

HEINZ P. FRITZ und HEIMO KELLER

Spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen, VI¹⁾**Infrarot-Spektren von Organotellurverbindungen**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 16. Januar 1961)

*Herrn Professor Dr. Dr. h. c. E. Wiberg zum 60. Geburtstag in aufrichtiger Verehrung
gewidmet*

Die Infrarot-Spektren von 15 Organotellur- sowie einigen anderen Organochalkogen-Verbindungen im Bereich von 4000—250/cm werden angegeben. Te—C-Valenzfrequenzen in Alkyl- bzw. Phenylderivaten werden bei 477—529/cm und 455—487/cm zugeordnet. Für Dimethyl-chalkogene wird ein Vergleich der Bindungsstärken durchgeführt.

Bereits 1846 wurden die ersten organischen Tellurverbindungen beschrieben²⁾. In der folgenden Zeit standen dann Tellurorganyle verschiedentlich in eingehender Untersuchung³⁾, bis schließlich das Tetraphenyltellur als letzter, neuartiger Vertreter dieser Verbindungsklasse aufgefunden wurde⁴⁾.

Um so bemerkenswerter ist es darum, daß von Tellur-Verbindungen bis heute unseres Wissens lediglich an Tellursäuren und Telluraten⁵⁾, Tellurhexafluorid^{6,7)}, Kohlenstoffsulfitellurid⁸⁾ sowie Tellurwasserstoff⁹⁾ molekülspektroskopische Untersuchungen durchgeführt wurden¹⁰⁾. Wir stellten uns deshalb die Aufgabe, die IR-Spektren von Organotellurverbindungen aufzunehmen, um erstmals eine Zuordnung von Tellur—Kohlenstoff-Schwingungen zu versuchen. Weiterhin sollten dann Aussagen über die Bindungsstärke und auch ein Vergleich der Kraftkonstanten bei Chalkogen-Organylen möglich sein.

¹⁾ IV. Mitteil.: H. P. FRITZ, Chem. Ber. **94**, 1217 [1961].

²⁾ F. WÖHLER, Liebigs Ann. Chem. **35**, 111 [1846].

³⁾ Eine Zusammenfassung findet sich bei H. RHEINOLDT, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Herausgeber: E. MÜLLER, 4. Aufl., Bd. 9, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

⁴⁾ G. WITTIG und H. FRITZ, Liebigs Ann. Chem. **577**, 44 [1952].

⁵⁾ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **301**, 161 [1959].

⁶⁾ H. SACHSSE und E. BARTHOLOMÉ, Z. physik. Chem., Abt. B **28**, 257 [1935].

⁷⁾ D. M. YOST, C. C. STEFFENS und S. T. GROSS, J. chem. Physics **2**, 311 [1934].

⁸⁾ T. WENTINK JR., J. chem. Physics **29**, 188 [1959] und **31**, 834 [1959].

⁹⁾ H. JARREL und J. W. STRALEY, Physic. Rev. **76**, 199 [1949] (als kurzer Vortragsbericht). Über eine ausführliche Untersuchung des H₂Te-Spektrums werden wir demnächst an anderer Stelle berichten.

¹⁰⁾ Vgl. etwa: a) J. LECOMTE, in Handbuch der Physik, Herausgeber S. FLÜGGE, Bd. 26, Springer Verlag, Heidelberg, 1958 oder b) MAIER, MECKE/KERKHOF, PAJENKAMP und SEIDEL, in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Bd. I, 2. Teil, Molekeln I, 1951.

DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

In der vorliegenden Arbeit wurden Tellurverbindungen untersucht, die Methyl-, Äthyl- und Phenylgruppen sowie Halogene oder Cyanidgruppen als Liganden aufweisen. An den Grundkörpern der Verbindungstypen mit Te—C-Einfachbindungen soll deshalb versucht werden, die Bindungskraftkonstanten zu ermitteln, die dann sinngemäß für die restlichen Derivate gelten sollen.

Dazu wurden $\text{Te}(\text{CN})_2$ und $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ als gewinkelte Dreimassensysteme aufgefaßt und die Konstanten nach bekannter Weise berechnet¹¹⁾.

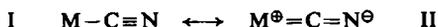
1. $\text{Te}(\text{CN})_2$

Wegen der wenigen möglichen Normalschwingungen einerseits, und der starken CN-Bindung sowie des geringen Unterschieds der Elektronegativitäten von Tellur und Kohlenstoff andererseits, schien das Tellurdicyanid für die Anwendung des oben angedeuteten Näherungsverfahrens besonders günstig. Der zu erwartende, vorwiegend kovalente Charakter wurde weiterhin durch die leichte Sublimierbarkeit des $\text{Te}(\text{CN})_2$ bestätigt.

Da uns hier vor allem die Te—C-Bindung interessierte, sei auf eine Zuordnung sämtlicher neun Normalschwingungen verzichtet. Die längstwellige, eindeutig erkennbare Bande in dem uns zugänglichen Bereich des IR-Spektrums tritt breit und sehr intensiv bei 403/cm auf. Lage und Intensität weisen sie als die asymmetrische Te—C-Valenzfrequenz aus. Das „Fehlen“ der entsprechenden symmetrischen Schwingung ließe sich durch die Annahme eines linearen Baues des $\text{Te}(\text{CN})_2$ erklären. Jedoch tritt die Nitrilfrequenz zweifach auf, was auf Winkelung deutet, und es sind sonstige Tellurverbindungen am Te stets gewinkelt, so daß die Frage der räumlichen Anordnung vorerst noch offen bleiben muß. Nimmt man einmal — in Analogie zu Chalkogendihalogeniden und -organen — einen Valenzwinkel von ca. 100° und zum anderen Mal ein linear gebautes Molekül an, so lassen sich Te—C-Kraftkonstanten zu

$$f_{\text{gew.C-Te-C}} = 2.01 \text{ [mdyn/\AA]} \text{ bzw. } f_{\text{lin.C-Te-C}} = 1.77 \text{ [mdyn/\AA]}$$

errechnen. Es resultiert somit ein Wert, der recht gut mit von sonstigen organometallischen Einfachbindungen bekannten übereinstimmt^{12,13)}. Von den beiden im wesentlichen zu diskutierenden, mesomeren Formen



sollte also vorwiegend I beteiligt sein. Dieser Befund wird durch die relativ hohen CN-Valenzfrequenzen von 2179 und 2181/cm gestützt¹⁴⁾.

2. $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ und Tellur-Alkyl-Verbindungen

Für die drei Dimethylderivate der leichteren Homologen des Tellurs liegen bereits Diskussionen der vollständigen Schwingungsspektren vor^{10b)}. Ferner wurden ein Näherungsverfahren angegeben¹²⁾, das über eine „effektive Methylmasse“ ohne

¹¹⁾ Vgl. G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. van Nostrand Co., Princeton, N. J., 1956, S. 169 und 172.

¹²⁾ R. K. SHELINE, *J. chem. Physics*, **18**, 602 [1950].

¹³⁾ H. SIEBERT, *Z. anorg. allg. Chem.* **273**, 170 [1953].

¹⁴⁾ Vgl. M. F. AMR EL-SAYED und R. K. SHELINE, *J. inorg. nucl. Chem.* **6**, 187 [1958].

Durchführung einer Normalkoordinatenanalyse zu recht guten Werten der Kraftkonstanten bei Methylverbindungen führt, sowie schließlich auch die Kraftkonstanten von Methylverbindungen des Sauerstoffs, Schwefels und Selen berechnet¹⁵⁾.

Vergleicht man nun die bekannten Werte von C—O—C-, C—S—C- und C—Se—C-Valenzwinkeln in den Dimethylderivaten mit denen von S—O—S-, S—S—S-, S—Se—S- und S—Te—S-Gruppierungen enthaltenden Verbindungen (Tab. 1), so erscheint für die C—Te—C-Bindung im Te(CH₃)₂ ein Winkel von 95° plausibel.

Tab. 1. Valenzwinkel verschiedener Chalkogen-Verbindungen

Substanz	Winkel [°]	Lit.	S—Ch.—S-Bdg.	Winkel [°]	Lit.
O(CH ₃) ₂	111 ± 4	16)	—S—O—S—	114	16)
S(CH ₃) ₂	ca. 105	16)	—S—S—S—	106.5	16)
Se(CH ₃) ₂	99.3 98 ± 10	17) 16)	—S—Se—S—	105	16)
Te(CH ₃) ₂	[95]		—S—Te—S—	97 96	16) 16)

Setzt man diese Winkel und die „effektiven Methylmassen“ nach l. c.¹²⁾ in die Gleichung des gewinkelten YXY-Modells¹¹⁾ ein, so erhält man die in Tab. 2 angegebenen *f*-Werte, denen die nach der SIEBERTSchen Näherungsformel¹³⁾ berechneten Werte gegenübergestellt sind.

Tab. 2. Moleküldaten der Dimethyl-chalkogene

	O(CH ₃) ₂	S(CH ₃) ₂	Se(CH ₃) ₂	Te(CH ₃) ₂
asymm. Valenzfrequenz [cm ⁻¹]	1103	740	601	525
„eff. Methylmasse“ nach l. c. ¹²⁾	18.86	16.56	16.07	15.80
C—Chalkogen—C-Winkel [°]	111	105	99	95
<i>x</i> _{Chalkogen} — <i>x</i> _C	1.0	0	-0.1	-0.4
<i>f</i> [mdyn/A]	5.09	3.23	2.77	2.26
<i>f</i> [mdyn/A] nach l. c. ¹³⁾	5.40	3.20	2.87	2.25

Die Kraftkonstante nimmt also mit steigendem Atomgewicht stetig ab. Die Intensität der jeweiligen Schwingungen variiert entsprechend dem Unterschied der Elektro negativitäten, durchläuft also bei der Schwefelverbindung ein Minimum¹⁸⁾.

Bei sämtlichen anderen Methyl- und auch Äthylderivaten des Tellurs konnten in ähnlicher Lage schwache bis mittelstarke Banden beobachtet werden, die wir ohne weiteres der jeweiligen asymmetrischen Te—C-Valenzschwingung zuordnen wollen. Insgesamt erscheinen diese Schwingungen für die neun untersuchten Tellur-Alkyl-Verbindungen zwischen 477 und 529/cm, wie es in Tab. 3 angegeben wurde. Dabei läßt sich offenbar die Dreimassen-Näherungsmethode nicht auf die Äthylderivate

¹⁵⁾ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **271**, 65 [1952].

¹⁶⁾ Vgl. L. E. SUTTON, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Special Publication No. 11, Chemical Society, London [1958].

¹⁷⁾ P. DONZELOT, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **203**, 1069 [1936].

¹⁸⁾ N. SHEPPARD, Trans. Faraday Soc. **46**, 429 [1950].

ausdehnen, für die danach natürlich stets zu hohe Werte von f gefunden werden. Nimmt man für das $\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ eine gleich große „effektive Ligandenmasse“ wie für $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ an, so ergeben sich die ebenfalls in Tab. 3 angeführten Werte für $f_{\text{Te}-\text{C}_2\text{H}_5}$. Alle Kraftkonstanten sind somit auf den $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ -Wert bezogen.

Tab. 3. Asymmetrische Valenzfrequenzen und relative Kraftkonstanten von Tellur—Alkyl-Bindungen

Substanz	$\nu_{\text{Te}-\text{CH}_3}$	f [mdyn/Å]	$\nu_{\text{Te}-\text{C}_2\text{H}_5}$	f [mdyn/Å]
$\text{Te}(\text{CH}_3)_2$	525	2.26	—	—
$[\text{Te}(\text{CH}_3)_2]\text{J}_2$	525	2.26	—	—
$[\text{Te}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$	528	2.27	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{TeCH}_3$	521	2.24	—	—
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TeCH}_3]\text{J}$	529	2.28	—	—
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeCH}_3]\text{J}$	529	2.28	477	2.14
$\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	—	—	503	2.26
$[\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{J}_2$	—	—	498	2.24
$[\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{J}$	—	—	506	2.27

3. $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und Tellur-Phenyl-Verbindungen

In den Phenylderivaten des Tellurs und auch des Selenes ist die Zuordnung der Chalkogen—C-Valenzschwingungen wegen der Eigenabsorption der Liganden schwierig. Es wurde dazu angenommen, daß die betreffenden Banden wiederum in einem nicht allzu großen Bereich auftreten sollten. Neben den stets zwischen ca. 450 und 500/cm sehr intensiv erscheinenden Ringdeformationsschwingungen der Phenylliganden fanden sich bei allen untersuchten Verbindungen, zum Teil als Schultern der Phenylbanden, zwischen 455 und 487/cm schwache Banden, die wir versuchsweise Valenzschwingungen zuordnen. Sämtliche bei höheren Frequenzen beobachtete Absorptionen sind in den Spektren von Diphenyläther oder ähnlichen Verbindungen ebenfalls enthalten und somit Ligandenschwingungen zuzuschreiben.

Die Raman-Spektren von $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wurden bereits früher angegeben¹⁹⁾ und aus Messungen an Diphenyl- oder Di-*p*-tolyl-Derivaten von O, S, Se und Te sind Phenyl—Chalkogen—Phenyl-Winkel von 128°, 111°, 106° bzw. 101° bekannt¹⁶⁾. Setzt man die Phenylliganden als Massenpunkte der Masse 77 und die Werte von 1233, 749, 500 und 469/cm als asymmetrische Valenzfrequenzen in die YXY-Gleichung ein, so erhält man für die 4 Diphenyl-chalkogene Kraftkonstanten von 6.78, 5.85, 5.05 und 5.81 [mdyn/Å], die jedoch sicher zu hoch liegen.

Wenn auch $\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{O}(\text{CH}_3)_2$ etwa gleichgroße f -Werte haben sollten, muß man doch aus theoretischen Überlegungen bei den Phenylderivaten von S, Se und Te wegen der möglichen Ausbildung von d_π - p_π -Bindungen zwischen Chalkogen und Phenylrest stärkere Kraftkonstanten fordern als bei den Methylderivaten²⁰⁾. Diese Bindungsverstärkung sollte bei Tellur besonders groß sein, da nur hier energetisch

¹⁹⁾ P. DONZELOT und M. CHAIX, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 201, 501 [1935].

²⁰⁾ Ähnliche Bindungsverhältnisse konnten in der 4. Hauptgruppe bereits nachgewiesen werden. J. CHATT und A. A. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 1954, 4403.

günstig liegende f-Orbitals starke π -Bindungen ermöglichen. Eine genaue Festlegung von Werten muß jetzt noch wenig fundiert bleiben, doch dürfte die Te—Phenyl-Kraftkonstante einen Wert von ca. 4 [mdyn/Å] aufweisen.

4. Spektren der Liganden

a) Alkylgruppen: Bei den in verschiedenen Verbindungen vorkommenden Methyl- und Äthylgruppen zeigt sich im IR-Spektrum meist keine wesentliche Abweichung von den normalen Erwartungsbereichen, z. B. der CH_3 —C-Deformationsfrequenzen, so daß hier nicht näher darauf eingegangen sei.

b) Phenylgruppen: Dafür treten nur im langwelligen Bereich größere Veränderungen auf. Bei den mehr als eine Phenylgruppe enthaltenden Verbindungen erscheinen stets zwei Ringdeformationsschwingungen mit großer Intensität. Diese Aufspaltung, die z. B. bei Biphenyl nicht beobachtet wird, dürfte auf die gleich- und gegenphasige Bewegung in den Liganden zurückzuführen sein. Daraus kann aber auf eine Kopplung der Ligandenschwingungen über das Zentralatom hinweg geschlossen werden, so daß sich somit ein weiterer Hinweis auf relativ starke Bindungen der Chalkogene an Phenylreste ergibt.

c) Tellur—Halogen-Schwingungen: Lediglich am TeF_6 wurden bisher spektroskopische Untersuchungen durchgeführt^{6,7)}, die die IR-aktive Valenzschwingung des Oktaeders bei 752/cm ermittelten. Für $[\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Cl}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{TeCl}_3$ haben wir bei $290 \pm 20/\text{cm}$ mittelstarke Banden beobachtet, die wir versuchsweise Te—Cl-Schwingungen zuweisen.

Herrn Professor Dr. E. O. FISCHER sind wir für die nachhaltige Unterstützung dieser Arbeit, insbesondere für wertvolle Ratschläge und Diskussionen sowie die Überlassung des von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellten Spektrographen, zu größtem Dank verpflichtet. Herrn Professor Dr. Dr. h. c. E. WIBERG danken wir für die Überlassung von Institutsmitteln verbindlichst.

Den Herrn Professoren Dr. H. STIEBERT, Clausthal-Zellerfeld, sowie Dr. W. LÜTTKE, Göttingen, danken wir für wertvolle Hinweise und fördernde Kritik, der MÜNCHNER UNIVERSITÄTSGESELLSCHAFT für die Bewilligung des CsBr-Prismas, der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK, Ludwigshafen, für die großzügige Unterstützung mit Küvetten und Frl. H. HUMMEL für ihre freundliche Hilfe bei der Aufnahme der Spektren vielmals.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Präparativer Teil

Die untersuchten Substanzen wurden alle zu den Messungen frisch dargestellt. Die Synthesen erfolgten meist nach bereits beschriebenen Verfahren. Falls nicht anders vermerkt, entsprachen die physikalischen Daten der Verbindungen den in der Literatur angegebenen.

a) *Tellurdicyanid* wurde dargestellt, wie früher angegeben²¹⁾, jedoch durch rasche Hochvakuumsublimation bei 120° gereinigt. In 80—85-proz. Ausbeute erhält man ein nur schwach rosa gefärbtes, faseriges, analysenreines Produkt, das sich ohne zu schmelzen von etwa 80° ab langsam zersetzt.

b) *Dimethyl- und Diäthyltellurid* wurden nach der für Dimethyltellurid vorgeschlagenen Methode²²⁾ der Reduktion der entsprechenden Dialkyltellurdihalogenide mittels Natriumsulfits in jeweils 60-proz. Ausbeute erhalten.

²¹⁾ H. E. COCKSEGE, J. chem. Soc. [London] 93, 2175 [1908].

²²⁾ R. H. VERNON, J. chem. Soc. [London] 117, 892 [1920].

c) *Dialkyl-telluridhalogenide*: Aus Tellur und Methyljodid erhielten wir im Einschlußrohr bei 70° in 3–4 Tagen dunkelrote Kristalle von *Dimethyl-tellurdijodid* mit 53% Ausbeute²³⁾. Aus Tellur und Äthyljodid konnte in 30 Tagen die Ausbeute nicht über 25% gesteigert werden. Die anderen Dihalogenide lassen sich aus diesen Jodiden leicht darstellen.

d) *Diphenyltellurid* wurde durch Umsetzung von metallischem Tellur mit Quecksilberdiphenyl erhalten. Letzteres läßt sich in Ausbeuten von ca. 95% erhalten, wenn in Tetrahydrofuran mit HgBr₂ statt in Diäthyläther mit HgCl₂ gearbeitet wird²⁴⁾. Das rohe Diphenyltellurid wurde über das Dihalogenid gereinigt und bei 119°/1 Torr destilliert.

e) *Diphenylditellurid* bildet sich leicht beim Durchleiten von Luft durch eine Lösung von Diphenyltellurid in Äther und konz. Salzsäure.

f) *Tetraphenyltellur*: Durch Umsetzung von Biphenyl-telluridchlorid und Phenyllithium wurde nach WITTIG⁴⁾ gelbes Tetraphenyltellur vom Schmp. 105° (nach Umkristallisieren aus Äther) erhalten. Bei längerem Aufbewahren unter N₂ und Lichtausschluß beginnen die trockenen Kristalle zu zerfließen. Nach C,H-Analyse und IR-Spektrum handelt es sich bei dem resultierenden Öl um eine Lösung von Biphenyl in Diphenyltellurid.

g) *Methylphenyltellurid*: Zur Darstellung eines Rohproduktes bedienten wir uns der Vorschrift von H. H. GLAZEBROCK und T. G. PEARSON²⁵⁾. Davon wurde die Fraktion von 95–100°/5 Torr, die eine rote Farbe besaß, über das Dichlorid gereinigt. Schließlich wurde ein gelbes Öl vom Sdp.₅ 98–100° mit 25% Ausb. erhalten.

h) *Phenyl-tellurtrichlorid* und *Diphenyl-ditellurid* wurden nach Literaturangaben dargestellt²⁶⁾, ersteres noch durch Hochvak.-Sublimation bei 150–160° gereinigt.

i) *Telluroniumverbindungen des Typs [RR'R''Te]Halogen* sind durch Zugabe der entsprechenden Alkyljodide zu den Telluriden leicht erhältlich. Das *Triphenyl-telluroniumjodid* wurde nach LEDERER²⁷⁾ von Tellurtetrachlorid und Phenylmagnesiumbromid ausgehend dargestellt.

j) *Diphenylselenid* wurde durch Umsetzung von Diphenylsulfon mit Selen als Rohprodukt erhalten²⁸⁾, das über das Dichlorid gereinigt wurde.

k) Für die *Tellurbestimmungen* erwies sich die Fällung des Te^{IV} mittels Tetraphenylarsoniumchlorids in 4–5 n HCl als [As(C₆H₅)₄]₂[TeCl₆]²⁹⁾ als am zweckmäßigsten.

2. Infrarot-Spektren

Sämtliche IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-IR-Spektrophotometer, Modell 21, mit LiF-, NaCl- und CsBr-Optiken aufgenommen. Die festen Substanzen wurden dazu entweder in KBr-Preßlingen oder Hostafon/Nujol-Aufschlammungen, die flüssigen in Küvetten mit den entsprechenden Fenstern vermessen. Wo erforderlich – zum Teil wegen der sonst großen Geruchsbelästigung – wurden die Substanzen unter Luftausschluß gehandhabt. In Tab. 4 werden die Frequenzen [cm⁻¹] angegeben. Die Intensitäten sind geschätzt. Dabei mußten für die festen Verbindungen die Werte für die Bereiche des NaCl- und CsBr-Prismas getrennt ausgewertet werden; für die flüssigen war wegen der definierten Schichtdicken ein Vergleich möglich. Es zeigte sich, daß im langwelligen Bereich meist nur Banden geringer Intensität auftreten.

23) R. H. VERNON, J. chem. Soc. [London] 117, 86 [1920].

24) Persönl. Mitteil. Dr. R. WEISS.

25) J. chem. Soc. [London] 1939, 592.

26) W. V. FARRAR, Research 4, 179 [1951].

27) Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2289 [1911].

28) F. KRAFFT und R. E. LYONS, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1761 [1894].

29) H. BODE, Z. analyt. Chem. 134, 100 [1951].

In Tab. 4 bedeuten: sw sehr schwache, w schwache, m mittelstarke, s starke und ss sehr starke Absorption, sh eine Schulter und br eine breite Bandenform.

Tab. 4. Infrarot-Spektren

1.	2.	3.	4.	5.
2181 (m, sh)	3002 (m—s)		3014 (m)	
2179 (m)	2922 (s)	2930 (m)	2923 (w)	2930 (s)
	2810 (m)	2908 (w)		2902 (s)
	2420 (w)			2856 (s)
	1736 (w)		1745 (w)	
	1414 (s)	1396 (s)	1631 (w)	1444 (m—s)
			1411 (m)	
1316 (w)				1294 (m)
	1225 (m, sh)	1226 (m)	1248 (m)	
	1208 (ss)	1209 (ss)	1209 (m—s)	1183 (ss)
1086 (w)				1117 (w)
	876 (s)	898 (s)	894 (ss)	1035 (w)
	840 (ss)	849 (ss)	826 (m)	961 (m)
	782 (s)			
	756 (ss)			794 (m)
	676 (w)			671 (m, br)
	525 (ss)	608 (w)	530 (m, sh)	
	511 (w, sh)	525 (s)	528 (ss)	
		519 (m, sh)	520 (s)	
460 (sw)				513 (sh)
403 (s)				503 (m)

6.	7.	8.	9.
2971 (m)	2955 (m—s)	2931 (m)	3064 (w)
2940 (m)	2908 (m)	2900 (m)	1950 (sw)
2897 (sw, sh)	2805 (m)	2845 (w, sh)	1873 (sw)
	1621 (w)		1806 (sw)
1444 (s)	1448 (m)	1451 (m)	1742 (sw)
			1574 (m)
1405 (m)	1399 (w)		1475 (m)
1375 (m)	1376 (m)	1379 (m)	1434 (m)
1203 (m)	1199 (ss)	1202 (ss)	1324 (w)
			1297 (w)
1182 (ss)			1154 (w)
1041 (w)	1037 (m)	1038 (w)	1063 (w)
		985 (w)	1017 (s)
965 (w, sh)	954 (m)	957 (w)	998 (m)
948 (m)			
		855 (m)	726 (ss)
			688 (ss)
717 (m)			
		671 (m)	662 (s)
			645 (w)
	591 (w)		
	552 (sw)	529 (m)	611 (w)
498 (m)	506 (m)	477 (m)	469 (w)
			461 (s)
			445 (s)

Die Numerierung der Spalten bedeutet:

1. Tellurdicyanid, KJ, gleiche Probe im ganzen Bereich, 2. Dimethyltellurid, fl. 0.03 mm, 3. Dimethyl-tellurdijodid, KBr und Nujol, 4. Trimethyl-telluroniumjodid, KBr und Nujol, 5. Diäthyltellurid, fl. 0.03 mm, 6. Diäthyl-tellurdijodid, KBr und Nujol, 7. Triäthyl-telluroniumjodid, KBr und Nujol, 8. Methyl-diäthyl-telluroniumjodid, KBr und Nujol, 9. Diphenyltellurid, fl. 0.01 mm, 10. Diphenyl-tellurdichlorid, KBr und Nujol, 11. Triphenyl-telluroniumjodid, KBr und Nujol, 12. Tetraphenyltellur, KBr und Nujol, 13. Methyl-phenyl-tellurid, fl. 0.02 mm, 14. Methyl-diphenyl-telluroniumjodid, KBr und Nujol, 15. Phenyl-tellurtrichlorid, KBr und Nujol, 16. Diphenylditellurid, fl. 0.03 mm, 17. Dimethylsulfid, fl. 0.01 mm, 18. Dimethylselenid, fl. 0.01 mm, 19. Diphenyloxid, KBr und Nujol, 20. Diphenylsulfid, fl. 0.02 mm, 21. Diphenylselenid, fl. 0.01 mm, und 22. Diphenyl-selendichlorid, KBr und Nujol.

10.	11.	12.	13.	14.
3025 (w)	3059 (w) 2934 (w)	3020 (w) 2995 (w) 2950 (sw)	3030 (m) 2920 (m)	3044 (w) 2935 (sw)
	1624 (w)		1943 (w)	
1570 (m)	1578 (m)	1570 (w)	1863 (w)	1570 (m)
1475 (m—s)	1479 (m—s)	1565 (w, sh)	1799 (w)	1478 (m)
1433 (s)	1437 (s)	1560 (w, sh)	1734 (w)	1436 (m)
1420 (w, sh)		1473 (s)	1595 (sh)	
1387 (w)	1379 (sw)	1435 (m, sh)	1577 (s)	1399 (sw)
1327 (m)	1330 (sw)	1424 (m, sh)	1475 (s)	
1304 (w)	1305 (sw)	1376 (s)	1433 (s)	
1270 (w)	1297 (sw)	1290 (w)	1416 (sh)	
1207 (m)		1175 (w)	1325 (w)	1214 (w)
1159 (w, sh)		1152 (w)	1294 (w)	1196 (w)
1150 (w)	1157 (w)		1217 (m)	1179 (w)
1095 (w)			1174 (w)	1164 (w)
1066 (m)	1061 (w, sh)		1154 (w)	1156 (w)
1057 (m, sh)	1054 (w)		1061 (m)	1094 (w)
1052 (m)		1047 (m)		1060 (w)
1015 (m)	1015 (w)	1015 (m)	1017 (s)	1017 (w)
994 (s)	996 (m)	994 (m)	997 (s)	997 (s)
974 (w)				
923 (w)				917 (sw)
842 (w)		845 (w)	832 (m)	858 (m)
747 (s)			779 (w)	839 (m—s)
737 (ss)	733 (ss)	733 (s)	727 (ss)	824 (m—s)
688 (s)	684 (s)	724 (s)	698 (w, sh)	753 (s)
682 (s)		695 (s)	689 (s)	742 (ss)
656 (w)		649 (w)	651 (w)	730 (ss)
606 (sw)		630 (w)	606 (sw)	687 (s)
			542 (sw)	680 (w)
464 (m)	464 (m, sh)	480 (m)	520 (w)	529 (m)
455 (s)	455 (s)	474 (m)	484 (sw)	523 (m)
	450 (w, sh)	462 (s)	413 (s)	465 (s)
287 (m)		453 (s)		458 (w)
271 (m, br)		442 (w)		450 (s)
				424 (sw)

15.	16.	17.	18.	19.
2900 (w)	3040 (s)	2962 (m—s)	2970 (m—s)	2975 (m)
2840 (w)	2903 (m, sh)	2940 (m—s)	2908 (ss)	2950 (m)
	1945 (w)	2900 (ss)	2802 (sw)	
	1866 (w)	2816 (w)		2426 (w)
	1800 (w)			2065 (w)
	1748 (w)		1727 (m)	2038 (w)
	1637 (w)	1600 (w)		1941 (m)
	1570 (s)			1862 (w)
1467 (m)	1468 (s)	1429 (ss)	1418 (ss)	1757 (m)
1432 (m)	1430 (s)			1721 (m)
	1377 (w)		1360 (w)	1585 (s)
1366 (m)	1322 (w)	1306 (m)		1428 (s)
	1294 (w)			1387 (m)
1285 (m)	1260 (sw)		1261 (s)	1332 (m—s)
1249 (s)				1305 (s)
1159 (m)	1175 (w)			1233 (ss)
	1152 (w)			1195 (s)
1108 (s)	1089 (sw)			1160 (s)
1093 (s)	1059 (m—s)	1015 (m)		1070 (s)
1063 (s)	1014 (s)			1023 (s)
993 (m—s)	995 (s)			1003 (w)
888 (m—s)	963 (w)	969 (m)	954 (m)	902 (m, sh)
842 (s)	908 (w)		908 (m)	892 (s)
737 (ss)	850 (w)			866 (s)
680 (s)	842 (w)			748 (ss)
	732 (ss)	740 (sw)		689 (s)
474 (sw)	685 (s)	689 (w)	673 (w)	615 (w)
463 (m)	652 (m—s)			600 (sw)
	614 (w)		601 (w)	562 (sw)
311 (m)	583 (sw)		585 (sw)	496 (s)
305 (m)	449 (s)		526 (w, br)	476 (s)
	20.	21.	22.	
	3080 (s)	3040 (m)		
		3011 (w)		
	1949 (w)	1943 (w)	1956 (sw)	
	1873 (w)	1870 (w)	1874 (w)	
	1798 (w)	1793 (w)	1792 (sw)	
	1582 (s)	1577 (s)	1572 (m)	
	1479 (s)	1475 (s)	1501 (m)	
	1441 (s)	1437 (s)	1464 (m)	
	1324 (w)	1382 (w)	1441 (m, sh)	
		1323 (sw)	1435 (s)	
	1299 (4)	1297 (w)	1387 (w)	
			1342 (m)	
	1175 (w)	1175 (w)	1323 (m)	
	1155 (w)	1153 (w)	1273 (w)	
			1172 (m)	
	1080 (s)	1089 (m—s)	1157 (m)	
	1068 (s)	1064 (m—s)	1091 (w)	
	1023 (s)	1021 (s)	1064 (w)	
	999 (m)	1010 (m)	1052 (m)	
	912 (m)	998 (m)	1046 (w)	
	887 (w)		1013 (w)	
	835 (w)	812 (w)	993 (s)	
	749 (w, sh)	783 (w)	915 (w)	

20.	21.	22.
736 (ss)	738 (sh)	849 (w)
699 (w, sh)	730 (ss)	833 (w)
688 (s)	687 (s)	744 (ss)
668 (m)	665 (s)	686 (w, sh)
613 (sw)	615 (w)	677 (s)
515 (s)	590 (w)	660 (w)
464 (s)	564 (sw)	607 (sw)
441 (sw)	500 (w)	
	479 (s)	479 (w)
	456 (s)	467 (s)
		351 (sw)
	318 (m, br)	285 (w)
		270 (m, br)

MARTIN SCHMEISSER und LUDWIG TAGLINGER

Über Acylnitrate und Acylperchlorate, V¹⁾

Über die Bromnitrate BrNO_3 , $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ und BrO_2NO_3 ²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der
Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 19. Januar 1961)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Einwirkung von Distickstoffpentoxid auf Bromtrifluorid wurde Bromtrinitrat $\text{Br}(\text{NO}_3)_3$ erhalten. Dieses ließ sich mit Jod zu Brommononitrat BrNO_3 umsetzen. BrNO_3 konnte auch aus Bromchlorid BrCl mit Chlornitrat ClNO_3 nach $\text{BrCl} + \text{ClNO}_3 = \text{BrNO}_3 + \text{Cl}_2$ erhalten werden. Mit Ozon lieferte Brom(I)-nitrat das Bromylnitrat BrO_2NO_3 , das seinerseits mit Nitylfluorid NO_2F nach $\text{BrO}_2\text{NO}_3 + \text{NO}_2\text{F} = \text{BrO}_2\text{F} + \text{N}_2\text{O}_5$ Bromylfluorid ergab.

Nachdem wir mit dem von H. MARTIN und TH. JACOBSEN³⁾ entdeckten und dann von uns⁴⁾ aus Cl_2O und N_2O_5 dargestellten „Chlornitrat“ ClNO_3 ⁵⁾ eine Reihe von Acylnitraten, u. a. die Jodnitrate $\text{J}(\text{NO}_3)_3$ und JNO_3 ¹⁾ hatten synthetisieren können, interessierte uns ganz besonders die Darstellungsmöglichkeit von Bromnitraten — dies umso mehr, als manche Verbindungen des Broms (z. B. Bromoxide, Brom-Stickstoff-Verbindungen) eine Sonderstellung zwischen den entsprechenden Chlor- und Jodverbindungen einnehmen.

Die zum Chlornitrat führende Reaktion $\text{Cl}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5 = 2 \text{ClNO}_3$ konnte allerdings nicht auf das Bromnitrat übertragen werden, da Br_2O ⁶⁾ nicht in präparativem

¹⁾ IV. Mittel.: M. SCHMEISSER und K. BRÄNDLE, *Angew. Chem.* **69**, 781 [1957].

²⁾ Vgl. M. SCHMEISSER und L. TAGLINGER, *Angew. Chem.* **71**, 523 [1959].

³⁾ *Angew. Chem.* **67**, 524 [1955].

⁴⁾ M. SCHMEISSER, W. FINK und K. BRÄNDLE, *Angew. Chem.* **69**, 780 [1957].

⁵⁾ K. BRÄNDLE, M. SCHMEISSER und W. LÜTTKE, *Chem. Ber.* **93**, 2300 [1960].

⁶⁾ R. SCHWARZ und M. SCHMEISSER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **70**, 1163 [1937]; R. SCHWARZ und H. WIELE, *J. prakt. Chem. N. F.* **152**, 157 [1939].