

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^{a*}, Jörg Kasproski^a, Klaus Angermund^b, Peter Betz^b, Carl Krüger^b, Yi-Hung Tsay^b und Stefan Werner^b

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum^a,
Postfach 102148, W-4630 Bochum

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung^b,
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 Se_2Cl_2 and $(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}$, reacts with Lewis acids such as MF_5 ($\text{M} = \text{As}$, Sb , Nb) and BF_3 to form bis(1,3,4,2,5-thiadiselenadiazolium) cations (**3**) with counter anions AsF_6^- (**3a**), SbF_6^- (**3b**), NbF_6^- (**3c**), BF_4^- (**3d**). Treatment of Se_2Cl_2 with $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ leads to $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NSe}_x\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ($x = 1, 2$; **2a**, **2b**). From **2a** and SeCl_4 explosive Se_4N_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 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 SbCl_5 and PCl_5 or 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 POCl_3 , and a four-membered ring $\text{SeSN}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ (**6**) from **1** and TiCl_4 . When **3a** or **1** is treated with a two- or threefold excess of AsF_5 the stable dication $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]^{2+}$ (**7**) is formed. It arises also from **4e** and AgAsF_6 . Attempts to replace TiCl_4 in **6** by 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 SeX_4 ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) postuliert worden². Die Darstellung der Salze $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^+\text{MF}_6^-]_2$ ($\text{M} = \text{As}$ oder Sb) ist 1981 durch Reaktion von S_4N_4 mit Selen-Kationen gelungen. Die Strukturen dieser beiden Verbindungen sind durch Einkristallstrukturanalysen bestätigt worden³. Seit 1988 werden vermehrt auch Reaktionen von Se_4N_4 beschrieben⁴⁻⁷. Durch Umsetzung von Se_4N_4 mit Se_4^{2+} (AsF_6^-)₂ oder AsF_5 gelingt die Darstellung des ersten binären Selen-Stickstoff-Kations, $\text{Se}_6\text{N}_4^{2+}$ ⁸. Durch Oxidation dieser Spezies mittels AsF_5 kann auch das unerwartet stabile Dikation $\text{Se}_3\text{N}_2^{2+}$ erhalten werden⁸. Auch halogenierte Ringsysteme der Form ClSeNSNS^+ sind kürzlich beschrieben worden^{9,10}. Für die Verbindung der Zusammensetzung $\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Se}$ ¹⁰ wird neben der ionischen Spezies $\text{Cl}^-[\text{ClSeNSNS}]^+$ auch die kovalente Form Cl_2SeNSNS 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 TiCl_4 und SbCl_5 zum S_2N_2 -Ring¹¹ bzw. S_4N_4 -Käfig¹². Es erschien uns daher fol-

gerichtig, das analog aufgebaute Bis(sulfinylamino)selan (**1**) zu synthetisieren¹³ und dessen Verhalten gegenüber Lewis-säuren zu untersuchen. In sehr guter Ausbeute entsteht **1** aus Se_2Cl_2 und Me_3SiNSO gemäß (1). Sämtliche Eigenschaften von **1** sind mit denen von $\text{S}(\text{NSO})_2$ ¹⁴ 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

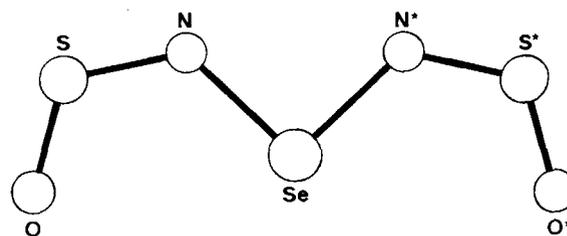
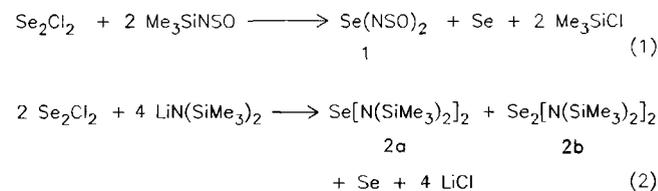


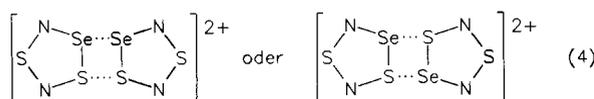
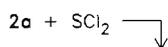
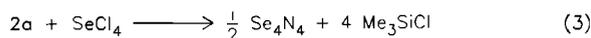
Abb. 1. Molekülstruktur von **1**; Abstände [Å] und Winkel [°]: Se–N 1.827(5), S–O 1.436(6), S–N 1.516(6); N*–Se–N 92.0(2), N–S–O 117.9(3), S–N–Se 123.2(3)

Se—S—N- oder Se—N-Heterocyclen dar. Bei der Umsetzung von Se_2Cl_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 SeCl_4 oder SCl_2

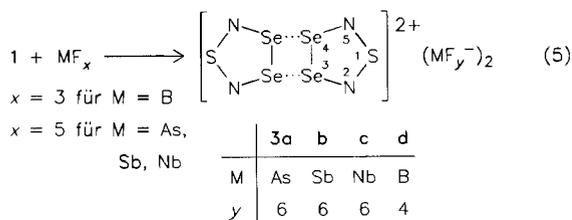
Die Reaktion von **2a** mit SeCl_4 führt nicht zu dem erwarteten $[\text{Se}_3\text{N}_2]_2^{2+}$, sondern gemäß (3) unter Me_3SiCl -Abspaltung zum hochexplosiven Se_4N_4 , das IR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte¹⁷.

Bei der Umsetzung von **2a** mit 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 MF_5 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Nb}$) und BF_3

Reaktionen von **1** mit AsF_5 bzw. SbF_5 im Verhältnis 1:1 führen zu den erstmals von Gillespie et al.³ 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.³ 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 SO_2 -Lösung dagegen ist das Radikal kation $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^{+\cdot}$ nachweisbar.



Auch andere Arbeitsgruppen konnten beweisen, daß in Analogie zu $\text{S}_3\text{N}_2^{+\cdot}$ ¹⁸ in $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^{+\cdot}$ ¹⁹ ein delokalisiertes π -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 NbF_5 bzw. 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°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 XSNSNS^+ führen²⁰, sollte durch Reaktionen von **3a, b** und **c** in SO_2 die Synthese der bislang unbekanntem Halogenocyclothiadi(selenazenium)-Kationen möglich sein.

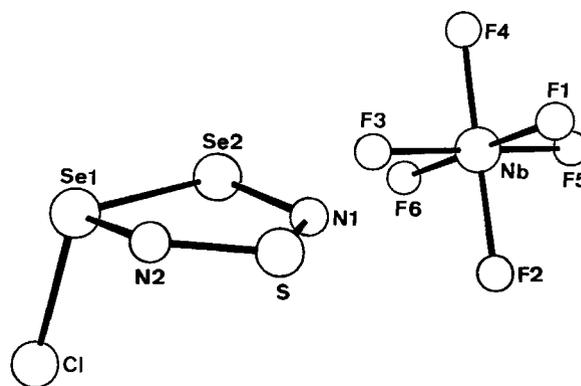
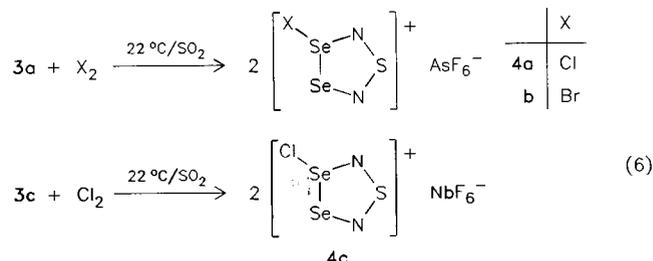


Abb. 2. Molekülstruktur von **4c**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Se1–Se2 2.377(2), Se1–N2 1.760(9), Se1–Cl 2.211(3), Se2–N1 1.77(1), S–N1 1.53(1), S–N2 1.594(9), Cl–Se1–N2 102.6(3), Cl–Se1–Se2 101.9(1), N2–Se1–Se2 94.1(3), N1–Se2–Se1 92.4(3), N2–S–N1 111.9(5), S–N1–Se2 121.7(6), S–N2–Se1 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 SO_2 gelöst zeigen sie ein für die Substanzklasse XSeNSNSe^+ charakteristisches ^{77}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 SnCl_4 .

Reaktionen von **1** mit SbCl_5

Anders als die Umsetzungen von $\text{S}(\text{NSO}_2)_2$ mit SbCl_5 , die zu $\text{S}_4\text{N}_4 \cdot \text{SbCl}_5$ ¹²⁾ führen, reagiert **1** mit SbCl_5 im Verhältnis 3:2 unter 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}Se -NMR-Untersuchungen sowie durch eine Kristallstrukturanalyse (Abb. 3) bestätigt werden.

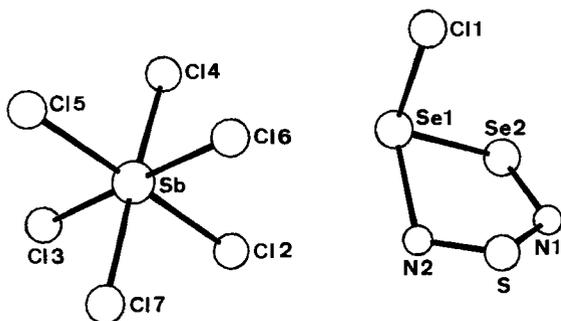
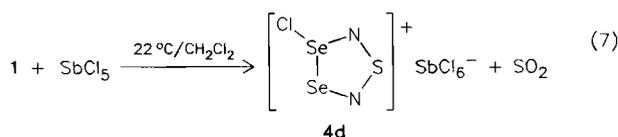


Abb. 3. Molekülstruktur von **4d**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Se1–Se2 2.359(2), Se1–N2 2.02(2), Se1–Cl1 2.188(3), Se2–N1 1.80(2), S–N1 1.49(2), S–N2 1.46(2), Cl1–Se1–N2 115.1(5), Cl1–Se1–Se2 106.1(1), N2–Se1–Se2 81.1(4), N1–Se2–Se1 93.6(5), N2–S–N1 107.6(9), S–N1–Se2 120(1), S–N2–Se1 113.4(9)

Umsetzungen von **1** mit PCl_5 , SeCl_4 und POCl_3

Sowohl bei der Reaktion von **1** mit PCl_5 als auch mit 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 $[\text{ClS}_3\text{N}_2]^+ \text{Cl}^-$ ²²⁾ 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 CHCl_3 , CH_2Cl_2 , SO_2 und 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.

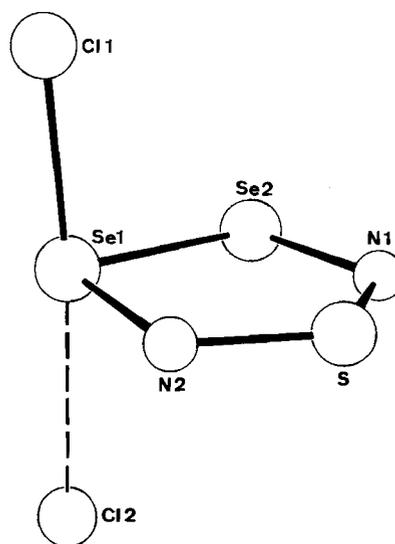
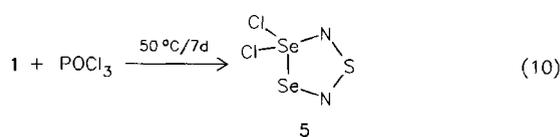
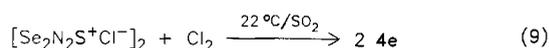
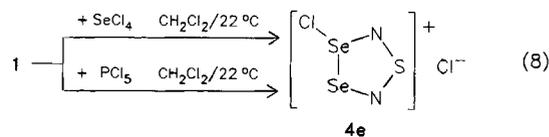


Abb. 4. Molekülstruktur von **4e**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Se1–Se2 2.415(1), Se1–N2 1.813(3), Se1–Cl1 2.265(1), Se1–Cl2 2.825(1), Se2–N1 1.820(2), S–N1 1.545(3), S–N2 1.578(3); Cl2–Se1–Cl1 174.3(1), Cl2–Se1–N2 87.6(1), Cl1–Se1–Se2 98.8(1), N2–Se1–Se2 94.9(1), N1–Se2–Se1 91.7(1), N2–S–N1 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 $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^+ \text{Cl}^-]_2$ ²⁾ mit Cl_2 in 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 Cl_2 im Molverhältnis 1:1 in SO_2 als Hauptprodukt nachweisen, aber selbst bei Verwendung eines 20proz. 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 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 POCl_3 gemäß (10) beobachtet werden, die bei ca. 50°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-1,3 λ^4 ,4,2,5-thiadiselenadiazol (**5**) zu bezeichnen (Abb. 5).

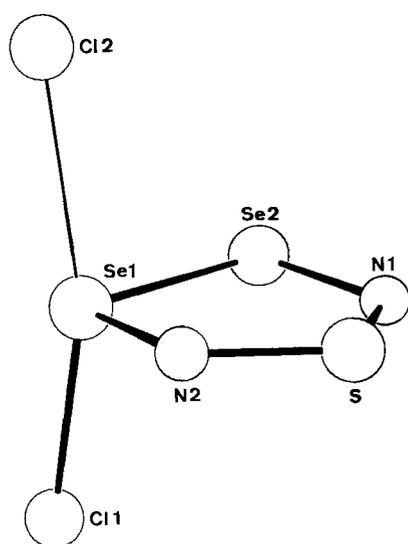


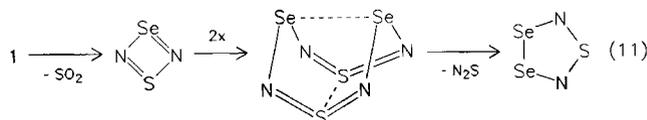
Abb. 5. Molekülstruktur von **5**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Se1–Se2 2.384(2), Se1–N2 1.771(9), Se1–Cl1 2.351(3), Se1–Cl2 2.644(3), Se2–N1 1.78(1), S–N1 1.54(1), S–N2 1.584(9); Cl2–Se1–Cl1 164.9(1), Cl2–Se1–Se2 92.5(1), Cl1–Se1–N2 95.6(3), N2–Se1–Se2 94.4(3), N1–Se2–Se1 93.0(3), N2–S–N1 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.¹⁰ anhand des Ringsystems Cl_2SeNSNS 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

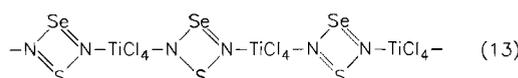
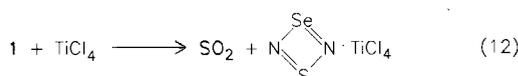
Alle bislang beschriebenen Reaktionen von **1** mit Lewisäuren führen zu dem Fünfring $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}$. Seine Bildung verläuft vermutlich über die in (11) angegebenen Zwischenstufen.



Die im ersten Reaktionsschritt IR-spektroskopisch nachgewiesene SO_2 -Abspaltung verläuft vermutlich intramolekular unter Ausbildung eines 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 S_2N_2 in S_4N_4 ^{23,24}. 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 N_2S -Fragments in Erscheinung treten. Dieser Reaktionsweg findet vermutlich auch bei anderen Reaktionen von Chalkogen-Stickstoff-Verbindungen statt^{25–27}. So führen die Umsetzungen von S_4N_4 mit FeCl_3 ²⁸ bzw. Se_4N_4 mit AsF_5 ⁸ unter Verlust von N_2S zu den dimeren Kationen $[\text{S}_3\text{N}_2]_2^+$ bzw. $[\text{Se}_3\text{N}_2]_2^+$.

Umsetzung von **1** mit TiCl_4

Eine Stütze für den in (11) postulierten Reaktionsweg ist die Reaktion von **1** mit TiCl_4 . Unter 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-Titanatetrachlorid (**6**) entstanden ist.



6 besitzt die gleiche orangefarbene Farbe und eine ähnliche thermische Stabilität wie $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ ¹¹ (Schmp. 250°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 cm^{-1} vergleichbar. Massenspektroskopisch sind für **6** bei ca. 150°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 $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ ²⁹, 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 Br)²⁾ publizierten IR-Spektren überein. Die großen Unterschiede zu den IR-Spektren von **3a** und **3b**³⁾ lassen nur den Schluß zu, daß beide Verbindungen bisher nicht analysenrein vorlagen.

Die IR-Spektren von **4a–e** zeigen – abgesehen von $\nu_{\text{Se–Cl}} = 340$ und $\nu_{\text{Se–Br}} = 277 \text{ cm}^{-1}$ die erwartete Ähnlichkeit zu den Spektren von **3a–d**. Eine signifikante Unterscheidungsmöglichkeit bietet jedoch der Energieunterschied zwischen ν_{as} und ν_{s} der $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Gruppierung; für **4a–e** sind die durchschnittlichen Werte für ν_{as} ($\text{N}=\text{S}=\text{N}$) 1020 ± 5 und ν_{s} ($\text{N}=\text{S}=\text{N}$) $922 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$, für **3a–d** 996 ± 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 ν_{as} und ν_{s} der Schwefeldiiminogruppe bei 964 und 944 ³¹⁾ und für $[\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}^+]\text{Cl}^-$ bei 1015 und 940 cm^{-1} ³²⁾ zu finden.

Aufgrund der hier ermittelten spektroskopischen Ergebnisse für **3a, b** und **4a, b** muß für **5** die Ringstruktur Cl–SeNSNSe postuliert werden. Das IR-Spektrum des Produkts der Umsetzung von **2a** mit 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 cm^{-1}) und $\nu(\text{Se–N})$ ($\approx 600 \text{ cm}^{-1}$) eine weitere intensive Bande bei 708 cm^{-1} auf, die im Bereich von S–N -Strettschwingungen 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 $\text{S}_4\text{N}_5^+\text{AsF}_6^-$ beschriebenen³³⁾ und erlaubt daher, einen dem S_4N_5^+ analogen Bicyclus **8a** bzw. **8b** zu postulieren. Da außerdem in dem Bereich, in welchem erwartungsgemäß Schwingungen einer N–Se–N -Gruppierung mit Doppelbindungsanteilen auftreten (um 800 cm^{-1} ¹⁷⁾), 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, ⁷⁷Se-NMR-Messungen durchzuführen. Sie bestätigen, daß in **4a–d** zwei nicht äquivalente Selenatome vorliegen. Die gefundenen δ -Werte liegen um 1570 bzw. 1590 . Auch für das analoge Ringsystem Cl_2SeNSNS ¹⁰⁾ 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 ⁷⁷Se-NMR-Spektroskopie dar. Auch Passmore et al.⁸⁾ 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-Heterocyclusen 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 (SN^+ , SeN^+ , Se^+ , SeSN^+ , Se_2^+ und Se_2N^+). 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 Br) erstmals das Radikalkation $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^{+\cdot}$ nachgewiesen²⁾. 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 nm). – ESR: Bruker ESP 300. – MS: Varian MAT-CH 5 bzw. Varian MAT-CH 7, 70 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 K in 5-K -Abständen. – NMR: Bruker WM 250 PFT. Externe Standards ¹⁹F: CFCl_3 ; ¹H: $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$; ⁷⁷Se: $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$; ³¹P: H_3PO_4 . Negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung.

Die Darstellung der Ausgangsverbindungen $\text{S}_2\text{N}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ ¹¹⁾ und $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^+\text{Cl}^-]_2$ ²⁾ 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 [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_{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

Kristallstrukturanalyse³⁴⁾ von **1** bei 20°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 $[\pm h \pm k \pm l]$, 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 e Å^{-3} um Se.

Tab. 3. Atomkoordinaten und thermische Parameter [\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_{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

Kristallstrukturanalyse³⁴⁾ 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, $\beta = 108.49(1)^\circ$, $V = 1005.1$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 3.04$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 88.3$ cm⁻¹, $\lambda = 0.71069$ Å, Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode $\omega - 2\theta$, $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} 0.70$ Å⁻¹, 3090 gemessene Reflexe $[h+k+l]$, gemittelt zu 2894^{max}, 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⁻³.

Tab. 4. Atomkoordinaten und thermische Parameter [\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_{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 ^{a)}	0.822(2)	0.479(1)	0.191(1)	0.067
N2 ^{a)}	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

^{a)} Lokalisierung der fehlgeordneten N-Atome war nicht möglich.

Kristallstrukturanalyse³⁴⁾ 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, $\beta = 96.78(1)^\circ$, $V = 1369.1$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.85$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 87.8$ cm⁻¹, $\lambda = 0.71069$ Å, Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode $\omega - 2\theta$, $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} 0.65$ Å⁻¹, 3351 gemessene Reflexe $[h+k+l]$, gemittelt zu 3097^{max}, 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⁻³. Fehlordnung im Heterocyclus (80:20).

Tab. 5. Atomkoordinaten und thermische Parameter [\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_{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

Kristallstrukturanalyse³⁴⁾ 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, $V = 1239.9$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 3.09$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 128.8$ cm⁻¹, $\lambda = 0.71069$ Å, Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode $\omega - 2\theta$, $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} 0.65$ Å⁻¹, 5819 gemessene Reflexe $[h+k+l]$, gemittelt zu 1408^{max}, 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⁻³.

Tab. 6. Atomkoordinaten und thermische Parameter [\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_{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

Kristallstrukturanalyse³⁴⁾ 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, $V = 1260.6$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 3.04$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 126.7$ cm⁻¹, $\lambda = 0.71069$ Å, Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode $\omega - 2\theta$, $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} 0.65$ Å⁻¹, 3389 gemessene Reflexe $[h+k+l]$, gemittelt zu 1436, 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⁻³ um Se-Atome.

Bis(sulfinylamino)selen (1): Zu einer Lösung von 1.78 g (7.8 mmol) Se_2Cl_2 in 20–30 ml CH_2Cl_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 CH_2Cl_2 und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wird der Rückstand bei 22°C/10⁻³ Torr sublimiert. **1** wird in gelben Kristallen isoliert, welche sich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 oder Aceton gut, in Benzol, Toluol oder SO_2 mäßig und in CCl_4 oder CFCl_3 schlecht lösen. An Luft erfolgt spontane Zersetzung. Ausb. 1.10 g (69%), Schmp. 122–123°C. – ⁷⁷Se-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CHCl}_3$ 1:1): $\delta = 1394$ (s). – IR: $\tilde{\nu} = 1189$ cm⁻¹ (vs), 1033 (m), 626 (s), 463 (m). – MS: m/z (%) = 204 (18) [M^+], 158 (4) [O_2SNSe^+ , S_2NSe^+], 142 (20) [OSNSe^+], 126 (4) [SNSe^+], 94 (68) [SeN^+], 80 (18) [Se^+], 48 (42) [SO^+], 46 (100) [SN^+], 32 (17) [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 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) Se_2Cl_2 tropfen. Die anfänglich okkerfarbene Suspension färbt sich gegen Ende der Se_2Cl_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/10⁻³ Torr **2a** isoliert wird. Zur weiteren Reinigung wird **2a** einmal aus CH_3OH umkristallisiert. Es fällt in farblosen Kristallen aus. An Luft zersetzt es sich langsam; in Benzol, Diethylether, CCl_4 und CH_2Cl_2 ist es gut löslich in CH_3OH nur mäßig. Das nach der Sublimation verbleibende Öl wird in ein 30-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil übergeführt. Im dynamischen Vakuum (10⁻³–10⁻⁴ 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, CCl_4 sowie Diethylether gut löslich.

2a: Ausb. 1.90 g (15%), Schmp. 68–69°C. – ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.33$ (s, 36H, CH_3). – ⁷⁷Se-NMR (C_6D_6): $\delta = 1130$ (s). – IR: $\tilde{\nu} = 2955$ cm⁻¹ (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) [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) [CH_5Si^+].

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{SeSi}_4$ (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. – ¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 0.28$ (s, 36H, CH_3). – ⁷⁷Se-NMR (C_6D_6): $\delta = 1029$ (s). – IR: $\tilde{\nu} = 2954$ cm⁻¹ (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) [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) [CH_5Si^+].

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Se}_2\text{Si}_4$ (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 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 CH_2Cl_2 auf –196°C abgekühlt. Dann werden 0.23 g (2.2 mmol) 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 CH_2Cl_2 . Der Rückstand wird 24 h i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.19 g (86%), Schmp. 181–184°C (Zers.). – IR: $\tilde{\nu} = 969$ cm⁻¹ (m), 938 (s), 708 (s), 621 (m), 606 (s). – MS: m/z (%) = 184 (28) [S_4N_4^+], 172 (4) [SeS_2N_2^+], 158 (4) [SeS_2N^+], 138 (73) [S_3N_3^+], 126 (13) [SeSN^+], 110 (9) [S_3N^+], 92 (68) [S_2N_2^+], 78 (45) [S_2N^+], 46 (100) [SN^+], 36 (82) [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 Se_4N_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 SeCl_4 gefüllt. Der mit **2a** gefüllte Schenkel der Apparatur wird mit Stickstoff gekühlt, evakuiert, und 20 ml CH_2Cl_2 werden zu **2a** kondensiert. Bei 22°C wird die klare Lösung von **2a** auf das 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 CH_2Cl_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 Se_4N_4 gemessene IR-Spektrum zeigte die

Tab. 7. Atomkoordinaten und thermische Parameter [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_{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

Kristallstrukturanalyse³⁴⁾ 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, $\beta = 95.27(1)^\circ$, $V = 1003.4$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{per}} = 2.87$ g·cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 76.4$ cm⁻¹, $\lambda = 0.71069$ Å, Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode $\omega - 2\theta$, $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.65$ Å⁻¹, 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⁻³, 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 Literatur¹⁷⁾ 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 SO_2 mit fl. Stickstoff abgekühlt, dann werden 0.97 g (5.7 mmol) AsF_5 dazukondensiert. Während sich das Gemisch unter Rühren auf 22°C erwärmt, verändert sich dessen Farbe nach tiefrot. Diese Lösung wird weitere 2 h bei 22°C gerührt und dann 5 d bei 22°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 SO_2 gewaschen und 24 h i. Vak. getrocknet. Das an Luft sich spontan zersetzende **3a** ist in CH_2Cl_2 unlöslich, in SO_2 wenig löslich, und in POCl_3 erfolgt Zersetzung. Ausb. 0.46 g (40%), Schmp. $268-271^\circ\text{C}$ (Zers., ab 230°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) $[\text{AsF}^+]$, 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 SO_2 werden bei -196°C 0.33 g (1.5 mmol) SbF_5 kondensiert. Während des Erwärmens des Gemisches auf 22°C unter Rühren färbt sich die Lösung tiefrot. Nach weiterem 2stdg. Rühren bei 22°C läßt man das Substanzgemisch 5 d bei 22°C stehen. Hierbei bilden sich sowohl ein hellgelbes Pulver (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 SO_2 wird **3b** von SbF_3 getrennt und 24 h i. Vak. getrocknet. **3b** zersetzt sich spontan an Luft, es ist in SO_2/ClF unlöslich und in SO_2 wenig löslich. In POCl_3 erfolgt vollständige Zersetzung. Ausb. 0.13 g (38%), Schmp. 230°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 Sb^+ , SbF^+ , SbF_2^+ , SbF_3^+ und 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 SO_2 vorgelegt. In den anderen Schenkeln werden 0.76 g (4.0 mmol) NbF_5 gefüllt. Bei 22°C wird die Lösung auf das NbF_5 geschüttet. Hierbei wird eine spontane intensive Rotfärbung der Lösung beobachtet. Das Gemisch wird 3 h bei 22°C gerührt. Die Bildung eines braunen Pulvers setzt ca. 30 min nach Abschalten des Rührers ein. Nach 24 h bei 22°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 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 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 NbF^+ , NbF_2^+ , NbF_3^+ und 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 SO_2 vorgelegt. Nach Kühlen mit fl. Stickstoff werden hierzu 0.17 g (2.5 mmol) BF_3 kondensiert. Man läßt auf 22°C erwärmen und noch 1 h weiterrühren. Die erhaltene orangefarbene, klare Lösung läßt man 7 d bei 22°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 SO_2 gewaschen und 24 h i. Vak. getrocknet. An Luft zersetzt sich **3d** spontan. In SO_2 ist es schlecht löslich. Ausb. 0.31 g (81%), Schmp. 232°C (Zers., ab 175°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 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 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 CH_2Cl_2 vorgelegt. Das Carius-Rohr wird auf -196°C gekühlt, evakuiert, und 0.64 g (2.5 mmol) SnCl_4 werden einkondensiert. Das Gemisch wird 7 d bei 22°C gerührt. Trennt man das Lösemittel und SnCl_4 durch Kondensation ab, so kann **1** quantitativ zurückgewonnen werden. Auch bei Abwesenheit von CH_2Cl_2 ist zwischen **1** und 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 SO_2 vorgelegt. Nach Kühlen auf -196°C werden 9.0 mg (0.13 mmol) Cl_2 bzw. 52.2 mg (0.33 mmol) Br_2 in das Carius-Rohr kondensiert. Unter Rühren läßt man die Reaktionsmischung auf 22°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 SO_2 umkristallisiert werden. An Luft erfolgt spontane Zersetzung.

4a: Ausb. 0.10 g ($>90\%$), Schmp. 168°C (Zers.). — ^{77}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 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 M^+ -Peak nicht zu beobachten. Neben den Anionenbruchstücken As^+ , AsF^+ , AsF_2^+ , AsF_3^+ und AsF_4^+ sind folgende Fragmente zu erkennen: SN^+ , Se^+ , SeCl^+ , SeCl_2^+ , Se_2^+ , Se_2Cl^+ und Se_2Cl_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}Se -NMR ($\text{CDCl}_3/\text{SO}_2$ 1:1): $\delta = -55.6$ (s, br). — ^{77}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) I_2 in 5 ml 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) Cl₂ umgesetzt. Das gebildete **4c** ist im Hinblick auf Farbe, Löslichkeit in SO₂ und Verhalten an Luft von **4a, b** nicht zu unterscheiden. Ausb. 0.10 g (>90%), Schmp. 156–158°C (Zers.). — ⁷⁷Se-NMR (CDCl₃/SO₂ 1:1): δ = 1575 (s), 1583 (s). — IR: $\tilde{\nu}$ = 1019 cm⁻¹ (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⁻¹ (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⁺, NbF₂⁺, NbF₃⁺ und NbF₄⁺ zeigt **4c** ein zu **4a** analoges Spektrum.

ClF₆N₂NbSSe₂ (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 CH₂Cl₂ (100 ml Carius-Rohr mit Young-Ventil) werden 2.57 g (8.6 mmol) SbCl₅ 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 CH₂Cl₂ gewaschen und 24 h i.Vak. getrocknet. An Luft zersetzt sich **4d** innerhalb weniger Sekunden. Ein Sublimationsversuch bei 100°C/10⁻³ Torr scheiterte. Als flüchtiges Hauptprodukt der Umsetzung kann SO₂ IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Führt man die Reaktion mit einem 1/SbCl₅-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, ⁷⁷Se-NMR-spektroskopisch verfolgte Umsetzung von 160.0 mg (0.79 mmol) **1** mit 150.0 mg (0.50 mmol) SbCl₅ in einem Gemisch aus 1.5 ml CH₂Cl₂ und 1.5 ml CDCl₃ 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 CCl₄, CFCl₃, CHCl₃ ist **4d** unlöslich, in CH₂Cl₂ geringfügig, in SO₂ mäßig (100 mg in ca. 10 ml SO₂) und in POCl₃ gut löslich. Zersetzung tritt mit CH₃CN, (C₂H₅)₂O, (CH₃)₂CO und Toluol ein. Ausb. 2.10 g (54%), Schmp. 128–138°C (Zers.). — ⁷⁷Se-NMR (CDCl₃/POCl₃ 1:1): δ = 1571 (s), 1594 (s); (SO₂): δ = 1582 (s), 1592 (s). — IR: $\tilde{\nu}$ = 1016 cm⁻¹ (m), 929 (s), 635 (m), 619 (s), 490 (w), 338 (vs, br), 292 (s), 278 (m), 225 (m). — Ra: 1015 cm⁻¹ (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⁺, SbCl₂⁺ und SbCl₃⁺ zu beobachten. Erst bei ca. 150°C sind folgende zusätzliche Bruchstücke zu erkennen: Cl⁺, SN⁺, CIN⁺, SeCl⁺, Sb⁺ und SeCl₂⁺. — Magnetische Messung: Die magnetische Suszeptibilität ist im Temperaturbereich von 98–293 K konstant.

Cl₇N₂SSbSe₂ (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 PCl₅:* Zu einer Suspension von 0.53 g (2.6 mmol) PCl₅ in 3–5 ml CH₂Cl₂ (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 CH₂Cl₂. Nach 7 d wird die Lösung dekantiert, die Kristalle werden dreimal mit jeweils 10 ml CH₂Cl₂ gewaschen und 24 h i.Vak. getrocknet. An Luft zersetzte sich **4e** spontan und ist in CH₂Cl₂, CHCl₃, SOCl₂, POCl₃, SO₂ und SO₂ClF unlöslich. Ausb. 0.10 g (27%), Schmp. 178–180°C (Zers.). — IR: $\tilde{\nu}$ = 1017 cm⁻¹ (m), 915 (s), 612 (s), 591 (m), 464 (w), 358 (m), 309 (m), 297 (m), 281 (m), 277 (w), 230 (w). — Ra: 1017 cm⁻¹ (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⁺, CIN⁺, S₂⁺, Se⁺, SeN⁺, SeCl⁺, SeCl₂⁺ und Se₂⁺.

Cl₂N₂SSe₂ (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 SeCl₄:* In ein 50-ml-Carius-Rohr mit Young-Ventil werden 1.06 g (5.2 mmol) **1**, 0.58 g (2.6 mmol) SeCl₄ und 13 ml CH₂Cl₂ gefüllt. Das Gemisch wird solange geschüttelt, bis **1** vollständig gelöst ist. Das Carius-Rohr mit feinverteiltem SeCl₄ 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 SeCl₄ verunreinigt sein können, werden dreimal mit 10 ml CH₂Cl₂ gewaschen und anschließend i.Vak. (24 h) getrocknet. Falls die SeCl₄-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 [Se₂N₂S⁺Cl⁻]₂ mit Chlor:* Die Reaktion wird wie bei **4b** beschrieben durchgeführt. Der einzige Unterschied besteht darin, daß [Se₂N₂S⁺Cl⁻]₂ in SO₂ unlöslich ist. Eingesetzt werden 0.14 g (0.28 mmol) [Se₂N₂S⁺Cl⁻]₂ und 20.8 mg (0.29 mmol) Cl₂. 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 Cl₂-Überschuß kann der Anteil an [Se₂N₂S⁺Cl⁻]₂ im Produkt nicht wesentlich zurückgedrängt werden.

3,3-Dichlor-1,3λ⁴,4,2,5-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 POCl₃ 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 POCl₃ 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 CH₂Cl₂, SO₂, POCl₃ und SOCl₂ unlöslich. Bei 30°C/10⁻³ Torr ist **5** ebenso wie **4e** nicht sublimierbar. Ausb. 0.20 g (54%), Schmp. 166°C (Zers.). — IR: $\tilde{\nu}$ = 1012 cm⁻¹ (m), 908 (s), 612 (s), 607 (s), 600 (m), 476 (w), 473 (w). — MS (≈100°C): Mit großer Intensität sind die Zersetzungsfragmente SN⁺, Se⁺, SeCl⁺ und SeCl₂⁺ zu beobachten. Die Bruchstücke SeN⁺, SeSN⁺, SeSN₂⁺, Se₂⁺, Se₂Cl⁺, Se₂N₂S⁺ und Se₂Cl₂⁺ treten mit einer Intensität <5% auf.

Cl₂N₂SSe₂ (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 ClN₂S₂Se beschriebenen Apparatur wird eine Lösung von 0.83 g (4.1 mmol) **1** in 20 ml CH₂Cl₂ mit fl. Stickstoff gekühlt, und 0.77 g (4.1 mmol) TiCl₄ 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 SO_2 nachgewiesen. An Luft erfolgt innerhalb von Sekunden Zersetzung. In SO_2 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , SO_2ClF , SOCl_2 , POCl_3 und Toluol ist **6** unlöslich; mit CH_3CN , CH_3OH , 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 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: $\frac{2\Theta}{\text{Intensität } I/I_{\text{max}}}$

14.31	14.53	16.95
53.1	83.8	63.6

24.10	25.49	27.92	29.64	30.80	40.36
57.7	76.0	45.2	83.4	100.0	44.4

 (für $\text{SeSN}_2 \cdot \text{TiCl}_4$)

14.69	16.77	17.07	24.21	25.67	28.34	29.84	31.02
60.8	67.7	83.3	58.1	60.9	56.6	100.0	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 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 SO_2 sowie 1.11 g (6.5 mmol) 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 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 SO_2 gut löslich. Reaktionsverlauf wie Ausbeute ändern sich nicht, falls man ein Verhältnis 1/ AsF_5 1:6 wählt. Ausb. 0.45 g (69%), Schmp. 197°C (Zers.).

b) Umsetzung von **4e** mit 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) AgAsF_6 gefüllt. Zu dem Silbersalz werden 5 ml SO_2 kondensiert, und das gelöste AgAsF_6 wird auf **4e** geschüttet. Es tritt eine spontane Reaktion unter Bildung von AgCl und einer gelborangefarbenen Lösung ein. Nach 24stdg. Rühren bei 22°C wird die Lösung dekantiert und das 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 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 SO_2 auf -196°C gekühlt, und 130.0 mg (0.77 mmol) AsF_5 werden zukondensiert. Nach 24stdg. Rühren bei 22°C erhält man eine gelbe Lösung. Nach Entfernen des SO_2 und 24stdg. Trocknen i. Vak. wird **7** in hellgelben Kristallen isoliert. Ausb. 290 mg (>90%). – ^{19}F -NMR (SO_2): $\delta = -51.2$ (s, br). – ^{77}Se -NMR (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 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: SN^+ , SeN^+ , As^+ , AsF^+ , AsF_2^+ , AsF_3^+ und 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 λ^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 SO_2 sowie 0.52 g (3.06 mmol) 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 SO_2 gewaschen und 24 h i. Vak. getrocknet. In SO_2 ist **8** schlecht löslich, an Luft erfolgt Zersetzung. Ausb. 0.25 g (66%), Schmp. 161–163°C (Zers.). – ^{19}F -NMR (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) $[\text{SeN}^+]$, AsF^+ , S_2N_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 / Se_2Cl_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 / SCL_2 : 10545-99-0 / SeCl_4 : 10026-03-6 / AsF_5 : 7784-36-3 / SbF_5 : 7783-70-2 / NbF_5 : 7783-68-8 / BF_3 : 7637-07-2 / SbCl_5 : 7647-18-9 / PCl_5 : 10026-13-8 / POCl_3 : 10025-87-3 / TiCl_4 : 7550-45-0 / $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^+\text{Cl}^-]_2$: 126651-37-4 / AgAsF_6 : 12005-82-2

- ¹⁾ R. W. H. Small, A. J. Banister, Z. V. Hauptmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1377.
- ²⁾ G. Wolmershäuser, C. R. Brulet, G. B. Street, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 3586.
- ³⁾ R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 4053.
- ⁴⁾ J. Adel, A. El-Kholi, W. Willing, V. Müller, K. Dehnicke, *Chimia* **42** (1988) 70.
- ⁵⁾ J. Adel, K. Dehnicke, *Chimia* **42** (1988) 413.
- ⁶⁾ P. F. Kelly, A. M. Z. Slavin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 408.
- ⁷⁾ 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.
- ⁸⁾ E. G. Awere, J. Passmore, P. S. White, T. Klapötke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1415.
- ⁹⁾ A. Apblett, T. Chivers, J. F. Fait, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1596.
- ¹⁰⁾ R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 1251.
- ¹¹⁾ H. W. Roesky, J. Anhaus, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 75.
- ¹²⁾ M. Becke-Goering, G. Magin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **340** (1965) 126.
- ¹³⁾ A. Haas, J. Kasprowski, *Chimia* **41** (1987) 340.
- ¹⁴⁾ R. Steudel, J. Steidel, N. Rautenberg, *Z. Naturforsch., Teil B*, **35** (1980) 792.
- ¹⁵⁾ G. Schubert, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **574** (1989) 165.
- ¹⁶⁾ G. Schubert, G. Kiel, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **575** (1989) 129.

- ¹⁷⁾ J. Adel, C. Ergezinger, R. Figge, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 639.
- ¹⁸⁾ R. J. Gillespie, P. R. Ireland, J. E. Vekris, *Can. J. Chem.* **53** (1975) 3147.
- ¹⁹⁾ A. Awere, J. Passmore, K. F. Preston, L. H. Sutcliffe, *Can. J. Chem.* **66** (1988) 1776.
- ²⁰⁾ D. K. Padma, R. Mews, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1989) 699.
- ²¹⁾ W. A. Shantha Nandana, J. Passmore, P. S. White, Chi-Ming Wong, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3320.
- ²²⁾ A. Zalkin, T. E. Hopkins, D. H. Templeton, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1767.
- ²³⁾ W. Wucherpfennig, G. Kresze, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 1671.
- ²⁴⁾ R. L. Patton, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 1389.
- ²⁵⁾ K. Tanaka, T. Yamabe, A. Noda, K. Fukui, H. Kato, *J. Phys. Chem.* **82** (1978) 1453.
- ²⁶⁾ T. Chivers, A. W. Cordes, R. T. Oakley, P. N. Swepton, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2376.
- ²⁷⁾ T. Chivers, W. G. Laidlaw, R. T. Oakley, M. Trsic, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5773.
- ²⁸⁾ U. Thewalt, M. Burger, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 293.
- ²⁹⁾ J. Eicher, P. Klingelhöfer, V. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514** (1984) 79.
- ³⁰⁾ J. Passmore, M. J. Schriver, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2749.
- ³¹⁾ A. J. Banister, H. G. Clarke, I. Rayment, H. M. U. Shearer, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10** (1974) 647.
- ³²⁾ H. Vincent, Y. Monteil, M. B. Berthet, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **471** (1980) 233.
- ³³⁾ W. Isenberg, R. Mews, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1388.
- ³⁴⁾ 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]