyazido-Anion enthalten.<sup>[8]</sup>

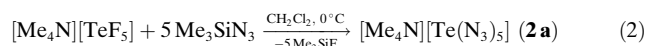
Wie aus der Synthese von  $\text{TeCl}_3(\text{N}_3)$  und  $\text{TeCl}_2(\text{N}_3)_2$  bekannt ist,<sup>[5]</sup> und unsere eigenen Untersuchungen bestätigen, führt die Umsetzung von  $\text{TeCl}_4$  mit überschüssigem  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  nicht zur Substitution aller Chloratome. Alle erfolgreichen Synthesen von  $\text{R}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$  und  $\text{RTe}(\text{N}_3)_3$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ,  $\text{Aryl}$ ,  $\text{Trifluormethyl}$ ,  $\text{Perfluoraryl}$ ) verlaufen über die entsprechenden Tellurdifluoride,  $\text{R}_2\text{TeF}_2$ , und -trifluoride,  $\text{RTeF}_3$ .<sup>[5,6a]</sup> Daher griffen wir zur Synthese von  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  (**1**) und  $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$  (**2**) auf die fluorierten Verbindungen  $\text{TeF}_4$  und  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{TeF}_5]$  als Ausgangsmaterialien zurück.  $\text{TeF}_4$  reagiert mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in  $\text{CFCl}_3$ -Suspension bei  $0^\circ\text{C}$  rasch unter Bildung eines gelblichen, in Dimethylsulfoxid (DMSO) löslichen Niederschlags von  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  (**1**) [Gl. (1)]. Bei einem



Versuch, den Niederschlag aus einer Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu erhalten, explodierte die Verbindung heftig. Lösungen von **1**

in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  weisen eine sehr breite  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta = 1380$  ppm auf, die gegenüber der  $\text{TeF}_4$ -Resonanz ( $\delta = 1195$  ppm) entschirmt ist. Die Resonanz von **1** ist mit derjenigen identisch, die bei einer Mischung der Dismutationsprodukte von  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Te}(\text{N}_3)_3$  (d.h.  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  und  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ ) beobachtet wird.<sup>[6a]</sup> Aufgrund unserer Erfahrungen mit der unvorhersehbaren Explosivität von trockenem **1** wurde auf Schwingungsspektren, Massenspektren und Elementaranalyse verzichtet.<sup>[9]</sup>

Auf ähnliche Weise wie  $\text{TeF}_4$  reagiert  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{TeF}_5]$  mit  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Bildung einer gelben Lösung von  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Te}(\text{N}_3)_5]$  (**2a**) [Gl. (2)], aus der durch Kühlen auf



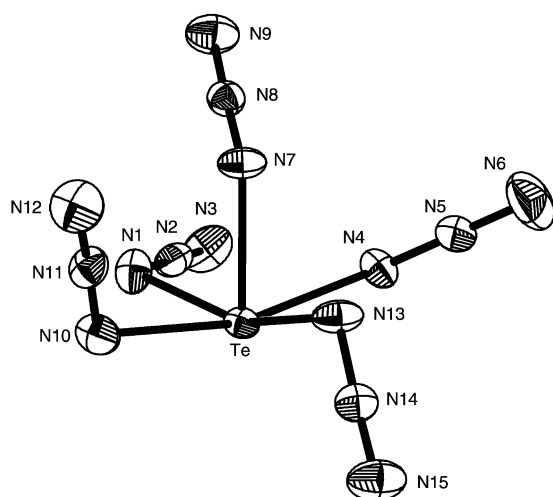
$-20^\circ\text{C}$  gelbe Kristalle kristallisierten. In einigen Fällen scheidet sich ein extrem empfindliches gelbes Öl ab, das in einem Falle bereits beim Rühren der kalten Mischung explodierte. **2a** zeigt eine scharfe  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Resonanz bei  $\delta = 1258$  ppm ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), ebenfalls bei tieferem Feld als für  $[\text{TeF}_5]^-$ . Das  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Signal von  $[\text{TeF}_5]^-$  erscheint bei  $25^\circ\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und der Gegenwart von  $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$  als ein Dublett von Quintetts bei  $\delta = 1161$  ppm ( $J(^{125}\text{Te}-\text{F}_{\text{apical}}) = 2918$  Hz,  $J(^{125}\text{Te}-\text{F}_{\text{basal}}) = 1386$  Hz). Das Raman-Spektrum von **2a** enthält Banden bei 2105, 2055  $[\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)]$  und 409, 347  $\text{cm}^{-1}$   $[\nu(\text{TeN})]$ , jeweils in für Tellurazide typischen Bereichen.<sup>[5,6]</sup> Eine Reaktion zwischen  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{TeCl}_6]$  und  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  findet nicht statt, und das Anion  $[\text{TeF}_6]^{2-}$  bleibt nach wie vor unbekannt.<sup>[10]</sup>

In einem Versuch, das Tetraazid **1** zu stabilisieren und ein charakterisierbares Produkt zu erhalten, setzten wir ein Pyridin- $\text{TeF}_4$ -Addukt ein. Derartige Addukte von  $\text{TeF}_4$  sind beschrieben, analytische Daten waren, abgesehen von Elementaranalysen, jedoch nicht auffindbar.<sup>[11]</sup> Um die postulierte Zusammensetzung  $[\text{L} \cdot \text{TeF}_3][\text{TeF}_5]$  ( $\text{L} = \text{Me}_3\text{N}$ , Pyridin etc.) zu bestätigen,<sup>[12]</sup> waren daher weitergehende Untersuchungen wünschenswert. Bei Studien zur Synthese eines solchen Pyridin- $\text{TeF}_4$ -Adduktes entstand laut Einkristall-Strukturanalyse unerwartet eine komplexe Mischung aus Pyridiniumpentafluorotellurat(IV) und dimeren Pyridin-solvatisierten  $\text{TeF}_4$ -Einheiten.<sup>[13]</sup>

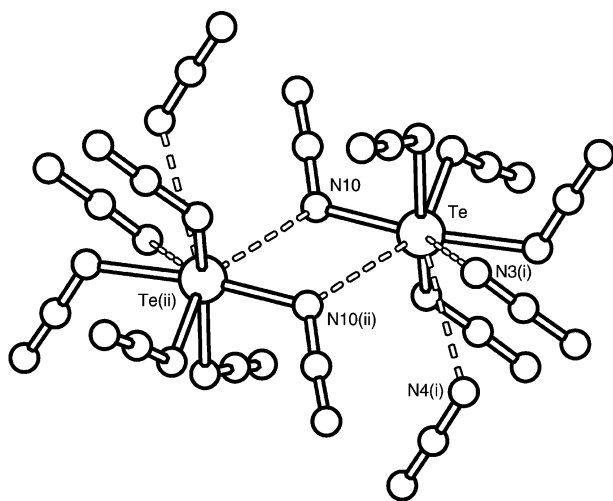
Da aus der Reaktionslösung erhaltene Kristalle von **2a** rasch zerfließen, wurde versucht, aus einem Gemisch aus Pyridin,  $\text{TeF}_4$  und  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  zu kristallisieren. Die nach mehreren Wochen erhaltenen Kristalle wurden als das Pyridiniumsalz  $[\text{pyH}][\text{Te}(\text{N}_3)_5]$  (**2b**) identifiziert. Das Pyridin wird wahrscheinlich im Zuge der Reaktion von  $\text{TeF}_4$  mit Fluoridionen des verwendeten Glasgefäßes protoniert, das entstandene Pentaazidotellurat(IV)-Anion blieb davon jedoch unberührt. Das Pyridiniumsalz **2b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und weist eine verzerrte oktaedrische  $\Psi$ - $\text{TeN}_5$ -Koordination auf (Abbildung 1). Das Ion  $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$  ist das erste strukturell charakterisierte anionische Tellurazid.<sup>[7]</sup> Ähnlich wie bei neutralen Organotellur(IV)-aziden,<sup>[5,6a]</sup> bilden  $\text{Te} \cdots \text{N}$ -Sekundärbindungen unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien ( $3.61 \text{ \AA}$ )<sup>[14]</sup> Netzwerkstrukturen, die in einer achtfachen Koordination der Telluratome in **2b** resultieren (Abbildung 2). Die Te-N-Abstände liegen zwischen  $2.075(2) \text{ \AA}$  (Te-N7) für die apicale Azidgruppe und  $2.175(2) \text{ \AA}$

[\*] Prof. Dr. T. M. Klapötke, Dr. B. Krumm, Dr. P. Mayer, Dipl.-Chem. I. Schwab  
Department Chemie, Universität München (LMU)  
Butenandtstraße 5–13 (D), 81377 München (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-2180-77492  
E-mail: tmk@cup.uni-muenchen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Universität München und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. P. Klüfers für die Bereitstellung von Diffraktometer-Messzeit sowie Prof. K. O. Christe und seinen Kollegen für den Informationsaustausch über ihre unabhängige Synthese von  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  und  $[\text{Te}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ .



**Abbildung 1.** Molekülstruktur des Anions in **2b**; thermische Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Abstände [°]: Te-N1 2.185(2), Te-N4 2.256(2), Te-N7 2.075(2), Te-N10 2.175(2), Te-N13 2.242(2); N1-N2-N3 176.9(2), N7-N8-N9 175.8(2), N1-Te-N7 85.34(8), N7-Te-N13 74.53(7).



**Abbildung 2.** Sekundäre Te...N-Wechselwirkungen zwischen  $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ -Ionen in **2b**. Ausgewählte Abstände [Å]: Te...N3(i) 3.324(2), Te...N4(i) 3.227(2), Te(ii)...N10 3.127(2) Å; i: 1-x, 1-y, -z; ii: -x, 1-y, -z.

2.256(2) Å für die basalen Azidgruppen. Der apicale  $\text{N}_3$ -Ligand weist die kleinsten  $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta/\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$ -Abstände und den kleinsten N-N-N-Winkel auf. Die N-Te-N-Winkel reichen von 74.53(7) bis 165.99(8)°, die N-N-N-Winkel von 175.8(2) bis 177.9(3)°. Die relativ irreguläre quadratisch-pyramidale Struktur resultiert vermutlich aus elektrostatischen Abstoßungskräften zwischen den unterschiedlich polarisierten  $\text{N}_\alpha$ - und  $\text{N}_\beta$ -Atomen der Azidgruppen sowie dem freien Elektronenpaar von  $\text{Te}^{\text{IV}}$ . Es existieren zwei Sätze nahezu identischer Te-N-Abstände jeweils zweier geminaler Azidgruppen mit vier unterschiedlichen Orientierungen bezüglich der apicalen Position (Abbildung 1).

Die elektronische Struktur des  $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ -Ions wurde durch Ab-initio- und Dichtefunktional-Methoden mit unterschiedlichen Basissätzen

berechnet (Tabelle 1). Die Strukturen wurden im Rahmen der gewählten Methode voll optimiert und sind, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Strukturen im Kristall, Minima mit  $\text{C}_1$ -Symmetrie. Die besten Ergebnisse bezüglich Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen wurden mit B3LYP/SDD erhalten, was aber möglicherweise auf eine zufällige Kompensation von unzulänglichen Pseudopotentialen und Basissätzen zurückzuführen ist, die eine höhere Genauigkeit der weniger aufwändigen Methode suggeriert.

Nach der Charakterisierung der binären Tellurazide  $[\text{Te}(\text{N}_3)_3]^+$  (**2a**)<sup>[2]</sup> und  $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$  (**2b**) sowie der ersten direkten Synthese und NMR-Untersuchung des neutralen Tellurazids  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  (**1**) beginnt nunmehr die Suche nach dem ersten Selenazid. Diesbezügliche Untersuchungen sind derzeit im Gange.<sup>[15]</sup>

## Experimentelles

Sämtliche Reaktionen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden mit Schlenk-Techniken unter trockenem Argon in ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt.  $\text{TeF}_4$  und  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{TeF}_5]$  wurden nach Literaturangaben hergestellt.<sup>[16]</sup>  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  (Aldrich) wurde ohne weitere Aufbereitung eingesetzt. Die Lösungsmittel wurden mit Standardmethoden getrocknet, destilliert und über Molekularsieb aufbewahrt, die Raman-Spektren wurden mit einem NIR-FT-Spektrometer (Perkin-Elmer 2000) und einem Nd-YAG-Laser (1064 nm) aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit einem JEOL-Eclipse 400 gemessen, die chemischen Verschiebungen sind auf  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ( $^{14}\text{N}$ ) und  $\text{Me}_2\text{Te}$  ( $^{125}\text{Te}$ ) bezogen.

**VORSICHT:** Binäre Tellurazide sind extrem schlag-, reibungs- und feuchtigkeitsempfindlich und neigen zu plötzlichen und unerwarteten Explosionen. Beim Experimentieren sind entsprechende Sicherheitsvorkehrungen zu treffen. Verwendet wurden Kevlar-Handschuhe (Sahlberg, München), Gesichtsschild, Ledermantel (Quadratfuss, Berlin) und Teflonspatel (Merck, Darmstadt, und Spezialanfertigung der Universität München). Die von kundigem Personal eingesetzten Mengen an reiner Substanz sollten 100 mg nicht überschreiten.

**1:** Eine Suspension von 0.3 mmol (60 mg)  $\text{TeF}_4$  in  $\text{CFCl}_3$  (10 mL) wird mit 1.2 mmol (150 mg)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bei 0°C versetzt. Nach 2 h Rühren wird die überstehende Lösung dekantiert.  $^{14}\text{N}$ -NMR (28.9 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25°C,  $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz]):  $\delta = -141$  (80,  $\text{N}_\beta$ ),  $-234$  (1000,  $\text{N}_\gamma$ ), ca.  $-270$  ppm (sehr breit,  $\text{N}_\alpha$ );  $^{125}\text{Te}$ -NMR (126.1 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25°C):  $\delta = 1380$  ppm.

**2a:** Eine Lösung von 0.15 mmol (45 mg)  $[\text{Me}_4\text{N}][\text{TeF}_5]$  in 5 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 0.75 mmol (85 mg)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bei 0°C umgesetzt. Nach einigen Minuten bildet sich eine gelbe Lösung, und nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum verbleibt ein gelber Feststoff. Raman (100 mW, 25°C):  $\tilde{\nu} = 3037$  (20), 2979 (20), 2921 (20), 2105(40)/2055(15) [ $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ], 1472 (10), 1459 (10), 1447 (15), 1312 (15) [ $\nu_s(\text{N}_3)$ ], 1263 (10), 948 (15), 753 (20), 668 (10), 639 (20), 409(100)/347(85) [ $\nu(\text{TeN})$ ], 255 (30), 203 (40), 174  $\text{cm}^{-1}$  (50).  $^{14}\text{N}$ -

**Tabelle 1:** Experimentelle und berechnete Parameter von  $[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$ .

Methode	$E$ [Hartree]	$\text{zpe}$ [kcal mol $^{-1}$ ]	$d(\text{Te-N}_{\text{apical}})$ [Å]	$d(\text{Te-N}_{\text{basal}})$ [Å]	$\tilde{\nu}_{\text{as}}(\text{N}_3)$ [cm $^{-1}$ ] <sup>[a]</sup>
Experiment	–	–	2.075	2.175–2.256	2112–2037
RHF/SDD	–823.791	41.0	2.058	2.108–2.218	2311–2203
MPW1PW91/SDD	–828.642	37.9	2.124	2.159–2.218	2133–2097
B3LYP/SDD	–828.877	36.7	2.140	2.179–2.245	2067–2030
MP2(FC)/SDD	–825.815	36.5	2.113	2.156–2.238	2275–2144
RHF/SDB-cc-pVTZ <sup>[20b]</sup>	–824.538	44.7	2.020	2.098–2.209	2488–2369
B3LYP/SDB-cc-pVTZ <sup>[20b]</sup>	–829.440	39.9	2.077	2.159–2.229	2226–2171

[a] Unskalierte Schwingungsfrequenzen.

NMR (28.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C,  $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz]):  $\delta = -139$  (20,  $\text{N}_\beta$ ),  $-236$  (270,  $\text{N}_\gamma$ ), ca.  $-250$  (sehr breit,  $\text{N}_\alpha$ ),  $-337.8$  ppm (3,  $\text{Me}_4\text{N}$ );  $^{125}\text{Te}$ -NMR (126.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C):  $\delta = 1258$  ppm.

**2b**: Eine Suspension von 1 mmol (205 mg)  $\text{TeF}_4$  in 5 mL wasserfreiem Pyridin wird 12 h gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird ein Teil des verbliebenen Rückstandes (100 mg) mit 1.1 mmol (125 mg)  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  bei 0 °C versetzt. Nach 1 h Rühren wird die entstandene gelbe Mischung dekantiert. Durch Kühlen auf  $-25$  °C (30 min) kristallisieren gelbe Kristalle von **2b**, die vorsichtig von der Lösung getrennt werden können. Raman (100 mW, 25 °C):  $\tilde{\nu} = 3109$  (5), 3052 (5), 2112(30)/2079(10)/2064(5)/2037(15) [ $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ ], 1640 (2), 1618 (2), 1490 (2), 1323 (10) [ $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ ], 1298 (5), 1272 (5), 1245 (5), 1200 (5), 1029 (10), 1011 (20), 667 (5), 651 (5), 639 (10), 406(100)/342(50) [ $\nu(\text{TeN})$ ], 300 (20), 253 (15), 193 (35), 170  $\text{cm}^{-1}$  (30).  $^{14}\text{N}$ -NMR (28.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\Delta\nu_{1/2}$  [Hz]):  $\delta = -115$  (400, py),  $-141$  (25,  $\text{N}_\beta$ ),  $-234$  (360,  $\text{N}_\gamma$ ),  $-245$  ppm (sehr breit,  $\text{N}_\alpha$ );  $^{125}\text{Te}$ -NMR (126.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 1334$  ppm.

Kristallstrukturdaten von **2b**:  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_{16}\text{Te}$  (417.81), gelbe Plättchen,  $0.14 \times 0.22 \times 0.30$  mm, triklin, Raumgruppe  $\bar{P}1$ ,  $a = 7.6459(1)$ ,  $b = 10.3875(1)$ ,  $c = 10.5173(2)$  Å,  $\alpha = 117.6238(8)^\circ$ ,  $\beta = 91.5610(9)^\circ$ ,  $\gamma = 107.847(1)^\circ$ ,  $V = 690.13(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.011$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 2.184$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 400$ , Nonius Kappa CCD,  $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 200$  K,  $\theta$ -Bereich  $3.35$ – $27.52^\circ$ ,  $-9 \leq h \leq 9$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-13 \leq l \leq 13$ ; gesammelte Reflexe: 10103, unabhängige Reflexe: 3134 ( $R_{\text{int}} = 0.0376$ ), beobachtete Reflexe: 2940 [ $I > 2\sigma(I)$ ], Strukturlösung mit SIR97,<sup>[17]</sup> Direkte Methoden, Verhältnis Daten/Parameter 14.0:1 [ $13.2:1$   $I > 2\sigma(I)$ ], endgültige  $R$ -Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]:  $R1 = 0.0228$ ,  $wR2 = 0.0545$ ,  $R1 = 0.0257$ ,  $wR2 = 0.0554$  (alle Daten), GOF in  $F^2$ : 1.160.

CCDC-215495 (**2b**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

Ab-initio-Rechnungen: Programmpaket Gaussian 03,<sup>[18]</sup> HF-SCF, DFT- und MP2-Methoden, Basissätze (N: Dunning-Huzinaga „valence double-zeta“, cc-pVTZ-Basissätze;<sup>[19]</sup> Te: „double-zeta“-oder „triple-zeta“-Basissätze für die Valenzelektronen und energie-konsistente „large core ECPs“ für 46 Rumpfelektronen<sup>[20]</sup>) wie in Gaussian implementiert.

Eingegangen am 15. August 2003 [Z52656]

**Stichwörter:** Azide · Fluoride · Gefährliche Materialien · Tellur

- [1] a) R. Metzner, *Ann. Chim. Phys.* **1898**, *15*, 257; b) A. Damiens, *Ann. Chim. Phys.* **1923**, *19*, 74; c) W. Strecker, W. Ebert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 2527; d) W. Strecker, C. Mahr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1934**, *221*, 199; e) O. Schmitz-DuMont, B. Ross, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 1061; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 1071; f) H. Garcia-Fernandez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, *1210*; g) W. Massa, C. Lau, M. Möhlen, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3008; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2840.
- [2] J. P. Johnson, G. K. MacLean, J. Passmore, P. S. White, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1687.
- [3] N. Wiberg, G. Schwenk, K. H. Schmid, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1209.
- [4] a) H. Sussek, F. Stowasser, H. Pritzkow, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 455; b) A. Kornath, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3231; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3135, zit. Lit.; c) W. Beck, T. M. Klapötke, P. Klüfers, G. Kramer, C. M. Rienäcker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1669; d) W. Fraenk, T. Haberer, A. Hammerl, T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1334; e) W. Fraenk, H. Nöth, T. M. Klapötke, M. Suter, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 621; f) A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12396; g) K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 170.
- [5] a) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, O. P. Ruscitti, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5426, zit. Lit.; b) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Piotrowski, O. P. Ruscitti, A. Schiller, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1184, zit. Lit.
- [6] a) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, D. Naumann, I. Schwab, *J. Fluorine Chem.*, im Druck; b) T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, H. Piotrowski, I. Schwab, M. Vogt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2701, zit. Lit.
- [7] a) Präsentiert auf dem 225th ACS National Meeting (New Orleans, USA), **2003**, Abstr. INOR-456; b) unabhängig von vorliegender Arbeit bestimmte Struktur des  $[\text{Te}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ions im Kristall: R. Haiges, J. A. Boat, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5847.
- [8] a) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pollmann, E. Schuierer, K. Feldt, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2335; b) J. Drummond, J. S. Wood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1373.
- [9] In zwei unabhängigen Fällen explodierten kleine Mengen von reinem, amorphem  $\text{Te}(\text{N}_3)_4$  (**1**) im Glasgefäß, noch bevor eine Raman-spektroskopische Charakterisierung durchgeführt werden konnte. Aufgrund der schweren Schäden, die dabei verursacht wurden, haben wir von einer weiteren Handhabung von **1** abgesehen. Eine eingehende Beschreibung der Schwingungsdaten von **1** findet sich in Lit. [7b].
- [10] A. R. Mahjoub, D. Leopold, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *618*, 83.
- [11] E. E. Aynsley, G. Hetherington, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2802.
- [12] N. N. Greenwood, A. C. Sarma, B. P. Straughan, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1561.
- [13] T. M. Klapötke, B. Krumm, P. Mayer, I. Schwab, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [15] T. M. Klapötke, B. Krumm, K. Polborn, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] a) K. Seppelt, *Inorg. Synth.* **1980**, *20*, 33; b) N. N. Greenwood, A. C. Sarma, B. P. Straughan, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1446.
- [17] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115.
- [18] Gaussian 2003 (Revision B.0), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2003**.
- [19] a) T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay in *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, **1976**; b) T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [20] a) A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431; b) J. M. L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408; siehe <http://theochem.weizmann.ac.il/web/papers/SDB-cc.html>.