

# Synthese, Strukturen und Eigenschaften der Cyclothiaselenazanium-Kationen $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]_2^{2+}$ , $[\text{XSe}_2\text{N}_2\text{S}]^+$ , $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]^{2+}$ , $[\text{S}_3\text{SeN}_5]^+$ sowie $\text{Cl}_2\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}$ und $\text{SeSN}_2 \cdot \text{TiCl}_4$

Alois Haas<sup>a\*</sup>, Jörg Kasproski<sup>a</sup>, Klaus Angermund<sup>b</sup>, Peter Betz<sup>b</sup>, Carl Krüger<sup>b</sup>, Yi-Hung Tsay<sup>b</sup> und Stefan Werner<sup>b</sup>

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum<sup>a</sup>,  
Postfach 102148, W-4630 Bochum

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung<sup>b</sup>,  
Lembkestr. 5, W-4330 Mülheim a.d. Ruhr

Eingegangen am 5. Februar 1991

**Key Words:** Selane, bis(sulfinylamido)- / Diselane, trimethylsilyl- / 1,3,4,2,5-Thiadiselenadiazolium / 1,3,2,4-Thiaselenadiazete – Titanium tetrachloride

## Synthesis, Structures, and Properties of Cyclothiaselenazanium Cations $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]_2^{2+}$ , $[\text{XSe}_2\text{N}_2\text{S}]^+$ , $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]^{2+}$ , $[\text{SeS}_3\text{N}_5]^+$ as well as $\text{Cl}_2\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}$ and $\text{SeSN}_2 \cdot \text{TiCl}_4$

Bis(sulfinylamino)selane (**1**), prepared from  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  and  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$ , reacts with Lewis acids such as  $\text{MF}_5$  ( $\text{M} = \text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Nb}$ ) and  $\text{BF}_3$  to form bis(1,3,4,2,5-thiadiselenadiazolium) cations (**3**) with counter anions  $\text{AsF}_6^-$  (**3a**),  $\text{SbF}_6^-$  (**3b**),  $\text{NbF}_6^-$  (**3c**),  $\text{BF}_4^-$  (**3d**). Treatment of  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  with  $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$  leads to  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{NSe}_x\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$  ( $x = 1, 2$ ; **2a**, **2b**). From **2a** and  $\text{SeCl}_4$  explosive  $\text{Se}_4\text{N}_4$  is obtained. Chlorination of **3a** and **3c** gives  $[\text{ClSe}_2\text{N}_2\text{S}]^+[\text{MF}_6]^-$  ( $\text{M} = \text{As}$ , **4a**, and  $\text{Nb}$ , **4c**). Analogous bromination of **3a** provides  $[\text{BrSe}_2\text{N}_2\text{S}]^+[\text{AsF}_6]^-$  (**4b**). This type of chlorinated five-membered rings is also obtained directly

from **1** and  $\text{SbCl}_5$  and  $\text{PCl}_5$  or  $\text{SeCl}_4$ . The products isolated are  $[\text{ClSe}_2\text{N}_2\text{S}]^+[\text{SbCl}_6]^-$  (**4d**) and  $[\text{ClSe}_2\text{N}_2\text{S}]^+\text{Cl}^-$  (**4e**). – A covalent species **5**, isomeric to **4e**, is obtained from **1** and  $\text{POCl}_3$ , and a four-membered ring  $\text{SeSN}_2 \cdot \text{TiCl}_4$  (**6**) from **1** and  $\text{TiCl}_4$ . When **3a** or **1** is treated with a two- or threefold excess of  $\text{AsF}_5$  the stable dication  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]^{2+}$  (**7**) is formed. It arises also from **4e** and  $\text{AgAsF}_6$ . Attempts to replace  $\text{TiCl}_4$  in **6** by  $\text{AsF}_5$  lead to  $[\text{SeS}_3\text{N}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$  (**8**) with a bicyclic structure for the cation. X-ray structure analyses for **1**, **4c**, **4d**, **4e**, **5**, and **8** are performed.

Die Chemie selenhaltiger Chalkogen-Stickstoff-Heterocyclen hat in den letzten Jahren eine stürmische Entwicklung genommen. Ein dem  $\text{S}_6\text{N}_4^{2+}$  analoges Kation  $\text{Se}_4\text{S}_2\text{N}_4^{2+}$  ist erstmals 1978 bei der Umsetzung von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{S}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$  mit  $\text{SeX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  oder  $\text{Br}$ ) postuliert worden<sup>2</sup>. Die Darstellung der Salze  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^+\text{MF}_6^-]_2$  ( $\text{M} = \text{As}$  oder  $\text{Sb}$ ) ist 1981 durch Reaktion von  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit Selen-Kationen gelungen. Die Strukturen dieser beiden Verbindungen sind durch Einkristallstrukturanalysen bestätigt worden<sup>3</sup>. Seit 1988 werden vermehrt auch Reaktionen von  $\text{Se}_4\text{N}_4$  beschrieben<sup>4-7</sup>. Durch Umsetzung von  $\text{Se}_4\text{N}_4$  mit  $\text{Se}_4^{2+}$  ( $\text{AsF}_6^-$ )<sub>2</sub> oder  $\text{AsF}_5$  gelingt die Darstellung des ersten binären Selen-Stickstoff-Kations,  $\text{Se}_6\text{N}_4^{2+}$ <sup>8</sup>. Durch Oxidation dieser Spezies mittels  $\text{AsF}_5$  kann auch das unerwartet stabile Dikation  $\text{Se}_3\text{N}_2^{2+}$  erhalten werden<sup>8</sup>. Auch halogenierte Ringsysteme der Form  $\text{ClSeNSNS}^+$  sind kürzlich beschrieben worden<sup>9,10</sup>. Für die Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Se}$ <sup>10</sup> wird neben der ionischen Spezies  $\text{Cl}^-[\text{ClSeNSNS}]^+$  auch die kovalente Form  $\text{Cl}_2\text{SeNSNS}$  beobachtet. Ziel dieser Arbeit ist die gezielte Synthese sowie eindeutige Charakterisierung neuer selenhaltiger Chalkogen-Stickstoff-Heterocyclen.

### Ausgangsverbindungen zur Synthese selenhaltiger Chalkogen-Stickstoff-Heterocyclen

Bis(sulfinylamino)sulfan reagiert mit  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{SbCl}_5$  zum  $\text{S}_2\text{N}_2$ -Ring<sup>11</sup> bzw.  $\text{S}_4\text{N}_4$ -Käfig<sup>12</sup>. Es erschien uns daher fol-

gerichtig, das analog aufgebaute Bis(sulfinylamino)selan (**1**) zu synthetisieren<sup>13</sup> und dessen Verhalten gegenüber Lewis-säuren zu untersuchen. In sehr guter Ausbeute entsteht **1** aus  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Me}_3\text{SiNSO}$  gemäß (1). Sämtliche Eigenschaften von **1** sind mit denen von  $\text{S}(\text{NSO})_2$ <sup>14</sup> vergleichbar. Nach der Einkristallstrukturanalyse sind beide Substanzen isostrukturell (s. Abb. 1). Neben **1** stellt Bis[bis(trimethylsilyl)amino]selan (**2a**) ein weiteres Synthon zur Synthese von

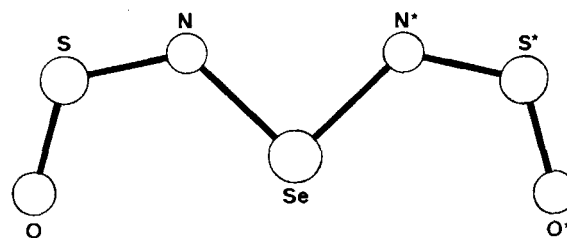
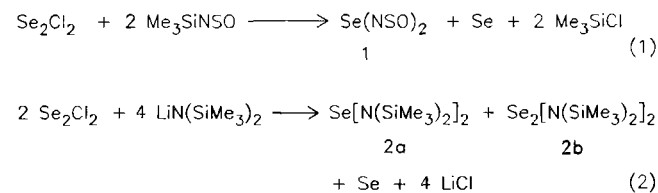


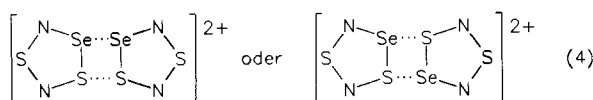
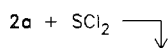
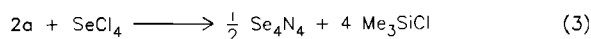
Abb. 1. Molekülstruktur von **1**; Abstände [Å] und Winkel [°]: Se–N 1.827(5), S–O 1.436(6), S–N 1.516(6); N\*–Se–N 92.0(2), N–S–O 117.9(3), S–N–Se 123.2(3)

Se–S–N- oder Se–N-Heterocyclen dar. Bei der Umsetzung von  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  entsteht gemäß (2) **2a** wie auch Bis[bis(trimethylsilyl)amino]diselan (**2b**). Während **2a** wie  $\text{S}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2^{15,16}$  leicht sublimierbare farblose Kristalle bildet, fällt **2b** in Form eines schwerflüchtigen gelben Öls an.

#### Umsetzung von **2a** mit $\text{SeCl}_4$ oder $\text{SCl}_2$

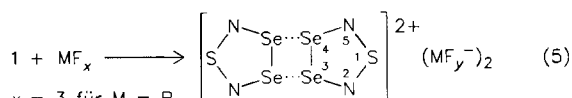
Die Reaktion von **2a** mit  $\text{SeCl}_4$  führt nicht zu dem erwarteten  $[\text{Se}_3\text{N}_2]_2^{2+}$ , sondern gemäß (3) unter  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ -Abspaltung zum hochexplosiven  $\text{Se}_4\text{N}_4$ , das IR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte<sup>17</sup>.

Bei der Umsetzung von **2a** mit  $\text{SCl}_2$  ist ein schwerflüchtiger, brauner Feststoff der Zusammensetzung  $\text{ClN}_2\text{S}_2\text{Se}$  zugänglich, für den insbesondere aufgrund des IR-Spektrums das kationische Ringsystem  $[\text{SeNSNS}^+]_2$  postuliert werden kann. Jedoch ist bislang eine Unterscheidung zwischen den beiden in (4) angegebenen Fünfringverknüpfungen nicht möglich.



#### Umsetzung von **1** mit $\text{MF}_5$ ( $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Nb}$ ) und $\text{BF}_3$

Reaktionen von **1** mit  $\text{AsF}_5$  bzw.  $\text{SbF}_5$  im Verhältnis 1:1 führen zu den erstmals von Gillespie et al.<sup>3</sup> beschriebenen Salzen Bis(1,3,4,2,5-thiadiselenadiazolium)-bis(hexafluoroarsenat) (**3a**) bzw. -bis(hexafluoroantimonat) (**3b**) gemäß (5). Weitgehende IR-spektroskopische Differenzen zwischen den hier neu dargestellten Verbindungen **3a** und **3b** sowie den erstmals von Gillespie et al.<sup>3</sup> publizierten, welche eine unerwartet hohe Anzahl von Schwingungsbanden zeigen, ließen anfänglich an der Identität der Substanzen zweifeln. Nach magnetischen Messungen und ESR-spektroskopischen Untersuchungen besitzt **3a** im festen Zustand keinerlei Radikalcharakter. In  $\text{SO}_2$ -Lösung dagegen ist das Radikal kation  $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^{+\cdot}$  nachweisbar.



$$x = 3 \text{ für } \text{M} = \text{B}$$

$$x = 5 \text{ für } \text{M} = \text{As},$$

$$\text{Sb}, \text{Nb}$$

	3a	b	c	d
M	As	Sb	Nb	B
y	6	6	6	4

Auch andere Arbeitsgruppen konnten beweisen, daß in Analogie zu  $\text{S}_3\text{N}_2^{+\cdot}$ <sup>18</sup> in  $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^{+\cdot}$ <sup>19</sup> ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronen-System mit zwei äquivalenten Stickstoffatomen vorliegt. Das ESR-Spektrum zeigt für  $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^{+\cdot}$  eine Signalaufspaltung zu einem Quintett mit einer Kopplungs-

konstanten  $a_N$  von 3.0 G. Die hier beschriebene Synthese der Salze **3a** und **3b** ist aufgrund der besseren Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen sowie der einfachen Isolierung und Reinheit der Produkte gegenüber der literaturbekanntem wesentlich einfacher und auch universeller einsetzbar. So sind durch Umsetzungen von **1** mit  $\text{NbF}_5$  bzw.  $\text{BF}_3$  die neuen Derivate Bis(1,3,4,2,5-thiadiselenadiazolium)-bis(hexafluoronioibat) (**3c**) und -bis(tetrafluoroborat) (**3d**) zugänglich. Wie **3a** können **3c** und **3d** als dunkelbraune Kristalle isoliert werden. Sämtliche dimeren Cyclothiadi(selenazenium)-Salze **3a–d** sind zwar luft- und feuchtigkeitsempfindlich, zeichnen sich aber durch eine relativ hohe thermische Stabilität aus. Zersetzung erfolgt zum Teil erst oberhalb  $150^\circ\text{C}$ .

#### Umsetzungen von **3a** und **3c** mit Chlor und Brom

Die gute Zugänglichkeit von **3a–d** ermöglichte es, erstmals Reaktionen dieser Spezies zu untersuchen. In Analogie zu den Umsetzungen von  $\text{S}_3\text{N}_2^{+\cdot}$  mit Chlor oder Brom, die zu den halogenierten Fünfringen  $\text{XSNSNS}^+$  führen<sup>20</sup>, sollte durch Reaktionen von **3a, b** und **c** in  $\text{SO}_2$  die Synthese der bislang unbekanntem Halogenocyclothiadi(selenazenium)-Kationen möglich sein.

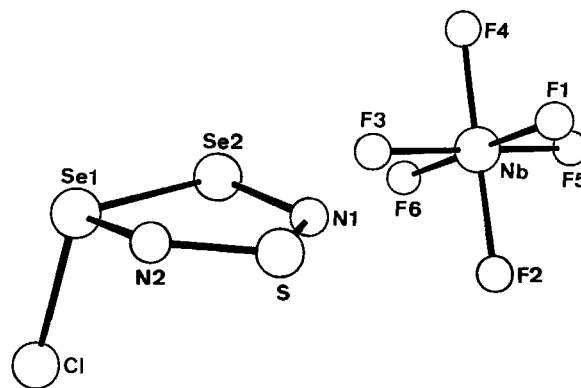
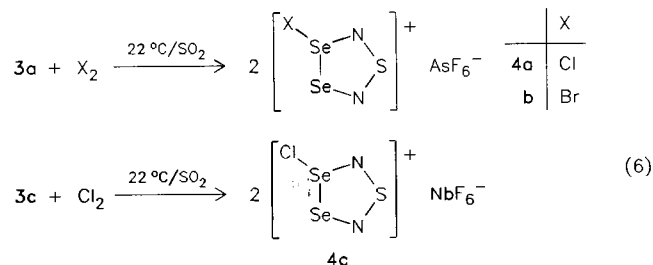


Abb. 2. Molekülstruktur von **4c**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Se1–Se2 2.377(2), Se1–N2 1.760(9), Se1–Cl 2.211(3), Se2–N1 1.77(1), S–N1 1.53(1), S–N2 1.594(9), Cl–Se1–N2 102.6(3), Cl–Se1–Se2 101.9(1), N2–Se1–Se2 94.1(3), N1–Se2–Se1 92.4(3), N2–S–N1 111.9(5), S–N1–Se2 121.7(6), S–N2–Se1 118.8(5)

Wie erwartet, entstehen auf diesem Wege die Salze **4a–c** des 3-Halogen-1,3,4,2,5-thiadiselenadiazolium-Kations gemäß (6), die in nahezu quantitativer Ausbeute in orangefarbenen Kristallen isoliert werden. An Luft zersetzten sie sich, ähnlich wie auch **3a–d**, spontan, unter trockenem Argon

können sie jedoch wochenlang bei 22 °C aufbewahrt werden, ohne daß merkliche Zersetzung eintritt. In  $\text{SO}_2$  gelöst zeigen sie ein für die Substanzklasse  $\text{XSeNSNSe}^+$  charakteristisches  $^{77}\text{Se}$ -NMR- sowie IR-Spektrum (s. spektroskopische Untersuchungen). Exemplarisch für die drei Salze ist von **4c** eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt worden (s. Abb. 2).

Obwohl in den letzten Jahren eine Reihe hauptsächlich kationischer Selen-Iod-Verbindungen wie z. B.  $\text{Se}_6\text{I}_2^{2+}$  beschrieben worden sind, gelang die Synthese von  $\text{ISe}_2\text{N}_2\text{S}^+ \text{AsF}_6^-$  nach (6) nicht. Erfolglos blieb auch die Umsetzung von **1** mit  $\text{SnCl}_4$ .

### Reaktionen von **1** mit $\text{SbCl}_5$

Anders als die Umsetzungen von  $\text{S}(\text{NSO}_2)_2$  mit  $\text{SbCl}_5$ , die zu  $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$  <sup>12)</sup> führen, reagiert **1** mit  $\text{SbCl}_5$  im Verhältnis 3:2 unter  $\text{SO}_2$ -Eliminierung zu orangefarbenen Kristallen der Zusammensetzung  $\text{Cl}_7\text{N}_2\text{SSbSe}_2$ . IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß hierbei die halogenierte Fünfringspezies 3-Chlor-1,3,4,2,5-thiadiselenadiazolium-hexachloroantimonat (**4d**) gemäß (7) entstanden ist. Die Struktur von **4d** konnte zusätzlich durch magnetische Messungen,  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Untersuchungen sowie durch eine Kristallstrukturanalyse (Abb. 3) bestätigt werden.

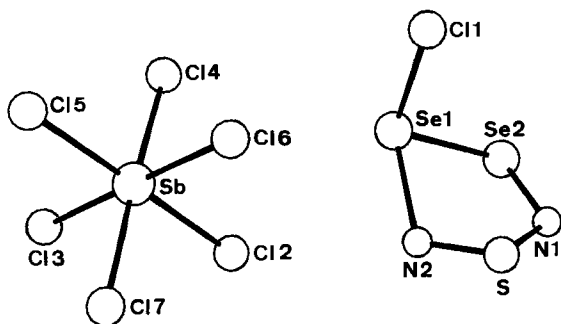
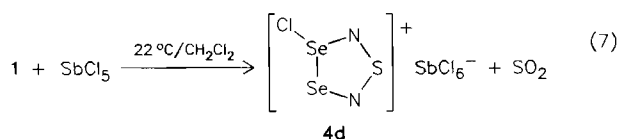


Abb. 3. Molekülstruktur von **4d**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Se1–Se2 2.359(2), Se1–N2 2.02(2), Se1–Cl1 2.188(3), Se2–N1 1.80(2), S–N1 1.49(2), S–N2 1.46(2), Cl1–Se1–N2 115.1(5), Cl1–Se1–Se2 106.1(1), N2–Se1–Se2 81.1(4), N1–Se2–Se1 93.6(5), N2–S–N1 107.6(9), S–N1–Se2 120(1), S–N2–Se1 113.4(9)

### Umsetzungen von **1** mit $\text{PCl}_5$ , $\text{SeCl}_4$ und $\text{POCl}_3$

Sowohl bei der Reaktion von **1** mit  $\text{PCl}_5$  als auch mit  $\text{SeCl}_4$  können rote Kristalle der Zusammensetzung  $\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SSe}_2$  isoliert werden. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen deuten auf die Struktur eines chlorierten Fünfrings hin, wobei zwei Möglichkeiten offen blieben, und zwar eine dem  $[\text{ClS}_3\text{N}_2]^+ \text{Cl}^-$  <sup>22)</sup> analog aufgebaute ionische Spezies  $[\text{ClSe}_2\text{N}_2\text{S}]^+ \text{Cl}^-$  oder eine kovalente Form  $\text{Cl}_2\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}$ .

Der geringe Dampfdruck und die Unlöslichkeit in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{POCl}_3$  sprechen zwar für den ionischen Aufbau, die eindeutige Entscheidung für die ionische Struktur 3-Chlor-1,3,4,2,5-thiadiselenadiazolium-chlorid (**4e**) wurde jedoch erst durch die Kristallstrukturanalyse (Abb. 4) erbracht.

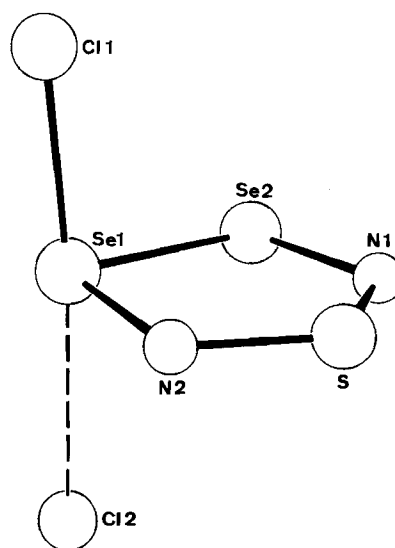
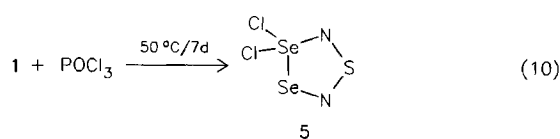
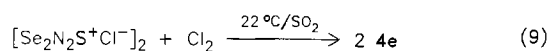
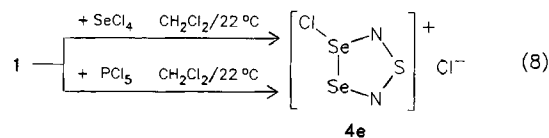


Abb. 4. Molekülstruktur von **4e**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Se1–Se2 2.415(1), Se1–N2 1.813(3), Se1–Cl1 2.265(1), Se1–Cl2 2.825(1), Se2–N1 1.820(2), S–N1 1.545(3), S–N2 1.578(3); Cl2–Se1–Cl1 174.3(1), Cl2–Se1–N2 87.6(1), Cl1–Se1–Se2 98.8(1), N2–Se1–Se2 94.9(1), N1–Se2–Se1 91.7(1), N2–S–N1 114.8(1), S–N1–Se2 120.8(2), S–N2–Se1 117.2(2)

Da die in (8) beschriebenen Wege für die präparative Darstellung von **4e** schwerwiegende Nachteile aufweisen (lange Reaktionszeiten bzw. geringe Ausbeuten), sollte die Chlorierung von  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^+ \text{Cl}^-]_2$  <sup>2)</sup> mit  $\text{Cl}_2$  in  $\text{SO}_2$  gemäß (9) in Analogie zu den in (6) angegebenen Halogenierungen ein geeigneter Weg zur Synthese von **4e** sein.

IR-spektroskopisch läßt sich **4e** bei der Umsetzung von  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^+ \text{Cl}^-]_2$  mit  $\text{Cl}_2$  im Molverhältnis 1:1 in  $\text{SO}_2$  als Hauptprodukt nachweisen, aber selbst bei Verwendung eines 20proz.  $\text{Cl}_2$ -Überschusses werden nur ca. 50% der Ausgangsverbindung umgesetzt.

Dieses unterschiedliche Verhalten gegenüber der Chlorierung von **3a** und **3c** ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^+\text{Cl}^-]_2$  im Gegensatz zu **3a** und **3c** in  $\text{SO}_2$  unlöslich ist und somit das für einen quantitativen Reaktionsablauf notwendige Radikalkation  $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^{+\cdot}$  nicht vorliegen kann. Im Verlaufe von Löslichkeitsversuchen konnte auch eine Reaktion zwischen **1** und  $\text{POCl}_3$  gemäß (10) beobachtet werden, die bei ca.  $50^\circ\text{C}$  innerhalb einiger Tage zu orangefarbenen Kristallen führt. Dieses kristalline Produkt besitzt dieselbe stöchiometrische Zusammensetzung wie **4e** und zeigt ein zu **4e** sehr ähnliches, aber in einigen Bereichen signifikant unterschiedliches IR-Spektrum. Nach Elementaranalyse, Schwingungsspektrum und Kristallstrukturanalyse ist das Produkt als 3,3-Dichlor-1,3λ<sup>4</sup>,4,2,5-thiadiselenadiazol (**5**) zu bezeichnen (Abb. 5).

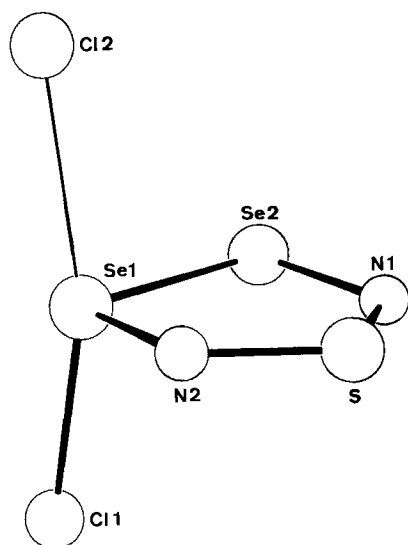


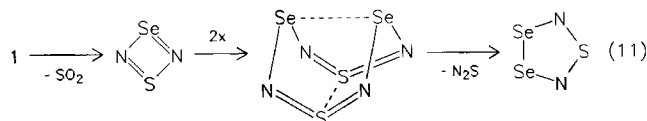
Abb. 5. Molekülstruktur von **5**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Se1–Se2 2.384(2), Se1–N2 1.771(9), Se1–Cl1 2.351(3), Se1–Cl2 2.644(3), Se2–N1 1.78(1), S–N1 1.54(1), S–N2 1.584(9); Cl2–Se1–Cl1 164.9(1), Cl2–Se1–Se2 92.5(1), Cl1–Se1–N2 95.6(3), N2–Se1–Se2 94.4(3), N1–Se2–Se1 93.0(3), N2–S–N1 113.5(5), S–N1–Se2 120.3(6), S–N2–Se1 118.6(5)

Die ermittelten Se–Cl-Abstände [2.644(3), 2.351(3) Å] für **5** unterscheiden sich signifikant von denen in **4e** [2.825(1), 2.265(1) Å] und lassen den Schluß zu, **5** als stärker kovalent zu interpretieren.

Die auch im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Se–Cl-Abstände –  $d(\text{Se1} - \text{Cl}) = 2.211(3)$  Å für **4c** (kovalente Bindung) und  $d(\text{Se1} - \text{Cl}_6, \text{SbCl}_5) = 3.285(3)$  Å in **4d** (Wechselwirkung zwischen Se1 und dem benachbarten Chloratom Cl6 des Anions) – zeigen, daß **4e** und **5** nicht als ausschließlich ionisch bzw. kovalent interpretiert werden sollten. Vergleichbare Modifikationen konnten Gillespie et al.<sup>10</sup> anhand des Ringsystems  $\text{Cl}_2\text{SeNSNS}$  in ein und derselben Elementarzelle beobachten. Am Beispiel unseres Ringsystems  $\text{Cl}_2\text{SeNSNSe}$  ist es jetzt gelungen, entsprechende Modifikationen **5** und **4e** unabhängig voneinander zu synthetisieren und eindeutig zu charakterisieren.

### Diskussion der Reaktionsschritte der Umsetzung von **1** mit Lewisäuren

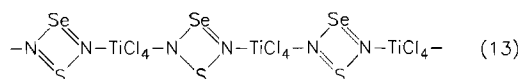
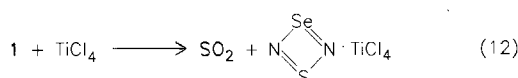
Alle bislang beschriebenen Reaktionen von **1** mit Lewisäuren führen zu dem Fünfring  $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}$ . Seine Bildung verläuft vermutlich über die in (11) angegebenen Zwischenstufen.



Die im ersten Reaktionsschritt IR-spektroskopisch nachgewiesene  $\text{SO}_2$ -Abspaltung verläuft vermutlich intramolekular unter Ausbildung eines  $\text{SeSN}_2$ -Vierrings. Letzterer dimerisiert zum  $\text{Se}_2\text{S}_2\text{N}_4$ -Käfig in Analogie zu der in Lösung beobachteten Umwandlung von  $\text{S}_2\text{N}_2$  in  $\text{S}_4\text{N}_4$ <sup>23,24</sup>. Im  $\text{Se}_2\text{S}_2\text{N}_4$ -Käfig ist der  $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}$ -Fünfring bereits vorgebildet und kann nach Abspaltung eines  $\text{N}_2\text{S}$ -Fragments in Erscheinung treten. Dieser Reaktionsweg findet vermutlich auch bei anderen Reaktionen von Chalkogen-Stickstoff-Verbindungen statt<sup>25–27</sup>. So führen die Umsetzungen von  $\text{S}_4\text{N}_4$  mit  $\text{FeCl}_3$ <sup>28</sup> bzw.  $\text{Se}_4\text{N}_4$  mit  $\text{AsF}_5$ <sup>8</sup> unter Verlust von  $\text{N}_2\text{S}$  zu den dimeren Kationen  $[\text{S}_3\text{N}_2]_2^+$  bzw.  $[\text{Se}_3\text{N}_2]_2^+$ .

### Umsetzung von **1** mit $\text{TiCl}_4$

Eine Stütze für den in (11) postulierten Reaktionsweg ist die Reaktion von **1** mit  $\text{TiCl}_4$ . Unter  $\text{SO}_2$ -Abspaltung entsteht hierbei nahezu quantitativ ein Feststoff der Zusammensetzung  $\text{Cl}_4\text{N}_2\text{SSeTi}$ . Die nachfolgend aufgeführten Eigenschaften dieses Feststoffes zeigen, daß nach (12) 1,3,2,4-Thiaselenadiazet-Titanetetrachlorid (**6**) entstanden ist.



**6** besitzt die gleiche orangefarbene Farbe und eine ähnliche thermische Stabilität wie  $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ <sup>11</sup>) (Schmp.  $250^\circ\text{C}$  für **6**,  $>230^\circ\text{C}$  für  $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ ). Auch schwingungsspektroskopisch sind **6** und  $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{TiCl}_4$  zumindest im Bereich unterhalb  $500 \text{ cm}^{-1}$  vergleichbar. Massenspektroskopisch sind für **6** bei ca.  $150^\circ\text{C}$  nur die Lewisäure und das Kation  $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^{+\cdot}$  mit entsprechender Fragmentierung nachweisbar. Das Auftreten von  $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^{+\cdot}$  kann nur durch thermische Zersetzung von **6** erklärt werden. Da **6**, genau wie  $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ , weder gelöst noch sublimiert werden kann, gelingt es nicht, Einkristalle zu erhalten. Durch Röntgenpulveranalysen läßt sich zeigen, daß  $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{TiCl}_4$  mit **6** wahrscheinlich isostrukturell ist.

Beide Komplexe liefern nicht nur sehr ähnliche Reflexmuster, sondern die  $2-\Theta$ -Werte sind für **6** im Vergleich zu  $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{TiCl}_4$  systematisch zu kleineren Winkeln verschoben. Wie für  $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ <sup>29</sup>), ist auch für **6** aufgrund der gefun-



Die schwingungsspektroskopische Charakterisierung von **3a–d** stimmt sehr gut mit den für  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^+\text{X}^-]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  oder  $\text{Br}$ )<sup>2)</sup> publizierten IR-Spektren überein. Die großen Unterschiede zu den IR-Spektren von **3a** und **3b**<sup>3)</sup> lassen nur den Schluß zu, daß beide Verbindungen bisher nicht analysenrein vorlagen.

Die IR-Spektren von **4a–e** zeigen – abgesehen von  $\nu_{\text{Se}-\text{Cl}} = 340$  und  $\nu_{\text{Se}-\text{Br}} = 277 \text{ cm}^{-1}$  die erwartete Ähnlichkeit zu den Spektren von **3a–d**. Eine signifikante Unterscheidungsmöglichkeit bietet jedoch der Energieunterschied zwischen  $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{s}}$  der  $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Gruppierung; für **4a–e** sind die durchschnittlichen Werte für  $\nu_{\text{as}}$  ( $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ )  $1020 \pm 5$  und  $\nu_{\text{s}}$  ( $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ )  $922 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ , für **3a–d**  $996 \pm 2$  und  $950 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ . Die hohe Lagekonstanz dieser Absorptionen bietet ein gutes Kriterium, zwischen **3a, b** und **4a, b** zu unterscheiden.

Auch für Schwefel-Stickstoff-Verbindungen findet man ein analoges Schwingungsverhalten: für  $[\text{S}_3\text{N}_2^+\text{Cl}^-]_2$  sind  $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{s}}$  der Schwefeldiiminogruppe bei  $964$  und  $944$ <sup>31)</sup> und für  $[\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}^+]\text{Cl}^-$  bei  $1015$  und  $940 \text{ cm}^{-1}$ <sup>32)</sup> zu finden.

Aufgrund der hier ermittelten spektroskopischen Ergebnisse für **3a, b** und **4a, b** muß für **5** die Ringstruktur  $\text{Cl-SeNSNSe}$  postuliert werden. Das IR-Spektrum des Produkts der Umsetzung von **2a** mit  $\text{SCl}_2$  [Gl. (4)] ist mit den Spektren von **3a–d** vergleichbar. Jedoch tritt neben  $\nu(\text{N}=\text{S}=\text{N})$  ( $969$  und  $938 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu(\text{Se}-\text{N})$  ( $\approx 600 \text{ cm}^{-1}$ ) eine weitere intensive Bande bei  $708 \text{ cm}^{-1}$  auf, die im Bereich von  $\text{S}-\text{N}$ -Stretschwingungen liegt. Es ist daher naheliegend, für die Konstitutionen dieses Produktes das Ringsystem  $[\text{SeNSNS}]_2^{2+}$  zu postulieren.

Das für **8** erhaltene IR-Spektrum ist im Vergleich zu den bislang diskutierten wesentlich komplexer und erlaubt keine eindeutige Bandenzuordnung, jedoch ist es im Hinblick auf Lage, Intensität und Anzahl der Schwingungsbanden vergleichbar mit dem für  $\text{S}_4\text{N}_5^+\text{AsF}_6^-$  beschriebenen<sup>33)</sup> und erlaubt daher, einen dem  $\text{S}_4\text{N}_5^+$  analogen Bicyclus **8a** bzw. **8b** zu postulieren. Da außerdem in dem Bereich, in welchem erwartungsgemäß Schwingungen einer  $\text{N}-\text{Se}-\text{N}$ -Gruppierung mit Doppelbindungsanteilen auftreten (um  $800 \text{ cm}^{-1}$ <sup>17)</sup>), intensive Banden fehlen, ist die Annahme einer Bicyclusstruktur für **8a** allein aufgrund des IR-Spektrums vertretbar.

Aufgrund der schlechten Löslichkeitseigenschaften der hier beschriebenen SeSN-Heterocyclus war es nur im Falle von **7** sowie **4a–d** möglich, <sup>77</sup>Se-NMR-Messungen durchzuführen. Sie bestätigen, daß in **4a–d** zwei nicht äquivalente Selenatome vorliegen. Die gefundenen  $\delta$ -Werte liegen um  $1570$  bzw.  $1590$ . Auch für das analoge Ringsystem  $\text{Cl}_2\text{SeNSNS}$ <sup>10)</sup> ist mit  $\delta = 1608$  ein ähnlicher Wert gefunden worden.

Im Vergleich zu **4a–d** zeigt **7** einen erwarteten Tieffeldshift ( $\delta = 2435$ ). Zugleich stellt dieser Wert die bislang höchste Tieffeldverschiebung in der <sup>77</sup>Se-NMR-Spektroskopie dar. Auch Passmore et al.<sup>8)</sup> erhielten mit  $\delta = 2434$  für  $\text{Se}_3\text{N}_2^+(\text{AsF}_6^-)_2$  und  $2412$  für **7** ähnliche Ergebnisse.

Massenspektroskopische Untersuchungen an den hier vorgestellten SeSN-Heterocyclus führen nur im Falle **3a–d** zu eindeutigen Ergebnissen. Bei Temperaturen  $> 100^\circ\text{C}$  be-

obachtet man das Radikalkation  $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^{+\cdot}$  mit entsprechendem Fragmentierungsmuster ( $\text{SN}^+$ ,  $\text{SeN}^+$ ,  $\text{Se}^+$ ,  $\text{SeSN}^+$ ,  $\text{Se}_2^+$  und  $\text{Se}_2\text{N}^+$ ). Auch Wolmershäuser et al. hatten massenspektroskopisch für die Verbindungen  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^+\text{X}^-]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  oder  $\text{Br}$ ) erstmals das Radikalkation  $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^{+\cdot}$  nachgewiesen<sup>2)</sup>. Für die übrigen Verbindungen beobachtet man infolge des niedrigen Dampfdruckes und der hierdurch notwendigen Einlaßtemperaturen ( $\approx 100\text{--}150^\circ\text{C}$ ), neben dem eigentlichen Fragmentierungsmuster zunehmend auch thermische Reaktionen. Somit können anhand dieser Massenspektren keine eindeutigen Aussagen gemacht werden.

## Experimenteller Teil

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen mit hinreichendem Dampfdruck werden in einer Standard-Vakuum-Apparatur mit Young-Ventilen, Feststoffe in einer Glove-Box (Firma M. Braun GmbH, München) gehandhabt. Als Inertgas diente über Sicapent getrocknetes Argon (4N). Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Argonstrom bzw. i. Vak. ( $< 10^{-3}$  mbar) getrocknet. Lösemittel wurden nach den entsprechenden Literaturmethoden getrocknet, anschließend in Glasgefäße mit Young-Ventilen destilliert und über Molekülsieb bzw. Sicapent gelagert. – IR: RbBr- bzw. KBr-Preßlinge, Flüssigkeiten als Kapillarfilm und gasförmige Substanzen in einer 10-cm-Gasküvette mit KBr- bzw. RbBr-Scheiben, Geräte Bruker IFS 85 FT ( $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ ), Perkin Elmer 325 und Bruker IFS 66 FT ( $400\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$ ). Sehr schwache Banden und Schultern werden nicht aufgeführt. – Ra: Feststoffe als Pulver in abgeschmolzenen Kapillaren, Gerät: Coderg T 800 (Ar-Linie  $647.1 \text{ nm}$ ). – ESR: Bruker ESP 300. – MS: Varian MAT-CH 5 bzw. Varian MAT-CH 7,  $70 \text{ eV}$ , Emission  $100 \mu\text{A}$ . – Magnetische Messungen: elektronische Faraday-Mikrowaage 7085011 Satorius, Bruker Magnet B–E 10 C8, kontinuierlich regelbare Temperiereinheit B-VT 1000, Messung zwischen  $98$  und  $293 \text{ K}$  in  $5\text{-K}$ -Abständen. – NMR: Bruker WM 250 PFT. Externe Standards <sup>19</sup>F:  $\text{CFCl}_3$ ; <sup>1</sup>H:  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ; <sup>77</sup>Se:  $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ ; <sup>31</sup>P:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung.

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen  $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ <sup>11)</sup> und  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^+\text{Cl}^-]_2$ <sup>2)</sup> erfolgte nach Literaturvorschriften.

Röntgenstrukturanalysen von **1**, **4c, d, e**, **5** und **8**: Atomkoordinaten, thermische Parameter und Angaben zur Methodik enthalten die Tabellen 2–7.

Tab. 2. Atomkoordinaten und thermische Parameter [ $\text{Å}^2$ ] von **1**

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j$$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Se	0.0000	0.1218(2)	0.2500	0.035
S	0.1558(1)	0.3293(3)	0.1247(2)	0.043
O	0.1771(3)	0.021(1)	0.1101(8)	0.063
N	0.0734(4)	0.404(1)	0.1913(7)	0.042

Kristallstrukturanalyse<sup>34)</sup> von **1** bei  $20^\circ\text{C}$ :  $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Se}$ , Kristallgröße  $0.11 \times 0.35 \times 0.43 \text{ mm}$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr.15),  $a = 16.286(1)$ ,  $b = 4.496(1)$ ,  $c = 7.258(1) \text{ Å}$ ,  $\beta = 96.64(1)^\circ$ ,  $V = 527.9 \text{ Å}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.56 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 76.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = 0.71069 \text{ Å}$ , Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode  $\omega - 2\theta$ ,  $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.70 \text{ Å}^{-1}$ , 3143 gemessene Reflexe  $[h+k+l]$ , gemittelt zu 761, davon 659 beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ], Strukturlösung durch direkte Methode, analytische Absorptionskorrektur, 33 verfeinerte Parameter,  $R = 0.062$ ,  $R_w = 0.061$  [ $w = 1/\sigma^2(\text{Fo})$ ], Restelektronendichte =  $2.2 \text{ e}\cdot\text{Å}^{-3}$  um Se.

Tab. 3. Atomkoordinaten und thermische Parameter  $[\text{\AA}^2]$  von **4c**

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Se1	0.3163(1)	0.9030(1)	0.6378(1)	0.032
Se2	0.2206(1)	0.6752(1)	0.5232(1)	0.039
S	0.5018(3)	0.7287(4)	0.5497(2)	0.040
N1	0.3766(9)	0.622(1)	0.5041(8)	0.047
N2	0.4719(9)	0.887(1)	0.6116(8)	0.041
Cl	0.3631(3)	0.8057(4)	0.8146(2)	0.060
Nb	0.0879(1)	0.1905(1)	0.3219(1)	0.029
F1	0.2156(7)	0.237(1)	0.2513(7)	0.082
F2	0.2213(7)	0.096(1)	0.4449(6)	0.075
F3	0.117(1)	0.386(1)	0.3974(9)	0.109
F4	-0.0474(7)	0.279(1)	0.1984(7)	0.084
F5	0.046(1)	-0.008(1)	0.2506(7)	0.092
F6	-0.0398(7)	0.149(1)	0.3998(6)	0.068

Kristallstrukturanalyse<sup>34)</sup> von **4c** bei 20°C:  $\text{ClN}_2\text{SSe}_2 \cdot \text{NbF}_6$ , Kristallgröße 0.21x0.27x0.30 mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr.14),  $a = 10.450(1)$ ,  $b = 8.303(1)$ ,  $c = 12.213(1)$  Å,  $\beta = 108.49(1)^\circ$ ,  $V = 1005.1$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 3.04$  g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 88.3$  cm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 0.71069$  Å, Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode  $\omega - 2\theta$ ,  $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} 0.70$  Å<sup>-1</sup>, 3090 gemessene Reflexe  $[h+k+l]$ , gemittelt zu 2894<sup>max</sup>, davon 2007 beobachtet  $[I > 2\sigma(I)]$ , Strukturlösung durch direkte Methode, analytische Absorptionskorrektur, 118 verfeinerte Parameter,  $R = 0.058$ ,  $R_w = 0.065$  [ $w = 1/\sigma^2(\text{Fo})$ ], Restelektronendichte =  $1.12$  e·Å<sup>-3</sup>.

Tab. 4. Atomkoordinaten und thermische Parameter  $[\text{\AA}^2]$  von **4d**

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Se1	0.4246(2)	0.4238(1)	0.2366(1)	0.061
Se2	0.6436(2)	0.4112(1)	0.1184(1)	0.085
Se2X	0.624(2)	0.4558(8)	0.345(1)	0.063
S	0.8045(5)	0.4966(3)	0.2990(3)	0.067
SX	0.765(3)	0.466(2)	0.149(2)	0.087
N1 <sup>a)</sup>	0.822(2)	0.479(1)	0.191(1)	0.067
N2 <sup>a)</sup>	0.668(2)	0.430(1)	0.330(1)	0.031
Cl1	0.2787(4)	0.5562(2)	0.2070(2)	0.071
Sb	0.1586(1)	0.2718(1)	0.4791(1)	0.038
Cl2	0.4299(4)	0.2244(2)	0.4051(2)	0.068
Cl3	0.1024(5)	0.1154(2)	0.5205(2)	0.085
Cl4	-0.0264(4)	0.2552(2)	0.3229(2)	0.074
Cl5	-0.1095(4)	0.3183(2)	0.5540(2)	0.076
Cl6	0.2166(4)	0.4292(2)	0.4418(2)	0.061
Cl7	0.3561(4)	0.2898(2)	0.6332(2)	0.059

<sup>a)</sup> Lokalisierung der fehlgeordneten N-Atome war nicht möglich.

Kristallstrukturanalyse<sup>34)</sup> von **4d** bei 20°C:  $\text{ClN}_2\text{SSe}_2 \cdot \text{SbCl}_6$ , Kristallgröße 0.38x0.38x0.50 mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr.14),  $a = 7.079(1)$ ,  $b = 14.444(3)$ ,  $c = 13.484(2)$  Å,  $\beta = 96.78(1)^\circ$ ,  $V = 1369.1$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.85$  g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 87.8$  cm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 0.71069$  Å, Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode  $\omega - 2\theta$ ,  $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} 0.65$  Å<sup>-1</sup>, 3351 gemessene Reflexe  $[h+k+l]$ , gemittelt zu 3097<sup>max</sup>, davon 2259 beobachtet  $[I > 2\sigma(I)]$ , Strukturlösung durch direkte Methode, analytische Absorptionskorrektur, 136 verfeinerte Parameter,  $R = 0.051$ ,  $R_w = 0.056$  [ $w = 1/\sigma^2(\text{Fo})$ ], Restelektronendichte =  $1.0$  e·Å<sup>-3</sup>. Fehlordnung im Heterocyclus (80:20).

Tab. 5. Atomkoordinaten und thermische Parameter  $[\text{\AA}^2]$  von **4e**

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Se1	0.0797(1)	0.0944(1)	0.0859(1)	0.011
Se2	0.1936(1)	0.2025(1)	0.0066(1)	0.013
S	0.0614(1)	0.1201(1)	-0.2645(1)	0.016
N1	0.1526(3)	0.1855(1)	-0.2101(3)	0.016
N2	0.0075(3)	0.0719(1)	-0.1193(3)	0.015
Cl1	0.3306(1)	0.0345(1)	0.0707(1)	0.018
Cl2	-0.2449(1)	0.1598(1)	0.1281(1)	0.016

Kristallstrukturanalyse<sup>34)</sup> von **4e** bei -173°C:  $\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SSe}_2$ , Kristallgröße 0.04x0.25x0.33 mm, orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$  (Nr.61),  $a = 7.644(1)$ ,  $b = 19.970(5)$ ,  $c = 8.123(1)$  Å,  $V = 1239.9$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 3.09$  g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 128.8$  cm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 0.71069$  Å, Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode  $\omega - 2\theta$ ,  $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} 0.65$  Å<sup>-1</sup>, 5819 gemessene Reflexe  $[h+k+l]$ , gemittelt zu 1408<sup>max</sup>, davon 1208 beobachtet  $[I > 2\sigma(I)]$ , Strukturlösung durch Schweratom-Methode, analytische Absorptionskorrektur, 64 verfeinerte Parameter,  $R = 0.023$ ,  $R_w = 0.022$  [ $w = 1/\sigma^2(\text{Fo})$ ], Restelektronendichte =  $0.85$  e·Å<sup>-3</sup>.

Tab. 6. Atomkoordinaten und thermische Parameter  $[\text{\AA}^2]$  von **5**

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Se1	0.3597(2)	0.8965(1)	0.5520(1)	0.024
Se2	0.2135(2)	0.9273(1)	0.3534(1)	0.035
S	0.2872(5)	0.7590(2)	0.3922(3)	0.037
N1	0.200(1)	0.8245(6)	0.3072(8)	0.038
N2	0.377(1)	0.7927(5)	0.5196(9)	0.031
Cl1	0.0935(4)	0.8866(2)	0.6801(3)	0.043
Cl2	0.6918(4)	0.9290(2)	0.4602(3)	0.035

Kristallstrukturanalyse<sup>34)</sup> von **5** bei 20°C:  $\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SSe}_2$ , Kristallgröße 0.10x0.26x0.22 mm, orthorhombisch, Raumgruppe  $Pbca$  (Nr.61),  $a = 7.237(1)$ ,  $b = 16.692(4)$ ,  $c = 10.436(2)$  Å,  $V = 1260.6$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 3.04$  g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 126.7$  cm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 0.71069$  Å, Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode  $\omega - 2\theta$ ,  $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} 0.65$  Å<sup>-1</sup>, 3389 gemessene Reflexe  $[h+k+l]$ , gemittelt zu 1436<sup>max</sup>, davon 1007 beobachtet  $[I > 2\sigma(I)]$ , Strukturlösung durch Schweratom-Methode, analytische Absorptionskorrektur, 64 verfeinerte Parameter,  $R = 0.051$ ,  $R_w = 0.058$  [ $w = 1/\sigma^2(\text{Fo})$ ], Restelektronendichte =  $1.6$  e·Å<sup>-3</sup> um Se-Atome.

*Bis(sulfinylamino)selen (1)*: Zu einer Lösung von 1.78 g (7.8 mmol)  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  in 20–30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil) werden 2.20 g (16.2 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$  kondensiert. Das Gemisch wird 24 h bei 22°C gerührt. Nach Abtrennen von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  wird der Rückstand bei 22°C/10<sup>-3</sup> Torr sublimiert. **1** wird in gelben Kristallen isoliert, welche sich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  oder Aceton gut, in Benzol, Toluol oder  $\text{SO}_2$  mäßig und in  $\text{CCl}_4$  oder  $\text{CFCl}_3$  schlecht lösen. An Luft erfolgt spontane Zersetzung. Ausb. 1.10 g (69%), Schmp. 122–123°C. – <sup>77</sup>Se-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CHCl}_3$  1:1):  $\delta = 1394$  (s). – IR:  $\tilde{\nu} = 1189$  cm<sup>-1</sup> (vs), 1033 (m), 626 (s), 463 (m). – MS:  $m/z$  (%) = 204 (18) [ $\text{M}^+$ ], 158 (4) [ $\text{O}_2\text{SNSe}^+$ ,  $\text{S}_2\text{NSe}^+$ ], 142 (20) [ $\text{OSNSe}^+$ ], 126 (4) [ $\text{SNSe}^+$ ], 94 (68) [ $\text{SeN}^+$ ], 80 (18) [ $\text{Se}^+$ ], 48 (42) [ $\text{SO}^+$ ], 46 (100) [ $\text{SN}^+$ ], 32 (17) [ $\text{S}^+$ ].  $\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Se}$  (203.1) Ber. N 13.79 S 31.57 Gef. N 14.0 S 31.5

*Bis[bis(trimethylsilyl)amino]selen (2a) und -diselen (2b)*: In einem 500-ml-Kolben, versehen mit Tropftrichter und  $\text{CaCl}_2$ -Trok-

kenrohr, werden 10.32 g (61.7 mmol)  $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$  in ca. 150 ml Diethylether vorgelegt. Zu dieser Lösung läßt man innerhalb von ca. 30 min 7.02 g (30.7 mmol)  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  tropfen. Die anfänglich okkerfarbene Suspension färbt sich gegen Ende der  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ -Zugabe braun. Nach 24stdg. Rühren bei 22°C werden LiCl und Selen abfiltriert. Aus der orangefarbenen Lösung wird nach Entfernen des Ethers ein orangefarbenes Öl erhalten, aus welchem durch Sublimation (ca. 7 d) bei 30–40°C/10<sup>-3</sup> Torr **2a** isoliert wird. Zur weiteren Reinigung wird **2a** einmal aus  $\text{CH}_3\text{OH}$  umkristallisiert. Es fällt in farblosen Kristallen aus. An Luft zersetzt es sich langsam; in Benzol, Diethylether,  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist es gut löslich in  $\text{CH}_3\text{OH}$  nur mäßig. Das nach der Sublimation verbleibende Öl wird in ein 30-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil übergeführt. Im dynamischen Vakuum (10<sup>-3</sup>–10<sup>-4</sup> Torr) bei 60°C (14 d) kondensiert **2b** in eine mit fl. Stickstoff gekühlte Falle. Das gelb gefärbte Öl ist analysen-

rein. An Luft zersetzt es sich langsam und ist in Benzol,  $\text{CCl}_4$  sowie Diethylether gut löslich.

**2a:** Ausb. 1.90 g (15%), Schmp. 68–69°C. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.33$  (s, 36H,  $\text{CH}_3$ ). – <sup>77</sup>Se-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1130$  (s). – IR:  $\tilde{\nu} = 2955$  cm<sup>-1</sup> (m), 2897 (m), 1262 (s), 1247 (s), 911 (vs), 887 (m), 845 (vs), 778 (s), 758 (m), 701 (m), 668 (s), 636 (w), 618 (m), 424 (m). – MS:  $m/z$  (%) = 400 (37) [ $\text{M}^+$ ], 297 (10) [ $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{Si}_3\text{N}_2\text{Se}^+$ ], 275 (24) [ $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{SiN}_2^+$ ], 239 (23) [ $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{Si}_2\text{N}_2\text{Se}^+$ ], 224 (12) [ $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}_2\text{N}_2\text{Se}^+$ ], 218 (34) [ $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Si}_3\text{N}^+$ ], 210 (7) [ $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}_2\text{NSe}^+$ ], 167 (9) [ $\text{C}_3\text{H}_9\text{SiNSe}^+$ ], 146 (10) [ $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2^+$ ], 130 (100) [ $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}_2\text{N}^+$ ], 100 (17) [ $\text{C}_2\text{H}_6\text{Si}_2\text{N}^+$ ], 86 (9) [ $\text{C}_2\text{H}_6\text{Si}_2^+$ ], 73 (69) [ $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$ ], 59 (16) [ $\text{C}_2\text{H}_7\text{Si}^+$ ], 45 (12) [ $\text{CH}_5\text{Si}^+$ ].

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{SeSi}_4$  (399.7) Ber. C 36.06 H 9.08 N 7.01  
Gef. C 35.4 H 9.2 N 7.4

**2b:** Ausb. 3.10 g (21%), Schmp. –5 bis –7°C. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.28$  (s, 36H,  $\text{CH}_3$ ). – <sup>77</sup>Se-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1029$  (s). – IR:  $\tilde{\nu} = 2954$  cm<sup>-1</sup> (m), 2897 (w), 1261 (m), 1249 (vs), 916 (vs), 874 (m), 842 (vs), 822 (s), 780 (m), 756 (m), 715 (m), 676 (m), 619 (w). – MS:  $m/z$  (%) = 480 (22) [ $\text{M}^+$ ], 240 (51) [ $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{NSe}^+$ ], 225 (16) [ $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{Si}_2\text{NSe}^+$ ], 218 (28) [ $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Si}_3\text{N}^+$ ], 210 (14) [ $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}_2\text{NSe}^+$ ], 146 (30) [ $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2^+$ ], 130 (100) [ $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Si}_2\text{N}^+$ ], 100 (19) [ $\text{C}_2\text{H}_6\text{Si}_2\text{N}^+$ ], 86 (14) [ $\text{C}_2\text{H}_6\text{Si}_2^+$ ], 73 (76) [ $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$ ], 59 (18) [ $\text{C}_2\text{H}_7\text{Si}^+$ ], 45 (12) [ $\text{CH}_5\text{Si}^+$ ].

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Se}_2\text{Si}_4$  (478.7) Ber. C 30.11 H 7.58 N 5.85  
Gef. C 30.1 H 7.7 N 5.9

**Umsetzung von 2a mit  $\text{SCL}_2$  zu  $\text{ClN}_2\text{S}_2\text{Se}$ :** In einer Glasapparatur, bestehend aus zwei 50-ml-Carius-Rohren mit Young-Ventil, die über eine Glasfritte (D3) miteinander verbunden sind, wird eine Lösung von 0.42 g (1.05 mmol) **2a** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf –196°C abgekühlt. Dann werden 0.23 g (2.2 mmol)  $\text{SCL}_2$  in das Carius-Rohr kondensiert. Unter Rühren läßt man das Gemisch auf 22°C erwärmen. Schon in der Kälte ist die Bildung eines braunen Feststoffes zu beobachten. Nach 1stdg. Rühren bei 22°C läßt man die Lösung 24 h stehen, dekantiert und wäscht den braunen Feststoff zweimal mit ca. 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Der Rückstand wird 24 h i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.19 g (86%), Schmp. 181–184°C (Zers.). – IR:  $\tilde{\nu} = 969$  cm<sup>-1</sup> (m), 938 (s), 708 (s), 621 (m), 606 (s). – MS:  $m/z$  (%) = 184 (28) [ $\text{S}_4\text{N}_4^+$ ], 172 (4) [ $\text{SeS}_2\text{N}_2^+$ ], 158 (4) [ $\text{SeS}_2\text{N}^+$ ], 138 (73) [ $\text{S}_3\text{N}_3^+$ ], 126 (13) [ $\text{SeSN}^+$ ], 110 (9) [ $\text{S}_3\text{N}^+$ ], 92 (68) [ $\text{S}_2\text{N}_2^+$ ], 78 (45) [ $\text{S}_2\text{N}^+$ ], 46 (100) [ $\text{SN}^+$ ], 36 (82) [ $\text{HCl}^+$ ].

$\text{ClN}_2\text{S}_2\text{Se}$  (206.6) Ber. Cl 17.16 N 13.56 S 31.04  
Gef. Cl 17.5 N 14.4 S 32.2

#### Umsetzung von 2a mit Selenetetrachlorid

**Vorsicht!** Bei dieser Umsetzung entsteht  $\text{Se}_4\text{N}_4$ , das im trockenen Zustand außerordentlich brisant ist. Selbst bei vorsichtiger Berührung mit einem harten Gegenstand kann es heftig explodieren! – In der vorstehend beschriebenen Apparatur werden in das eine Carius-Rohr 170.0 mg (0.43 mmol) **2a** und in das andere 90.0 mg (0.41 mmol) fein verteiltes  $\text{SeCl}_4$  gefüllt. Der mit **2a** gefüllte Schenkel der Apparatur wird mit Stickstoff gekühlt, evakuiert, und 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden zu **2a** kondensiert. Bei 22°C wird die klare Lösung von **2a** auf das  $\text{SeCl}_4$  gegeben. Spontan ist eine Reaktion unter Bildung eines braunen Feststoffes zu beobachten. Die erhaltene Suspension wird 48 h mit Hilfe einer Schüttelmaschine leicht bewegt. Danach wird die orangegelbe gefärbte Lösung vom braunen Feststoff dekantiert, der Rückstand mit 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen und 24 h i. Vak. getrocknet. Zur Präparation eines KBr-Preßlings wird vom Feststoff (ca. 60 mg) mit einem Spatel vorsichtig ca. 1 mg Substanz entnommen und mit zuvor gemörsertem KBr vermischt. Bei dem Versuch, weitere Substanzmengen aus dem Carius-Rohr zu entnehmen, zersetzte sich das Produkt unter Feuererscheinung explosionsartig. Das von  $\text{Se}_4\text{N}_4$  gemessene IR-Spektrum zeigte die

Tab. 7. Atomkoordinaten und thermische Parameter [ $\text{Å}^2$ ] von **8**

$$U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \bar{a}_i \bar{a}_j$$

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Se1	0.8657(2)	0.6552(3)	0.2721(2)	0.051
Se2	0.1227(2)	–0.3415(3)	0.9133(2)	0.044
S1	0.6990(5)	0.3486(9)	0.2061(5)	0.049
S2	0.7627(4)	0.4131(6)	0.4321(3)	0.022
S3	0.6895(5)	0.8185(8)	0.3961(5)	0.050
S21	0.2904(5)	–0.6625(8)	0.9791(4)	0.041
S22	0.2274(4)	–0.5872(6)	0.7650(4)	0.026
S23	0.3084(5)	–0.1817(7)	0.7994(4)	0.040
N1	0.779(1)	0.520(2)	0.179(1)	0.038
N2	0.689(1)	0.296(2)	0.326(1)	0.042
N3	0.666(2)	0.614(2)	0.444(1)	0.051
N4	0.765(1)	0.850(2)	0.310(1)	0.043
N5	0.867(1)	0.491(3)	0.393(1)	0.045
N21	0.218(1)	–0.498(3)	1.015(1)	0.044
N22	0.321(2)	–0.683(2)	0.867(1)	0.044
N23	0.313(2)	–0.389(2)	0.746(1)	0.044
N24	0.227(1)	–0.154(2)	0.886(1)	0.037
N25	0.107(1)	–0.503(2)	0.810(1)	0.026
As1	0.9951(6)	1.0719(2)	0.0935(5)	0.036
As2	0.4972(5)	0.1465(2)	0.5948(6)	0.032
F1	0.990(3)	1.329(1)	0.107(2)	0.067
F2	0.971(3)	0.823(2)	0.094(3)	0.086
F3	1.138(2)	1.103(4)	0.125(2)	0.075
F4	0.858(2)	1.027(5)	0.092(2)	0.155
F5	1.021(2)	1.073(4)	–0.027(2)	0.073
F6	1.001(2)	1.069(4)	0.233(2)	0.075
F21	0.466(2)	–0.009(4)	0.491(2)	0.085
F22	0.526(2)	0.304(3)	0.697(2)	0.072
F23	0.480(2)	0.353(3)	0.514(2)	0.089
F24	0.513(2)	–0.054(3)	0.678(2)	0.091
F25	0.632(2)	0.165(4)	0.575(2)	0.057
F26	0.352(2)	0.132(4)	0.616(2)	0.059

Kristallstrukturanalyse<sup>34)</sup> von **8** bei 20°C:  $\text{N}_5\text{S}_3\text{Se} \cdot \text{AsF}_6$ , Kristallgröße 0.15x0.32x0.33 mm, monoklin, Raumgruppe  $P_c$  (Nr.7),  $a = 11.862(1)$ ,  $b = 6.636(1)$ ,  $c = 12.801(2)$  Å,  $\beta = 95.27(1)^\circ$ ,  $V = 1003.4$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{per}} = 2.87$  g·cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 76.4$  cm<sup>-1</sup>,  $\lambda = 0.71069$  Å, Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode  $\omega - 2\theta$ ,  $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.65$  Å<sup>-1</sup>, 4995 gemessene Reflexe [ $\pm h+k+l$ ], gemittelt zu 2408, davon 1897 beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ], Strukturlösung durch direkte Methode, empirische Absorptionskorrektur, 238 verfeinerte Parameter,  $R = 0.065$ ,  $R_w = 0.059$  [ $w = 1/\sigma^2(\text{Fo})$ ], Restelektronendichte = 1.9 e·Å<sup>-3</sup>, zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit.



Banden:  $\tilde{\nu} = 798 \text{ cm}^{-1}$  (m), 782 (s), 625 (w), 576 (vs), 555 (m), 426 (s), 419 (s). Sie stimmen mit den in der Literatur<sup>17)</sup> angegebenen überein.

*Bis(1,3,4,2,5-thiadiselenadiazolium)-bis(hexafluoroarsenat) (3a)*: In der vorstehend beschriebenen Glasapparatur wird eine Lösung von 1.16 g (5.7 mmol) **1** in ca. 15 ml  $\text{SO}_2$  mit fl. Stickstoff abgekühlt, dann werden 0.97 g (5.7 mmol)  $\text{AsF}_5$  dazukondensiert. Während sich das Gemisch unter Rühren auf  $22^\circ\text{C}$  erwärmt, verändert sich dessen Farbe nach tiefrot. Diese Lösung wird weitere 2 h bei  $22^\circ\text{C}$  gerührt und dann 5 d bei  $22^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Nach ca. 48 h beginnt die Kristallbildung von **3a**. Die rote Lösung wird nach 5 d dekantiert, die zurückbleibenden dunkelblauen Kristalle werden fünfmal mit ca. 1 ml  $\text{SO}_2$  gewaschen und 24 h i. Vak. getrocknet. Das an Luft sich spontan zersetzende **3a** ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unlöslich, in  $\text{SO}_2$  wenig löslich, und in  $\text{POCl}_3$  erfolgt Zersetzung. Ausb. 0.46 g (40%), Schmp.  $268-271^\circ\text{C}$  (Zers., ab  $230^\circ\text{C}$  Schwarzfärbung). — IR:  $\tilde{\nu} = 996 \text{ cm}^{-1}$  (m), 952 (s), 712 (vs), 689 (s), 667 (s), 619 (s), 583 (m), 544 (m), 492 (w), 393 (vs), 370 (w), 353 (m), 290 (w). — Magnetische Messung: Die magnetische Suszeptibilität ist im Temperaturbereich von  $98-293 \text{ K}$  konstant. — ESR:  $a_N = 3.0 \text{ G}$ ,  $g = 2.01$ . — MS ( $\approx 150^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 220 (33)  $[\text{Se}_2\text{SN}_2^+]$ , 174 (20)  $[\text{Se}_2\text{N}^+]$ , 160 (21)  $[\text{Se}_2^+]$ , 151 (100)  $[\text{AsF}_4^+]$ , 132 (37)  $[\text{AsF}_3^+]$ , 126 (71)  $[\text{SeSN}^+]$ , 113 (59)  $[\text{AsF}_2^+]$ , 94 (34)  $[\text{AsF}^+]$ ,  $\text{SeN}^+$ , 80 (63)  $[\text{Se}^+]$ , 64 (39)  $[\text{S}_2^+]$ , 46 (68)  $[\text{SN}^+]$ .

$\text{As}_2\text{F}_{12}\text{N}_4\text{S}_2\text{Se}_4$  (813.8)

Ber. As 18.41 F 28.01 N 6.89 S 7.88 Se 38.81

Gef. As 18.33 F 28.2 N 7.0 S 8.6 Se 38.94

*Bis(1,3,4,2,5-thiadiselenadiazolium)-bis(hexafluoroantimonat) (3b)*: Zu einer Lösung von 0.30 g (1.5 mmol) **1** in 15 ml  $\text{SO}_2$  werden bei  $-196^\circ\text{C}$  0.33 g (1.5 mmol)  $\text{SbF}_5$  kondensiert. Während des Erwärmens des Gemisches auf  $22^\circ\text{C}$  unter Rühren färbt sich die Lösung tiefrot. Nach weiterem 2stdg. Rühren bei  $22^\circ\text{C}$  läßt man das Substanzgemisch 5 d bei  $22^\circ\text{C}$  stehen. Hierbei bilden sich sowohl ein hellgelbes Pulver ( $\text{SbF}_3$ , massenspektroskopisch identifiziert), als auch dunkelgrüne Kristalle von **3b**. Die rote Lösung wird dekantiert und das verbleibende Feststoffgemisch in eine zweite bei  $\text{ClN}_2\text{S}_2\text{Se}$  beschriebene Apparatur übergeführt. Durch fünfmalige Extraktion mit jeweils 20 ml  $\text{SO}_2$  wird **3b** von  $\text{SbF}_3$  getrennt und 24 h i. Vak. getrocknet. **3b** zersetzt sich spontan an Luft, es ist in  $\text{SO}_2\text{ClF}$  unlöslich und in  $\text{SO}_2$  wenig löslich. In  $\text{POCl}_3$  erfolgt vollständige Zersetzung. Ausb. 0.13 g (38%), Schmp.  $230^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR:  $\tilde{\nu} = 998 \text{ cm}^{-1}$  (m), 950 (s), 670 (vs), 636 (s), 618 (s), 542 (m), 492 (w), 358 (m), 287 (vs). — MS ( $\approx 100^\circ\text{C}$ ): Neben den Anionenbruchstücken  $\text{Sb}^+$ ,  $\text{SbF}^+$ ,  $\text{SbF}_2^+$ ,  $\text{SbF}_3^+$  und  $\text{SbF}_4^+$  ist das bei **3a** beschriebene Fragmentierungsmuster von  $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}$  zu beobachten.

$\text{F}_{12}\text{N}_4\text{S}_2\text{Sb}_2\text{Se}_4$  (907.5) Ber. S 7.07 N 6.17 Gef. S 6.6 N 6.3

*Bis(1,3,4,2,5-Thiadiselenadiazolium)-bis(hexafluoroniobat) (3c)*: In der bei  $\text{ClN}_2\text{S}_2\text{Se}$  beschriebenen Apparatur wird in dem einen Schenkel eine Lösung von 0.82 g (4.0 mmol) **1** in 15 ml  $\text{SO}_2$  vorgelegt. In den anderen Schenkeln werden 0.76 g (4.0 mmol)  $\text{NbF}_5$  gefüllt. Bei  $22^\circ\text{C}$  wird die Lösung auf das  $\text{NbF}_5$  geschüttelt. Hierbei wird eine spontane intensive Rotfärbung der Lösung beobachtet. Das Gemisch wird 3 h bei  $22^\circ\text{C}$  gerührt. Die Bildung eines braunen Pulvers setzt ca. 30 min nach Abschalten des Rührers ein. Nach 24 h bei  $22^\circ\text{C}$  wachsen auf dem braunen Pulver große dunkelblaue Kristalle von **3c**. Nach weiteren 48 h wird die Lösung dekantiert, das Pulver-Kristall-Gemisch zweimal mit ca. 5 ml  $\text{SO}_2$  gewaschen und 24 h i. Vak. getrocknet. Die Trennung der dunkelblauen Kristalle von dem braunen Pulver erfolgt mechanisch mit Hilfe eines Siebes. Das an Luft rasch zersetzliche **3c** ist in  $\text{SO}_2$  nur wenig löslich. Ausb. 0.50 g (59%), Schmp.  $206-208^\circ\text{C}$  (Zers.). — IR:  $\tilde{\nu} = 995 \text{ cm}^{-1}$  (m), 947 (s), 690 (s), 615 (vs, br), 507 (s), 487 (m), 357 (m),

288 (w), 240 (s). — MS ( $\approx 100^\circ\text{C}$ ): Neben den Anionenbruchstücken  $\text{NbF}^+$ ,  $\text{NbF}_2^+$ ,  $\text{NbF}_3^+$  und  $\text{NbF}_4^+$  ist das Fragmentierungsmuster von  $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}$  zu beobachten.

$\text{F}_{12}\text{N}_4\text{Nb}_2\text{S}_2\text{Se}_4$  (849.8) Ber. N 6.59 S 7.55 Gef. N 6.6 S 7.4

*Bis(1,3,4,2,5-Thiadiselenadiazolium)-bis(tetrafluoroborat) (3d)*: Wie angegeben wird eine Lösung von 0.50 g (2.5 mmol) **1** in 10 ml  $\text{SO}_2$  vorgelegt. Nach Kühlen mit fl. Stickstoff werden hierzu 0.17 g (2.5 mmol)  $\text{BF}_3$  kondensiert. Man läßt auf  $22^\circ\text{C}$  erwärmen und noch 1 h weiterrühren. Die erhaltene orangefarbene, klare Lösung läßt man 7 d bei  $22^\circ\text{C}$  stehen. Nach 24 h färbt sich das Gemisch tiefrot, und die Bildung dunkelblauer Kristalle von **3d** setzt ein. Die Lösung wird nach 7 d dekantiert, die Kristalle werden zweimal mit ca. 5 ml  $\text{SO}_2$  gewaschen und 24 h i. Vak. getrocknet. An Luft zersetzt sich **3d** spontan. In  $\text{SO}_2$  ist es schlecht löslich. Ausb. 0.31 g (81%), Schmp.  $232^\circ\text{C}$  (Zers., ab  $175^\circ\text{C}$  Schwarzfärbung). — IR:  $\tilde{\nu} = 1280 \text{ cm}^{-1}$  (w), 1121 (vs), 1061 (s), 994 (s), 947 (vs), 761 (m), 636 (m), 623 (vs), 517 (w). — MS ( $\approx 200^\circ\text{C}$ ): Neben dem Anionenbruchstück  $\text{BF}_2^+$  ist  $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^+$  und dessen Fragmentierungsmuster zu beobachten.

$\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{S}_2\text{Se}_4$  (609.6)

Ber. F 24.93 N 9.19 S 10.52 Se 51.81

Gef. F 23.6 N 9.8 S 10.7 Se 50.5

*Umsetzung von 1 mit  $\text{SnCl}_4$* : In einem 50-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil wird eine Lösung von 0.50 g (2.5 mmol) **1** in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt. Das Carius-Rohr wird auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlt, evakuiert, und 0.64 g (2.5 mmol)  $\text{SnCl}_4$  werden einkondensiert. Das Gemisch wird 7 d bei  $22^\circ\text{C}$  gerührt. Trennt man das Lösemittel und  $\text{SnCl}_4$  durch Kondensation ab, so kann **1** quantitativ zurückgewonnen werden. Auch bei Abwesenheit von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist zwischen **1** und  $\text{SnCl}_4$  nach 7 d keine Reaktion zu beobachten.

*3-Chlor- (4a) und 3-Brom-1,3,4,2,5-thiadiselenadiazolium-hexafluoroarsenat (4b)*: In einem 30-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil werden eine Suspension von 100.0 mg (0.12 mmol) bzw. 265.7 mg (0.33 mmol) **3a** in 5 ml  $\text{SO}_2$  vorgelegt. Nach Kühlen auf  $-196^\circ\text{C}$  werden 9.0 mg (0.13 mmol)  $\text{Cl}_2$  bzw. 52.2 mg (0.33 mmol)  $\text{Br}_2$  in das Carius-Rohr kondensiert. Unter Rühren läßt man die Reaktionsmischung auf  $22^\circ\text{C}$  erwärmen, wobei **3a** nach 2 h vollständig verschwunden ist. Die klare orangefarbene Lösung wird zur Trockene eingedampft und der Rückstand weitere 3 h i. Vak. getrocknet. Sowohl **4a** als auch **4b** fallen in orangefarbenen Kristallen an. Falls erforderlich, können sie aus  $\text{SO}_2$  umkristallisiert werden. An Luft erfolgt spontane Zersetzung.

**4a**: Ausb. 0.10 g ( $>90\%$ ), Schmp.  $168^\circ\text{C}$  (Zers.). —  $^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{SO}_2$  1:1):  $\delta = 1581$  (s), 1595 (s). — IR:  $\tilde{\nu} = 1025 \text{ cm}^{-1}$  (m), 922 (s), 698 (vs), 676 (s), 636 (m), 623 (s), 562 (m), 495 (w), 394 (vs), 360 (m), 340 (m), 296 (m), 219 (m). — Ra:  $1022 \text{ cm}^{-1}$  (m), 918 (m), 693 (w), 677 (m), 637 (w), 627 (m), 575 (w), 492 (s), 389 (m), 358 (s), 337 (vs), 302 (m), 261 (m), 234 (vs). — MS ( $\approx 160^\circ\text{C}$ ): Für das Kation ist ein  $\text{M}^+$ -Peak nicht zu beobachten. Neben den Anionenbruchstücken  $\text{As}^+$ ,  $\text{AsF}^+$ ,  $\text{AsF}_2^+$ ,  $\text{AsF}_3^+$  und  $\text{AsF}_4^+$  sind folgende Fragmente zu erkennen:  $\text{SN}^+$ ,  $\text{Se}^+$ ,  $\text{SeCl}^+$ ,  $\text{SeCl}_2^+$ ,  $\text{Se}_2^+$ ,  $\text{Se}_2\text{Cl}^+$  und  $\text{Se}_2\text{Cl}_2^+$ .

$\text{AsClF}_6\text{N}_2\text{SSe}_2$  (442.4) Ber. Cl 8.02 N 6.33 S 7.25

Gef. Cl 7.7 N 6.8 S 7.1

**4b**: Ausb. 317.8 mg (99%), Schmp.  $133-135^\circ\text{C}$  (Zers.). —  $^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{SO}_2$  1:1):  $\delta = -55.6$  (s, br). —  $^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{SO}_2$  1:1):  $\delta = 1572$  (s), 1580 (s). — IR:  $\tilde{\nu} = 1022 \text{ cm}^{-1}$  (m), 919 (s), 698 (vs), 674 (s), 637 (w), 620 (s), 562 (w), 392 (vs), 349 (m), 289 (w), 277 (m), 220 (m).

$\text{AsBrF}_6\text{N}_2\text{SSe}_2$  (486.8) Ber. N 5.75 S 6.59 Gef. N 6.4 S 6.4

*Umsetzung von 3a mit Iod*: Die Umsetzung von 90.6 mg (0.11 mmol) **3a** mit 30.2 mg (0.12 mmol)  $\text{I}_2$  in 5 ml  $\text{SO}_2$  verlief nach 5 d

bei 22°C (Rühren) erfolglos. Die Ausgangsverbindungen konnten quantitativ zurückgewonnen werden.

**3-Chlor-1,3,4,2,5-thiadiselenadiazolium-hexafluoroniobat (4c):** Wie angegeben werden 0.10 g (0.12 mmol) **3c** mit 8.5 mg (0.12 mmol) Cl<sub>2</sub> umgesetzt. Das gebildete **4c** ist im Hinblick auf Farbe, Löslichkeit in SO<sub>2</sub> und Verhalten an Luft von **4a, b** nicht zu unterscheiden. Ausb. 0.10 g (>90%), Schmp. 156–158°C (Zers.). — <sup>77</sup>Se-NMR (CDCl<sub>3</sub>/SO<sub>2</sub> 1:1): δ = 1575 (s), 1583 (s). — IR:  $\tilde{\nu}$  = 1019 cm<sup>-1</sup> (m), 927 (s), 688 (m), 627 (vs), 603 (vs), 556 (m), 533 (s), 359 (m), 330 (m), 297 (m), 249 (m), 240 (s), 218 (m). — Ra: 1019 cm<sup>-1</sup> (m), 927 (m), 688 (m), 639 (w), 622 (w), 612 (w), 554 (w), 491 (m), 363 (m), 323 (vs), 302 (m), 263 (m), 248 (s). — MS (≈100°C): Abgesehen von den Anionenfragmenten NbF<sup>+</sup>, NbF<sub>2</sub><sup>+</sup>, NbF<sub>3</sub><sup>+</sup> und NbF<sub>4</sub><sup>+</sup> zeigt **4c** ein zu **4a** analoges Spektrum.

ClF<sub>6</sub>N<sub>2</sub>NbSSe<sub>2</sub> (460.3) Ber. Cl 7.70 N 6.09 S 6.96  
Gef. Cl 7.8 N 6.6 S 7.0

**3-Chlor-1,3,4,2,5-thiadiselenadiazolium-hexachloroantimonat (4d):** Zu einer Lösung von 2.71 g (13.4 mmol) **1** in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 ml Carius-Rohr mit Young-Ventil) werden 2.57 g (8.6 mmol) SbCl<sub>5</sub> kondensiert. Unter Rühren läßt man das Gemisch auf 22°C erwärmen und rührt weitere 20 h. Die erhaltene klare, orangefarbene Lösung läßt man 7 d bei 22°C stehen, wobei bereits nach ca. 30 h die Bildung orangefarbener Kristalle einsetzt. Danach wird dekantiert, dreimal mit ca. 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und 24 h i.Vak. getrocknet. An Luft zersetzt sich **4d** innerhalb weniger Sekunden. Ein Sublimationsversuch bei 100°C/10<sup>-3</sup> Torr scheiterte. Als flüchtiges Hauptprodukt der Umsetzung kann SO<sub>2</sub> IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Führt man die Reaktion mit einem 1/SbCl<sub>5</sub>-Verhältnis von 1:1 durch, so setzt nach 4–10 h die Bildung eines gelben Feststoffes ein, bei dem es sich um ein Produktgemisch bestehend aus **4d** und weiteren nicht identifizierten Feststoffen handelt.

Die in einem 10-mm-Rohr, das abgeschmolzen wird, <sup>77</sup>Se-NMR-spektroskopisch verfolgte Umsetzung von 160.0 mg (0.79 mmol) **1** mit 150.0 mg (0.50 mmol) SbCl<sub>5</sub> in einem Gemisch aus 1.5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 1.5 ml CDCl<sub>3</sub> zeigt während 4 h ein Signal bei δ = 1418, welches mit einsetzender Kristallbildung intensitätsschwächer und breiter wird. Ein Signal für **1** (δ = 1398) ist nicht zu beobachten. In CCl<sub>4</sub>, CFCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub> ist **4d** unlöslich, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> geringfügig, in SO<sub>2</sub> mäßig (100 mg in ca. 10 ml SO<sub>2</sub>) und in POCl<sub>3</sub> gut löslich. Zersetzung tritt mit CH<sub>3</sub>CN, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO und Toluol ein. Ausb. 2.10 g (54%), Schmp. 128–138°C (Zers.). — <sup>77</sup>Se-NMR (CDCl<sub>3</sub>/POCl<sub>3</sub> 1:1): δ = 1571 (s), 1594 (s); (SO<sub>2</sub>): δ = 1582 (s), 1592 (s). — IR:  $\tilde{\nu}$  = 1016 cm<sup>-1</sup> (m), 929 (s), 635 (m), 619 (s), 490 (w), 338 (vs, br), 292 (s), 278 (m), 225 (m). — Ra: 1015 cm<sup>-1</sup> (w), 930 (w), 620 (m), 492 (s), 331 (vs), 295 (w), 272 (w), 265 (w), 232 (m), 177 (s), 120 (s). — MS: Bis zu einer Temperatur von ca. 100°C sind für **4d** nur die Bruchstücke SbCl<sup>+</sup>, SbCl<sub>2</sub><sup>+</sup> und SbCl<sub>3</sub><sup>+</sup> zu beobachten. Erst bei ca. 150°C sind folgende zusätzliche Bruchstücke zu erkennen: Cl<sup>+</sup>, SN<sup>+</sup>, CIN<sup>+</sup>, SeCl<sup>+</sup>, Sb<sup>+</sup> und SeCl<sub>2</sub><sup>+</sup>. — Magnetische Messung: Die magnetische Suszeptibilität ist im Temperaturbereich von 98–293 K konstant.

Cl<sub>7</sub>N<sub>2</sub>SSbSe<sub>2</sub> (587.9)  
Ber. Cl 42.21 N 4.77 S 5.45 Sb 20.71 Se 26.86  
Gef. Cl 42.0 N 4.9 S 5.6 Sb 20.47 Se 26.57

**3-Chlor-1,3,4,2,5-thiadiselenadiazolium-chlorid (4e):** Zur Synthese eignen sich folgende Reaktionen:

a) *Umsetzung von 1 mit PCl<sub>5</sub>:* Zu einer Suspension von 0.53 g (2.6 mmol) PCl<sub>5</sub> in 3–5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil) werden 0.52 g (2.6 mmol) **1** gegeben, und das Gemisch wird 4 h bei 22°C gerührt. Aus der so erhaltenen orangefarbenen Lösung kristallisieren bei 22°C nach ca. 24 h rote Kristalle von **4e** aus. Der

Zeitpunkt der Kristallbildung ist abhängig von der eingesetzten Menge CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Nach 7 d wird die Lösung dekantiert, die Kristalle werden dreimal mit jeweils 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und 24 h i.Vak. getrocknet. An Luft zersetzte sich **4e** spontan und ist in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, SOCl<sub>2</sub>, POCl<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>ClF unlöslich. Ausb. 0.10 g (27%), Schmp. 178–180°C (Zers.). — IR:  $\tilde{\nu}$  = 1017 cm<sup>-1</sup> (m), 915 (s), 612 (s), 591 (m), 464 (w), 358 (m), 309 (m), 297 (m), 281 (m), 277 (w), 230 (w). — Ra: 1017 cm<sup>-1</sup> (w), 917 (m), 614 (w), 466 (m), 355 (w), 297 (vs), 267 (w), 232 (m), 134 (m), 110 (m). — MS (≈120°C): Folgende Zersetzungsfragmente sind zu beobachten: SN<sup>+</sup>, CIN<sup>+</sup>, S<sub>2</sub><sup>+</sup>, Se<sup>+</sup>, SeN<sup>+</sup>, SeCl<sup>+</sup>, SeCl<sub>2</sub><sup>+</sup> und Se<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>SSe<sub>2</sub> (288.9) Ber. Cl 24.54 N 9.70 S 11.10  
Gef. Cl 24.6 N 10.1 S 11.2

b) *Umsetzung von 1 mit SeCl<sub>4</sub>:* In ein 50-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil werden 1.06 g (5.2 mmol) **1**, 0.58 g (2.6 mmol) SeCl<sub>4</sub> und 13 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gefüllt. Das Gemisch wird solange geschüttelt, bis **1** vollständig gelöst ist. Das Carius-Rohr mit feinverteiltem SeCl<sub>4</sub> und einer überstehenden gelben Lösung läßt man in der Waage-rechten bei 22°C stehen. Nach 24 h hat sich die Lösung orangefarben gefärbt, und innerhalb von 6 d sind die ersten roten Kristalle von **4e** gewachsen. Nach 21 d wird die Lösung dekantiert, die zurückbleibenden Kristalle, die geringfügig mit SeCl<sub>4</sub> verunreinigt sein können, werden dreimal mit 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen und anschließend i.Vak. (24 h) getrocknet. Falls die SeCl<sub>4</sub>-Verunreinigung so nicht entfernt werden kann, müssen die Kristalle in einer Argon-Box mechanisch mit Hilfe eines Siebes getrennt werden. Ausb. 0.49 g (65%).

c) *Umsetzung von [Se<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>]<sub>2</sub> mit Chlor:* Die Reaktion wird wie bei **4b** beschrieben durchgeführt. Der einzige Unterschied besteht darin, daß [Se<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>]<sub>2</sub> in SO<sub>2</sub> unlöslich ist. Eingesetzt werden 0.14 g (0.28 mmol) [Se<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>]<sub>2</sub> und 20.8 mg (0.29 mmol) Cl<sub>2</sub>. Nach 24stdg. Reaktion können **4e** und die Ausgangsverbindung IR-spektroskopisch im ungefähren Verhältnis 1:1 nachgewiesen werden. Beide Stoffe ließen sich nicht voneinander trennen. Auch bei einem 1,5fachen Cl<sub>2</sub>-Überschuß kann der Anteil an [Se<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>]<sub>2</sub> im Produkt nicht wesentlich zurückgedrängt werden.

**3,3-Dichlor-1,3λ<sup>4</sup>,4,2,5-thiadiselenadiazol (5):** In einem 50-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil wird eine Lösung von 0.52 g (2.6 mmol) **1** in 15 ml POCl<sub>3</sub> auf 50°C erwärmt. Nach 24 h hat sich die Lösung orangefarben gefärbt, und orangefarbene Kristalle von **5** haben sich gebildet. Nach 7 d wird dekantiert, die Kristalle werden dreimal mit jeweils 10 ml POCl<sub>3</sub> gewaschen und 24 h i.Vak. getrocknet. Falls sich nach 24 h neben **5** ein schwarzer Feststoff bildet, wird die Lösung in ein zweites Carius-Rohr dekantiert und 7 d bei 22°C aufbewahrt; danach haben sich Kristalle von **5** gebildet. An Luft zersetzt sich **5** spontan. Es ist in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, POCl<sub>3</sub> und SOCl<sub>2</sub> unlöslich. Bei 30°C/10<sup>-3</sup> Torr ist **5** ebenso wie **4e** nicht sublimierbar. Ausb. 0.20 g (54%), Schmp. 166°C (Zers.). — IR:  $\tilde{\nu}$  = 1012 cm<sup>-1</sup> (m), 908 (s), 612 (s), 607 (s), 600 (m), 476 (w), 473 (w). — MS (≈100°C): Mit großer Intensität sind die Zersetzungsfragmente SN<sup>+</sup>, Se<sup>+</sup>, SeCl<sup>+</sup> und SeCl<sub>2</sub><sup>+</sup> zu beobachten. Die Bruchstücke SeN<sup>+</sup>, SeSN<sup>+</sup>, SeSN<sub>2</sub><sup>+</sup>, Se<sub>2</sub><sup>+</sup>, Se<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>, Se<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sup>+</sup> und Se<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> treten mit einer Intensität <5% auf.

Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>SSe<sub>2</sub> (288.9) Ber. Cl 24.54 N 9.70 S 11.10  
Gef. Cl 24.9 N 9.9 S 11.2

**1,3,2,4-Thiaselenadiazet-Titantetrachlorid (6):** In der bei ClN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Se beschriebenen Apparatur wird eine Lösung von 0.83 g (4.1 mmol) **1** in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit fl. Stickstoff gekühlt, und 0.77 g (4.1 mmol) TiCl<sub>4</sub> werden zukondensiert. Unter Rühren läßt man das Gemisch langsam auf 22°C erwärmen. Schon in der Kälte bildet sich **6** in

Cyclothiaselenazanium-Kationen  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]_2^{2+}$ ,  $[\text{XSe}_2\text{N}_2\text{S}]^+$ ,  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]^{2+}$ ,  $[\text{S}_3\text{SeN}_5]^+$  sowie  $\text{Cl}_2\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}$  und  $\text{SeSN}_2 \cdot \text{TiCl}_4$

Form eines orangegelben Niederschlags. Nach weiterem 24stdg. Rühren bei 22°C wird das Lösemittel dekantiert und der Feststoff 24 h i. Vak. getrocknet. Als flüchtiges Hauptprodukt wird IR-spektroskopisch  $\text{SO}_2$  nachgewiesen. An Luft erfolgt innerhalb von Sekunden Zersetzung. In  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{ClF}$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{POCl}_3$  und Toluol ist **6** unlöslich; mit  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Aceton und Tetrahydrofuran erfolgt Zersetzung. Ausb. 1.33 g (>95%), Schmp. 250°C (Zers.). – IR:  $\tilde{\nu} = 921 \text{ cm}^{-1}$  (s), 914 (s), 713 (s), 700 (s), 475 (w), 430 (s), 385 (vs). – Ra: 1005  $\text{cm}^{-1}$  (m), 922 (w), 476 (m), 425 (m), 412 (m), 394 (vs), 311 (m), 229 (w), 212 (w), 202 (w), 135 (s). – MS ( $\approx 100^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 220 (10)  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^+]$ , 190 (68)  $[\text{TiCl}_4^+]$ , 174 (6)  $[\text{Se}_2\text{N}^+]$ , 153 (100)  $[\text{TiCl}_3^+]$ , 126 (14)  $[\text{SeSN}^+]$ , 118 (39)  $[\text{TiCl}_2^+]$ , 94 (8)  $[\text{SeN}^+]$ , 92 (24)  $[\text{S}_2\text{N}_2^+]$ , 83 (51)  $[\text{TiCl}^+]$ , 80 (9)  $[\text{Se}^+]$ , 48 (66)  $[\text{Ti}^+]$ , 46 (87)  $[\text{SN}^+]$ , 35 (50)  $[\text{Cl}^+]$ .

Röntgen-Pulveranalyse:  $\frac{2\Theta}{\text{Intensität } I/I_{\text{max}}}$ :  $\frac{14.31}{53.1}$   $\frac{14.53}{83.8}$   $\frac{16.95}{63.6}$

$\frac{24.10}{57.7}$   $\frac{25.49}{76.0}$   $\frac{27.92}{45.2}$   $\frac{29.64}{83.4}$   $\frac{30.80}{100.0}$   $\frac{40.36}{44.4}$  (für  $\text{SeSN}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ )

$\frac{14.69}{60.8}$   $\frac{16.77}{67.7}$   $\frac{17.07}{83.3}$   $\frac{24.21}{58.1}$   $\frac{25.67}{60.9}$   $\frac{28.34}{56.6}$   $\frac{29.84}{100.0}$   $\frac{31.02}{95.8}$  (für  $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ )

$\text{Cl}_4\text{N}_2\text{SSeTi}$  (328.7)

Ber. Cl 43.14 N 8.52 S 9.75 Se 24.02 Ti 14.57

Gef. Cl 42.7 N 8.8 S 9.9 Se 23.80 Ti 13.73

### 1,3,4,2,5-Thiadiselenadiazoldium-bis(hexafluoroarsenat) (7)

a) Umsetzung von **1** mit  $\text{AsF}_5$ : Wie bereits bei  $\text{ClN}_2\text{S}_2\text{Se}$  beschrieben, werden 0.44 g (2.2 mmol) **1** mit fl. Stickstoff gekühlt und 10 ml  $\text{SO}_2$  sowie 1.11 g (6.5 mmol)  $\text{AsF}_5$  in das Reaktionsgefäß kondensiert. Das Gemisch wird 5 h bei 22°C gerührt. Die erhaltene Lösung bewahrt man bei 22°C auf, wobei innerhalb von 72 h sich die Farbe von tiefrot über orange nach gelb ändert. Nach 4 d wird bis auf ca. 1 ml eingengt. Hierbei kristallisiert **7** in farblosen Kristallen aus. Die Lösemittelreste werden dekantiert, der Feststoff wird zweimal mit wenig  $\text{SO}_2$  gewaschen und 24 h i. Vak. getrocknet. Spuren von Verunreinigungen färben **7** gelb bis hellbraun. An Luft zersetzt sich **7** innerhalb von Sekunden. Es ist in  $\text{SO}_2$  gut löslich. Reaktionsverlauf wie Ausbeute ändern sich nicht, falls man ein Verhältnis 1/ $\text{AsF}_5$  1:6 wählt. Ausb. 0.45 g (69%), Schmp. 197°C (Zers.).

b) Umsetzung von **4e** mit  $\text{AgAsF}_6$ : Wie angegeben werden in das eine Carius-Rohr 70.0 mg (0.24 mmol) **4e** und in das andere 140.0 mg (0.47 mmol)  $\text{AgAsF}_6$  gefüllt. Zu dem Silbersalz werden 5 ml  $\text{SO}_2$  kondensiert, und das gelöste  $\text{AgAsF}_6$  wird auf **4e** geschüttet. Es tritt eine spontane Reaktion unter Bildung von  $\text{AgCl}$  und einer gelborangefarbenen Lösung ein. Nach 24stdg. Rühren bei 22°C wird die Lösung dekantiert und das  $\text{SO}_2$  langsam durch Kondensation entfernt. Die zurückbleibenden geringfügig verunreinigten und daher gelb gefärbten Kristalle werden 24 h i. Vak. getrocknet. Ausb. 140 mg (>90%).

c) Umsetzung von **3a** mit  $\text{AsF}_5$ : In einem 30-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil wird eine Suspension von 0.21 g (0.26 mmol) **3a** in 10 ml  $\text{SO}_2$  auf  $-196^\circ\text{C}$  gekühlt, und 130.0 mg (0.77 mmol)  $\text{AsF}_5$  werden zukondensiert. Nach 24stdg. Rühren bei 22°C erhält man eine gelbe Lösung. Nach Entfernen des  $\text{SO}_2$  und 24stdg. Trocknen i. Vak. wird **7** in hellgelben Kristallen isoliert. Ausb. 290 mg (>90%). –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{SO}_2$ ):  $\delta = -51.2$  (s, br). –  $^{77}\text{Se}$ -NMR ( $\text{SO}_2$ ):  $\delta = 2435$  (s). – IR:  $\tilde{\nu} = 974 \text{ cm}^{-1}$  (m), 700 (vs, br), 621 (m), 581 (m), 560 (m), 500 (m), 388 (vs), 338 (m), 312 (w), 278 (w), 217 (m). – Ra: 680  $\text{cm}^{-1}$  (vs), 668 (s), 623 (m), 560 (m), 498 (s), 368 (m), 328 (m), 312 (s), 264 (vs). – MS ( $\approx 100^\circ\text{C}$ ): Zu beobachten sind folgende

Zersetzungsfragmente:  $\text{SN}^+$ ,  $\text{SeN}^+$ ,  $\text{As}^+$ ,  $\text{AsF}^+$ ,  $\text{AsF}_2^+$ ,  $\text{AsF}_3^+$  und  $\text{AsF}_4^+$ .

$\text{As}_2\text{F}_{12}\text{N}_2\text{SSe}_2$  (595.8)

Ber. F 38.27 N 4.70 S 5.38 Se 26.50

Gef. F 39.7 N 5.1 S 5.3 Se 25.74

$3\lambda^4, 5\lambda^4, 7\lambda^4$ -Trithia-1 $\lambda^4$ -selena-2,4,6,8-tetraaza-9-azoniabicyclo[3.3.1]nona-1(9),2,3,5(9),6,7-hexaen-hexafluoroarsenat (**8**): In die bei  $\text{ClN}_2\text{S}_2\text{Se}$  beschriebene Apparatur werden 1.00 g (3.04 mmol) **6** gefüllt und 30 ml  $\text{SO}_2$  sowie 0.52 g (3.06 mmol)  $\text{AsF}_5$  zukondensiert. Das Gemisch wird 24 h bei 22°C gerührt, wobei man nach 1–2 h eine klare, gelborangefarbene Lösung erhält. Nach 24 h engt man vorsichtig bis auf ca. 2 ml ein; hierbei bilden sich hellgelb gefärbte Kristalle von **8**. Die Lösemittelreste werden dekantiert, das Produkt wird dreimal mit ca. 3 ml  $\text{SO}_2$  gewaschen und 24 h i. Vak. getrocknet. In  $\text{SO}_2$  ist **8** schlecht löslich, an Luft erfolgt Zersetzung. Ausb. 0.25 g (66%), Schmp. 161–163°C (Zers.). –  $^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{SO}_2$ ):  $\delta = -58.4$  [q,  $^1J(^{75}\text{As}, ^{19}\text{F}) = 942 \text{ Hz}$ ]. – IR:  $\tilde{\nu} = 1087 \text{ cm}^{-1}$  (s), 1058 (s), 1002 (s), 993 (m), 827 (w), 698 (vs), 636 (m), 607 (m), 574 (w), 549 (m), 528 (m), 458 (m). – MS ( $\approx 120^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 220 (18)  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^+]$ , 184 (29)  $[\text{S}_4\text{N}_4^+]$ , 172 (16)  $[\text{SeS}_2\text{N}_2^+]$ , 160 (7)  $[\text{Se}_2^+]$ , 151 (76)  $[\text{AsF}_4^+]$ , 138 (76)  $[\text{S}_3\text{N}_3^+]$ , 132 (38)  $[\text{AsF}_3^+]$ , 126 (38)  $[\text{SeSN}^+]$ , 113 (41)  $[\text{AsF}_2^+]$ , 94/92 (73)  $[\text{SeN}^+]$ ,  $\text{AsF}^+$ ,  $\text{S}_2\text{N}_2^+$ , 78 (49)  $[\text{S}_2\text{N}^+]$ , 75 (10)  $[\text{As}^+]$ , 46 (100)  $[\text{SN}^+]$ .

$\text{AsF}_6\text{N}_5\text{S}_3\text{Se}$  (434.1)

Ber. As 17.26 F 26.26 N 16.13 S 22.16 Se 18.19

Gef. As 16.5 F 24.7 N 16.4 S 21.3 Se 16.8

### CAS-Registry-Nummern

1: 112612-12-1 / **2a**: 128644-33-7 / **2b**: 128644-34-8 / **3a**: 79135-72-1 / **3b**: 79135-73-2 / **3c**: 118804-13-2 / **3d**: 134781-37-6 / **4a**: 118739-23-4 / **4b**: 118739-25-6 / **4c**: 118804-74-3 / **4d**: 118804-75-4 / **4e**: 134781-38-7 / **5**: 128644-35-9 / **6**: 134815-45-5 / **7**: 118739-27-8 / **8**: 134781-36-5 /  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ : 10025-68-0 /  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$ : 7522-26-1 /  $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$ : 4039-32-1 /  $\text{ClN}_2\text{S}_2\text{Se}$ : 126094-85-7 /  $\text{SCL}_2$ : 10545-99-0 /  $\text{SeCl}_4$ : 10026-03-6 /  $\text{AsF}_5$ : 7784-36-3 /  $\text{SbF}_5$ : 7783-70-2 /  $\text{NbF}_5$ : 7783-68-8 /  $\text{BF}_3$ : 7637-07-2 /  $\text{SbCl}_5$ : 7647-18-9 /  $\text{PCl}_5$ : 10026-13-8 /  $\text{POCl}_3$ : 10025-87-3 /  $\text{TiCl}_4$ : 7550-45-0 /  $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^+\text{Cl}^-]_2$ : 126651-37-4 /  $\text{AgAsF}_6$ : 12005-82-2

<sup>1)</sup> R. W. H. Small, A. J. Banister, Z. V. Hauptmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1377.

<sup>2)</sup> G. Wolmershäuser, C. R. Brulet, G. B. Street, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 3586.

<sup>3)</sup> R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 4053.

<sup>4)</sup> J. Adel, A. El-Kholi, W. Willing, V. Müller, K. Dehnicke, *Chimia* **42** (1988) 70.

<sup>5)</sup> J. Adel, K. Dehnicke, *Chimia* **42** (1988) 413.

<sup>6)</sup> P. F. Kelly, A. M. Z. Slavin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 408.

<sup>7)</sup> P. F. Kelly, I. P. Parkin, A. M. Z. Slavin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1052; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1047.

<sup>8)</sup> E. G. Awere, J. Passmore, P. S. White, T. Klapötke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1415.

<sup>9)</sup> A. Ablett, T. Chivers, J. F. Fait, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1596.

<sup>10)</sup> R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 1251.

<sup>11)</sup> H. W. Roesky, J. Anhaus, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 75.

<sup>12)</sup> M. Becke-Goering, G. Magin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **340** (1965) 126.

<sup>13)</sup> A. Haas, J. Kasprowski, *Chimia* **41** (1987) 340.

<sup>14)</sup> R. Steudel, J. Steidel, N. Rautenberg, *Z. Naturforsch., Teil B*, **35** (1980) 792.

<sup>15)</sup> G. Schubert, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **574** (1989) 165.

<sup>16)</sup> G. Schubert, G. Kiel, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **575** (1989) 129.

- <sup>17)</sup> J. Adel, C. Ergezinger, R. Figge, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 639.
- <sup>18)</sup> R. J. Gillespie, P. R. Ireland, J. E. Vekris, *Can. J. Chem.* **53** (1975) 3147.
- <sup>19)</sup> A. Awere, J. Passmore, K. F. Preston, L. H. Sutcliffe, *Can. J. Chem.* **66** (1988) 1776.
- <sup>20)</sup> D. K. Padma, R. Mews, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1989) 699.
- <sup>21)</sup> W. A. Shanthe Nandana, J. Passmore, P. S. White, Chi-Ming Wong, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3320.
- <sup>22)</sup> A. Zalkin, T. E. Hopkins, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1767.
- <sup>23)</sup> W. Wucherpfennig, G. Kresze, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1671.
- <sup>24)</sup> R. L. Patton, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 1389.
- <sup>25)</sup> K. Tanaka, T. Yamabe, A. Noda, K. Fukui, H. Kato, *J. Phys. Chem.* **82** (1978) 1453.
- <sup>26)</sup> T. Chivers, A. W. Cordes, R. T. Oakley, P. N. Swepton, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2376.
- <sup>27)</sup> T. Chivers, W. G. Laidlaw, R. T. Oakley, M. Trsic, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5773.
- <sup>28)</sup> U. Thewalt, M. Burger, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 293.
- <sup>29)</sup> J. Eicher, P. Klingelhöfer, V. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514** (1984) 79.
- <sup>30)</sup> J. Passmore, M. J. Schriver, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2749.
- <sup>31)</sup> A. J. Banister, H. G. Clarke, I. Rayment, H. M. U. Shearer, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10** (1974) 647.
- <sup>32)</sup> H. Vincent, Y. Monteil, M. B. Berthet, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **471** (1980) 233.
- <sup>33)</sup> W. Isenberg, R. Mews, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1388.
- <sup>34)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55399, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[72/91]