

Nils Wiberg, Gerhard Schwenk und Karl Heinz Schmid

Tellur-trichlorid-azid und Tellur-dichlorid-diazid¹⁾ (Zur Reaktion von Trimethylsilylazid mit Chalkogenhalogeniden)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 8. Dezember 1971)

Durch Reaktion von Tellurtetrachlorid mit Trimethylsilylazid konnten Tellur-trichlorid-azid und Tellur-dichlorid-diazid dargestellt werden. Tellur-trichlorid-azid, das mit Triphenylphosphin unter Stickstoffentwicklung zu $(\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3)_2\text{TeCl}_6$ und Te reagiert, ist monomer. Im Unterschied zu Tellurtetrachlorid werden Schwefel- und Selen-tetrachlorid von Trimethylsilylazid reduziert.

Tellurium Trichloride Azide and Tellurium Dichloride Diazide¹⁾

(Reaction of Trimethylsilyl Azide with Chalkogen Halides)

The reaction of tellurium tetrachloride with trimethylsilyl azide leads to the formation of tellurium trichloride azide and tellurium dichloride diazide. The monomeric tellurium trichloride azide reacts with triphenylphosphine under elimination of nitrogen to give $(\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3)_2\text{TeCl}_6$ and Te. Unlike tellurium tetrachloride, sulfur tetrachloride and selenium tetrachloride are reduced by trimethylsilyl azide.

Durch Azidierung von Zinntetrachlorid bzw. Antimonpentachlorid mit Trimethylsilylazid wurde polymeres Zinn-dichlorid-diazid²⁾ bzw. dimeres Antimon-tetrachlorid-azid³⁾ in fast quantitativer Ausbeute gewonnen. Diese Ergebnisse regten dazu an, auch Chloridazide des rechten Periodennachbarn von Antimon, Tellur, auf entsprechende Weise aus Tellurtetrachlorid zu synthetisieren. Dabei interessierte insbesondere, ob Tellur-chlorid-azide dimer wie Antimon-tetrachlorid-azid³⁾ oder ionisch wie Tellurtetrachlorid⁴⁾ gebaut sind. Unter Berücksichtigung der Abnahme des Polymerisationsgrades beim Übergang von Zinn-chlorid-aziden^{2,5)} zu Antimon-tetrachlorid-azid konnte auch mit kovalent-monomeren Tellur-chlorid-aziden gerechnet werden.

1) 24. Mitteil. über Verbindungen des Siliciums. — 23. Mitteil.: I. c.²⁾; 22. Mitteil.: I. c.³⁾; 21. Mitteil.: N. Wiberg und W. Baumeister, J. organomet. Chem., im Druck (1972).

Zugleich 14. Mitteil. über anorganische Azide. — 13. Mitteil.: N. Wiberg und W.-Ch. Joo, J. organomet. Chem. 22, 349 (1970).

2) N. Wiberg und K. H. Schmid, Chem. Ber. 100, 748 (1967).

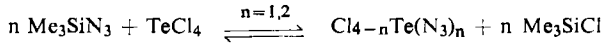
3) N. Wiberg und K. H. Schmid, Chem. Ber. 100, 741 (1967).

4) B. Buss und B. Krebs, Angew. Chem. 82, 446 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 463 (1970).

5) K. Denicke, J. inorg. nuclear Chem. 27, 809 (1965).

Darstellung und Eigenschaften von Cl_3TeN_3 und $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$

Die Umsetzung von Trimethylsilylazid mit *Tellurtetrachlorid* im Molverhältnis 1:1 bzw. 2:1 in Methylenchlorid führt bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten zu Tellur-trichlorid-azid bzw. Tellur-dichlorid-diazid⁶⁾:

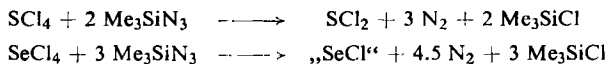


Offenbar bedingt durch die begrenzte Löslichkeit von TeCl_4 in Methylenchlorid erfolgt die Azidierungsreaktion zum Unterschied von bei tiefen Temperaturen im allgemeinen rasch und quantitativ verlaufenden Azidierungen CH_2Cl_2 -löslicher Halogenide (z. B. BHal_3 ⁷⁾, SnCl_4 ²⁾, SbCl_5 ³⁾) selbst bei Raumtemperatur nur in Stunden.

Tellurtetrabromid reagiert in Methylenchlorid nicht mit Trimethylsilylazid. Dies ist wohl auf die verglichen mit der Energie der Si-Cl-Bindung kleinere Si-Br-Bindungsenergie⁸⁾ zurückzuführen: ersichtlicherwise genügt die bei der Bildung von Trimethylsilylbromid freiwerdende Energie nicht, um das Azidierungs-gleichgewicht nach rechts zu verschieben.

Tellurtetrafluorid sollte sich demgegenüber glatt azidieren lassen. Aufgrund bitterer Erfahrungen mit Explosionen bei Umsetzungen von Trimethylsilylazid mit Elementfluoriden wie Antimonpentafluorid³⁾ oder *Schwefeltetrafluorid* wurde jedoch von einem Darstellungs-versuch von Tellur-fluorid-aziden Abstand genommen.

Auch die Tetrahalogenide der leichteren Elementhomologen, *Schwefeltetrachlorid* bzw. *Selentetrachlorid*, setzen sich mit Trimethylsilylazid um. Als Reaktionsprodukte erhält man jedoch keine Schwefel- bzw. Selen-chlorid-azide, sondern neben elementarem Stickstoff Schwefeldichlorid bzw. eine Verbindung, die Selen und Chlor im ungefähren Molverhältnis 1:1 enthält, jedoch kein Se_2Cl_2 darstellt (vgl. Versuchsteil)¹⁰⁾:



Tellur-trichlorid-azid und *Tellur-dichlorid-diazid* bilden nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid farblose Nadeln, die bei 59--61° (Cl_3TeN_3) bzw. 56--64° ($\text{Cl}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$) schmelzen. Die in Benzol löslichen, in Cyclohexan unlöslichen Azide sind schlag- und hitzeempfindlich; das Diazid explodierte regelmäßig bei 130°, unverhofft jedoch auch bei Raumtemperatur.

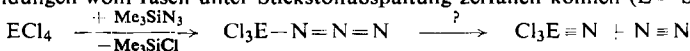
⁶⁾ Vorläufige Mittel.: N. Wiberg und K. H. Schmid, *Angew. Chem.* **79**, 938 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 953 (1967).

⁷⁾ N. Wiberg, K. H. Schmid und W.-Ch. Joo, *Angew. Chem.* **77**, 1042 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 994 (1965).

⁸⁾ BE (Si-Cl): 93 kcal/Mol; BE (Si-Br): 76 kcal/Mol⁹⁾.

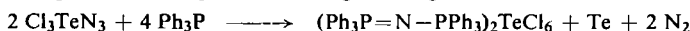
⁹⁾ A. G. McDiarmid, *Organometallic Compounds of the Group IV Elements*, 1. Aufl., Bd. 1, Teil 1, Marcel Dekker, New York 1968.

¹⁰⁾ Möglicherweise bilden sich auch im Falle von SCl_4 und SeCl_4 zunächst Trichlorid-azide, die aber aufgrund der Fähigkeit von Schwefel und auch Selen zur Ausbildung von Mehrfachbindungen wohl rasch unter Stickstoffabspaltung zerfallen können (E = S, Se):

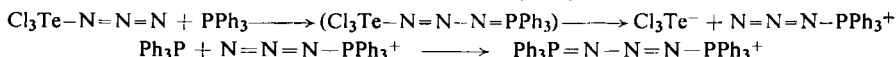


Folgereaktionen würden dann Cl_3EN in die Reaktionsprodukte SCl_2 bzw. „SeCl“ überführen (vgl. Versuchsteil).

Das in Benzol monomere Tellur-trichlorid-azid setzt sich in Methylenchlorid mit Triphenylphosphin nach folgender Bruttogleichung um:



Offenbar verdrängt hierbei das Phosphin wie im Falle des Antimon-tetrachlorid-azids⁶⁾ zunächst den azidgebundenen Liganden, wobei sich das entstehende Phosphoniumazid wohl seinerseits rasch an Triphenylphosphin addiert:



Disproportionierung von Trichlorotellurat(II) in Tellur und Hexachlorotellurat(IV) sowie Stickstoffabspaltung aus dem Bis(triphenylphosphin)-triazenium-Kation, das als Tetrachloroantimonat(III) in Substanz faßbar ist¹¹⁾, führt dann in einfacher Weise zu den gefundenen Reaktionsprodukten.

Struktur von Cl_3TeN_3 und $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$

Um Auskunft über die Struktur der dargestellten Tellurazide zu erhalten, wurden u. a. Infrarotspektren der Verbindungen im Bereich 4000–50/cm (Cl_3TeN_3) bzw. 4000–400/cm ($\text{Cl}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$) aufgenommen. Lage und Zuordnungen der Banden sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Lage (cm^{-1}) und Zuordnung der Schwingungsbanden von festem Cl_3TeN_3 und $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ in Nujol sowie einiger anderer Tellur- und Antimonverbindungen

Zuordnung	Cl_3TeN_3	$\text{Cl}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$	TeCl_4 ¹²⁾	TeCl_3^+ ^{13, a, b)}	SbCl_3 ¹³⁾	$(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2^{3)}$
$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$	2110 sst	2085 sst, br	—	—	—	2141 2117
$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$	1190 sst	1175 sst 1165 sst 654 st	—	—	—	
γN_3	654 m		—	—	—	—
δN_3	544 s	547 st	—	—	—	540
νTeN_n	412 st	413 st 400 st	—	—	—	d)
$\nu_{\text{s}}\text{ECl}_n$	357 sst		c)	358	391	360
$\nu_{\text{as}}\text{ECl}_n$		e)	347	367	320	e)
$\delta_{\text{s}}\text{ECl}_n$	186 s	e)	191	185	165	e)
$\delta_{\text{as}}\text{ECl}_n$	164 s, Sch 156 m	c)	150	139	134	e)

a) Raman-Spektrum.

b) $\text{TeCl}_3^+\text{AlCl}_4^-$.

c) Wegen der thermischen Instabilität erfolgte die Messung nur im Bereich $>400/\text{cm}$.

d) Es erscheinen mehrere Schwingungen des $(\text{SbN})_2$ -Vierrings im Bereich 350–450/cm³⁾.

e) SbCl_4 -Schwingungen im Bereich $<310/\text{cm}^{3)}$.

Zuordnung: Die oberhalb 500/cm liegenden Schwingungen der Azidgruppe nehmen charakteristische, durch keine weiteren Schwingungen gestörte Lagen ein und lassen sich daher zweifelsfrei zuordnen [vgl. z. B. IR-Banden von $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2$, Tab.]. Die Azidschwingungen

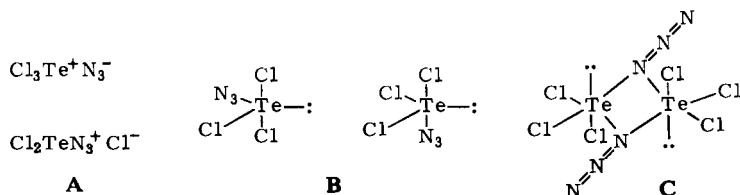
¹¹⁾ Überraschenderweise zerfällt das Kation $\text{Ph}_3\text{PNNNPPH}_3^+$ in Anwesenheit des Anions SbCl_4^- erst ab 90° unter Stickstoffabspaltung in das Kation $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3^+$ ⁶⁾. Möglicherweise katalysieren TeCl_3^- , TeCl_6^{2-} oder Te den Zerfall des Triazenium-Kations.

¹²⁾ J. W. George, N. Katsaros und K. J. Wynne, Inorg. Chem. 6, 903 (1967).

¹³⁾ H. Siebert, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorg. Chemie, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1966.

erscheinen überdies noch als schwache Kombinations- und Obertöne [Cl_3TeN_3 : 3315 ($\nu_{\text{as}} + \nu_s$), 2355 ($2\nu_s$), 2150 ($4\delta^{14}$), 1315 (2γ), 1088 (2δ); $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$: 2300 ($2\nu_s$), 1310 (2γ), 1090 (2δ)]. Die Zuordnung der von der TeCl_3 -Gruppe des Monoazids stammenden, unterhalb 400/cm erscheinenden Schwingungen läßt sich anhand der bekannten Lagen der Schwingungsbanden von TeCl_3^+ bzw. SbCl_3 (Tab.) treffen. Die dann noch verbleibenden Banden im Bereich 400–500/cm müssen von $\text{Te}-\text{N}$ -Valenzschwingungen herrühren.

Welche Struktur der Tellur-chlorid-azide ist am besten mit den gefundenen Schwingungsbanden und Eigenschaften vereinbar? Für Cl_3TeN_3 lassen sich insbesondere drei Strukturmodelle in Betracht ziehen: die Verbindung könnte ionogen (A), kovalent-monomer (B) oder kovalent-polymer [z. B. dimer (C) wie im Falle von $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2$] aufgebaut sein:



Aufgrund des IR-Spektrums kann von den beiden Strukturen des Typs A die Form $\text{Cl}_3\text{Te}^+\text{N}_3^-$ ausgeschlossen werden; denn das Auftreten einer starken symmetrischen N_3 - und TeN -Valenzschwingung spricht eindeutig gegen ionisch und für kovalent gebundenes Azid. Entsprechendes gilt auch für $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$, dessen zwei N_3 -Gruppen sich in einer breiten asymmetrischen und einer aufgespaltenen symmetrischen N_3 - sowie in einer aufgespaltenen TeN -Valenzschwingung kundtun. Dabei bilden die kovalent gebundenen Azidgruppen offensichtlich einen Winkel mit dem Telluratom der Azidverbindungen, da im Schwingungsspektrum zwei N_3 -Deformationsschwingungen erscheinen. Für kovalent gebundenes Azid spricht auch die Umsetzung mit Triphenylphosphin, die im Falle ionogen gebundenen Azids unter den Reaktionsbedingungen unterbleiben müßte.

Aufällig ist, daß die TeCl_n -Schwingungsbanden von kristallisiertem Cl_3TeN_3 und festem TeCl_4 , das polar gebaut ist⁴⁾, bei vergleichbaren Wellenzahlen erscheinen (vgl. Tab. 1). Das Kristallgitter von TeCl_4 besteht nach einer kürzlich veröffentlichten Strukturanalyse⁴⁾ aus isolierten $(\text{TeCl}_4)_4$ -Einheiten mit cuban-analogen Aufbau: Cl^- -Anionen und die Telluratome von TeCl_3^+ -Kationen besetzen dabei abwechselnd die Ecken eines nur wenig verzerrten Würfels. Gegen einen entsprechenden Aufbau von festem Cl_3TeN_3 des Typs A (zweite Möglichkeit) mit brückenständigen Cl^- -Anionen und $\text{Cl}_2\text{TeN}_3^+$ -Kationen spricht aber der relativ niedrige, mit dem Schmp. von kovalent aufgebautem SbCl_3 (73°) vergleichbare Schmp. $59-61^\circ$ (TeCl_4 347°) sowie die sehr gute Löslichkeit in Benzol und Methylenchlorid¹⁵⁾.

¹⁴⁾ Bande kann nicht auf Kristallgittereffekte zurückgeführt werden, da sie auch im IR-Spektrum der CH_2Cl_2 -Lösung von Cl_3TeN_3 erscheint.

¹⁵⁾ Als Hinweis für kovalenten Aufbau von Cl_3TeN_3 kann schließlich auch das Zusammenfallen der beiden zu erwartenden TeCl_3 -Valenzschwingungen gewertet werden, da — wie die Spektren von sehr polarem $\text{TeCl}_3^+\text{AlCl}_4^-$ und weniger polarem TeCl_4 lehren (Tab.) — der Wellenzahlenabstand von $\nu_{\text{as}}\text{TeCl}_3$ und $\nu_s\text{TeCl}_3$ offenbar mit abnehmender Polarität der TeCl_3 -Gruppe kleiner wird.

Auch der Strukturtyp C, der von den verwandten Aziden der im Periodensystem rechts von Tellur stehenden Elemente Sb und Sn $[(Cl_4SbN_3)_2]^3$, $(Cl_2Sn(N_3)_2)_n$ ²⁾ bevorzugt ist, kann aufgrund des experimentell bestimmten Molekulargewichts in Lösung ($TeCl_4$ ist in Benzol im Unterschied zu Cl_3TeN_3 tri- bis tetramer¹⁶⁾) und aufgrund der geringen Anzahl zu beobachtender TeN - und N_3 -Schwingungen im IR-Spektrum von festem Cl_3TeN_3 [vgl. Spektren von $(Cl_4SbN_3)_2$, l. c.³⁾] nicht vorliegen.

Offenbar verwirklicht demnach die Natur im Falle von Cl_3TeN_3 (und entsprechendes gilt wohl auch für $Cl_2Te(N_3)_2$) den Strukturtyp B, mit dem Schmp., Löslichkeit, Mol.-Gew. und IR-Spektrum (vgl. z.B. $\delta TeCl_3$ -Schwingungen) vereinbar sind. Welche der beiden möglichen Strukturen des Typs B vorliegt, kann noch nicht entschieden werden. Aufgrund der ähnlichen Lagen der $TeCl_3$ -Schwingungen in Cl_3TeN_3 , $TeCl_4$ und $TeCl_3AlCl_4$ (vgl. Tab. 1) halten wir die Molekülform mit axialer Azidgruppe und näherungsweise gleichseitig-pyramidaler $TeCl_3$ -Gruppe für besonders wahrscheinlich.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit mit Personal- und Sachmitteln.

Beschreibung der Versuche

Trimethylsilylazid wurde aus Trimethylchlorsilan und Lithiumazid in THF dargestellt¹⁷⁾. Tellurtetrachlorid und -bromid, Selentetrachlorid sowie Triphenylphosphin standen zur Verfügung. Alle Untersuchungen wurden unter Wasserausschluß durchgeführt. Beim Umgang mit Tellur-chlorid-aziden ist höchste Vorsicht geboten¹⁸⁾!

Tellur-trichlorid-azid und Tellur-dichlorid-diazid: Man tropft zu einer Suspension von 31.2 mMol (7.0 mMol) $TeCl_4$ in 50 ccm Methylenchlorid bei Raumtemp. 31.2 mMol (14.0 mMol) Me_3SiN_3 . Nach beendeter Reaktion, während der $TeCl_4$ in Lösung geht, werden von der filtrierten Reaktionslösung Methylenchlorid und entstandenes *Trimethylchlorsilan* (21.8 bzw. 8.9 mMol) abkondensiert. Verbleibendes Cl_3TeN_3 (Schmp. 59–61°) bzw. $Cl_2Te(N_3)_2$ (Schmp. 56–64°) lassen sich aus CH_2Cl_2 umkristallisieren.

Cl_3N_3Te (275.9) Ber. Cl 38.52 N 15.23

Gef. Cl 38.55 N 14.6 (7.42)¹⁹⁾ Mol.-Gew. 298, 305 (kryoskop. in Benzol)

Cl_2N_6Te (282.4) Ber. Cl 25.05 N 29.63 Gef. Cl 24.10 N (23.95)¹⁹⁾

Umsetzung von Tellurtribromid mit Trimethylsilylazid: Weder in siedendem Methylenchlorid bzw. Chloroform noch in Essigester oder Acetonitril beobachtet man eine Umsetzung.

Umsetzung von Tellur-trichlorid-azid mit Triphenylphosphin: Man läßt ein auf -190° gekühltes Gemisch aus 2.40 g (8.78 mMol) Cl_3TeN_3 , 4.72 g (17.56 mMol) Ph_3P und 20 ccm Methylenchlorid in einem evakuierten und abgeschmolzenen Bombenrohr auf Raumtemp.

¹⁶⁾ N. N. Greenwood, B. P. Straughan und A. E. Wilson, J. chem. Soc. [London] A 1968, 2209.

¹⁷⁾ N. Wiberg und B. Neruda, Chem. Ber. 99, 740 (1966).

¹⁸⁾ Bei einer unerwarteten Explosion von wenig Tellur-dichlorid-diazid wurde ein Abzug stark in Mitleidenschaft gezogen.

¹⁹⁾ Stickstoff läßt sich weder nach Dumas (Explosion der Verbindung) noch jodometrisch (N-Wert in Klammern; bei der Hydrolyse entsteht u.a. TeH_2) exakt bestimmen. Der N-Wert von 14.6 im Falle von Cl_3TeN_3 folgte aus einer indirekten Analyse (vgl. Ansatz Cl_3TeN_3 mit Ph_3P).

auftauen. Hierbei entwickeln sich 8.19 mMol *Stickstoff*, und es scheiden sich 3.70 mMol elementares *Tellur* aus. Nach Abfiltrieren des Tellurs und Abziehen des Methylenchlorids verbleibt $(Ph_3PNPPh_3)_2TeCl_6$ als gelbgrüne Festsubstanz, Schmp. 291–297°.

$C_{72}H_{60}Cl_6N_2P_4Te$ (1416.5) Ber. C 61.05 H 4.26 Cl 15.03 N 1.98 P 8.74 Te 9.01
Gef. C 60.78 H 4.43 Cl 15.06 N 1.97 P 9.40 Te 7.32

Die erhaltene Verbindung ist identisch (IR-Vergleich) mit aus 4.37 mMol $(Ph_3PNPPh_3)Cl^{20)}$ und 2.18 mMol $TeCl_4$ in 2 ccm Methylenchlorid dargestelltem, mit Äther ausgefälltem $(Ph_3PNPPh_3)_2TeCl_6$, Schmp. 291–297°.

Unter Zugrundelegung der Reaktionsgleichung $2 Cl_3TeN_3 + 4 Ph_3P \longrightarrow (Ph_3PNPPh_3)_2TeCl_6 + Te + 2 N_2$ ergibt sich aus der Summe des im festen Reaktionsprodukt $[(Ph_3PNPPh_3)_2TeCl_6 + Te]$ vorliegenden Stickstoffs (1.8%) und des während der Reaktion entstandenen elementaren Stickstoffs (3.2%) ein Stickstoffgehalt des Ausgangsprodukts $(Cl_3TeN_3 + 2 Ph_3P)$ von 5.0% (Ber. 5.2%). Dies sind umgerechnet auf die Verbindung Cl_3TeN_3 14.6% Stickstoff (Ber. 15.2%).

Umsetzung von Schwefeltetrachlorid mit Trimethylsilylazid: Man erwärmt ein gekühltes, evakuiertes, abgeschlossenes Bombenrohr, welches 18.86 mMol *Schwefeltetrachlorid* (dargestellt aus 18.86 mMol SCl_2 und 18.86 mMol $Cl_2^{21)}$ sowie 37.72 mMol *Trimethylsilylazid* enthält, auf Raumtemperatur. Dabei nimmt das zunächst farblose Reaktionsgemisch unter *Stickstoff*-Entwicklung (34.02 mMol) eine braunrote Farbe an. Um entstandenes SCl_2 in S_2Cl_2 zu verwandeln, wird das flüssige Produktgemisch unter Zusatz von *Schwefel* einige Std. unter Rückfluß gekocht. Die anschließende fraktionierende Destillation liefert bei 56° 34.02 mMol *Trimethylchlorsilan* und bei 130° 15.70 mMol *Dischwefeldichlorid*.

Setzt man SCl_4 und Me_3SiN_3 im Molverhältnis 1 : 1 ein, so verbleibt die Hälfte des eingesetzten Schwefeltetrachlorids unumgesetzt.

Umsetzung von Selenetetrachlorid mit Trimethylsilylazid: Man erwärmt ein auf -78° gekühltes, evakuiertes, abgeschmolzenes Bombenrohr, welches *Selenetetrachlorid* und *Trimethylsilylazid* in 50 ccm Methylenchlorid enthält (vgl. Tab. 2). Die Umsetzung zwischen $SeCl_4$ und Me_3SiN_3 erfolgt etwa ab -25° zunächst unter Stickstoffentwicklung, Auflösung von $SeCl_4$, Rotfärbung des Reaktionsgemischs und Bildung von *Trimethylchlorsilan* (Primärreaktion). Bei Ansätzen von $SeCl_4$ und Me_3SiN_3 im Molverhältnis 1 : ≥ 3 reagiert dann das Reaktionsgemisch der Primärreaktion bei Raumtemp. sehr langsam unter Bildung von Trimethylchlorsilan und eines gelben Niederschlags, N_2 -Entwicklung und Entfärbung der Reaktionslösung weiter (Sekundärreaktion). Der Niederschlag zersetzte sich regelmäßig beim Aufarbeiten des Reaktionsgemischs in elementares rotes und schwarzes Selen sowie Selenchloride (Molverhältnis Se : Cl näherungsweise 1 : 1; der Niederschlag stellt aber kein Se_2Cl_2 dar²²⁾).

Setzt man $SeCl_4$ und Me_3SiN_3 im Molverhältnis 1 : < 3 um, so unterbleibt die Sekundärreaktion ganz oder teilweise. Aus dem Produktgemisch der Primärreaktion läßt sich mit Pentan ein hellroter Festkörper ausfällen, der neben Selen und Chlor auch Stickstoff enthält. Gef. Cl 48.00 N 4.99 Se 39.90. Die Reaktion von $SeCl_4$ mit Me_3SiN_3 führt hiernach über eine Se-, N- sowie Cl-haltige Zwischenstufe — und möglicherweise über $SeCl_2^{24)}$ — zu einem instabilen „Selen-subchlorid“.

²⁰⁾ R. Appel und G. Büchler, Z. Naturforsch. 17b, 422 (1966).

²¹⁾ O. Ruff, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4513 (1904).

²²⁾ Man könnte z. B. an Verbindungen wie $Se_4^{2+} SeCl_6^{2-}$ denken (Se_4^{2+} ist gelb²³⁾).

²³⁾ J. Barr, R. J. Gillespie, R. Kapoor und K. C. Malhotra, Canad. J. Chem. 46, 149 (1968).

²⁴⁾ Auch SCl_2 setzt sich — sogar explosionsartig — mit Me_3SiN_3 um, kann aber im Zuge der Reaktion von SCl_4 mit Me_3SiN_3 „abgefangen“ werden.

Tab. 2. Experimentelle Daten zur Umsetzung von SeCl_4 mit Me_3SiN_3

mMol SeCl_4	Reaktanden		mMol N_2	Produkte		
	mMol Me_3SiN_3	Molverhältnis $\text{SeCl}_4 : \text{Me}_3\text{SiN}_3$		mMol Me_3SiCl	mMol Me_3SiN_3	Molverhältnis $\text{SeCl}_4 : \text{N}_2 : \text{Me}_3\text{SiCl}$
18.20	18.20	1 : 1	24.9	12.20	0	1 : 1.37 : 0.67
1.08	2.16	1 : 2	3.18	?	0	1 : 2.94 : ?
2.49	7.47	1 : 3	10.85	7.39	0	1 : 4.35 : 2.97
1.59	6.36	1 : 4	8.67	5.81	0.51	1 : 5.45 : 3.65
1.01	6.06	1 : 6	4.93	3.28	2.78	1 : 4.87 : 3.24

[473/71]