

Darstellung und Charakterisierung tellurhaltiger Chalkogen-Stickstoff-Fünfring-systeme – Struktur von $[\text{ClTeNSNS}^+]_2[\text{Cl}^-][\text{AsF}_6^-]$

Alois Haas*, Michael Pryka und Mike Schäfers

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum, Germany

Eingegangen am 20. April 1994

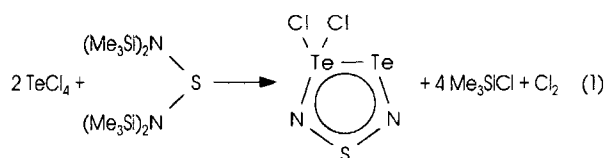
Key Words: Sulfane, bis[bis(trimethylsilyl)amino]-, reaction with mixtures of tellurium-containing chalcogen halides / 1,3,4λ⁴,2,5-Trichalcogenadiazoles, 4,4-dihalogeno- / 1,3,4λ³,2,5-Trichalcogenadiazolium salts, 4-halogeno

Preparation and Characterisation of Five-Membered Tellurium-Containing Chalcogen-Nitrogen Ring Systems – Structure of $[\text{ClTeNSNS}^+]_2[\text{Cl}^-][\text{AsF}_6^-]$

The reaction of $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{S}$ with $\text{TeX}_4/\text{SeCl}_4$ - or $\text{TeX}_4/\text{SCl}_2$ mixtures leads to the formation of covalent five-membered $\text{X}_2\text{TeNSNSe}$ X = Cl, Br, I) **1a–c** and X_2TeNSNS rings (X = Cl, Br) **2a, b**, respectively. Treatment of **2a** and **2b** with Ag^+Y^- ($\text{Y}^- = \text{BF}_4^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-$) in liquid SO_2 provides the cationic ring systems $[\text{XTeNSNS}^+][\text{Y}^-]$ **3a–c** (X = Cl) and **3d–f** (X = Br). If the solvent is CH_2Cl_2 the double salts

$[\text{XTeNSNS}^+]_2[\text{Y}^-][\text{X}^-]$ **4a–c** (X = Cl) and **4d–f** (X = Br) are obtained. The structure of $[\text{ClTeNSNS}^+]_2[\text{Cl}^-][\text{AsF}_6^-]$ (**4a**) has been determined by X-ray crystallography. The selenium-containing five-membered ring systems $[\text{XTeNSNSe}^+][\text{AsF}_6^-]$ (X = Cl, I) **5a, b** are accessible by reaction of AgAsF_6 with **1a** and **1c**, respectively.

Die Chemie tellurhaltiger Chalkogen-Stickstoff-Heterocyclen ist in den vergangenen Jahren zunehmend in den Vordergrund des Interesses gerückt, da zum einen präparative, zum anderen aber auch strukturelle Herausforderungen bestehen. Trotz der erfolgreichen Darstellung möglicher Ausgangsverbindungen, wie z. B. $\text{Te}(\text{NSO})_2$ ^[1] oder $\text{Te}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[2], blieben darauf aufbauende Synthesen bislang erfolglos. So betrug z. B. die Ausbeute an polymeren $[\text{Cl}_3\text{Sb} \cdot \text{Cl} \cdot \text{ClTeNSNS}]_n$, welches durch Umsetzung von $\text{Te}(\text{NSO})_2$ mit SbCl_5 erhalten werden konnte, nur etwa 1%^[3]. Ein wirklicher Durchbruch für die Entwicklung dieser Chemie konnte erst durch die Synthese des bicyclischen Systems $\text{Cl}_6\text{Te}_2\text{N}_2\text{S}$ erreicht werden, welches in geringen Ausbeuten durch Umsetzung von $\text{Se}(\text{NSO})_2$ mit $\text{TeCl}_3^+\text{AsF}_6^-$ oder TeCl_4 und präparativ durch Metathese von TeCl_4 und Me_3SiNSO zugänglich ist.^[4] Die Umsetzung dieser Species mit $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{S}$ führt zum Acht-ringsystem $\text{Cl}_2\text{Te}(\text{NSN})_2\text{TeCl}_2$ ^[5]. Reduktion mit SbPh_3 liefert dagegen das Fünfringsystem $\text{Cl}_2\text{TeNSNTe}$ ^[6], welches durch Oxidation mit AsF_5 in die kationischen Spezies $[\text{ClTeNSNTe}^+][\text{AsF}_6^-]$ ^[6] oder $[\text{TeNSNTeNSN}^{2+}][\text{AsF}_6^-]_2$ ^[5] übergeführt werden kann. $\text{Cl}_2\text{TeNSNTe}$ kann alternativ gemäß (1) dargestellt werden.^[6]

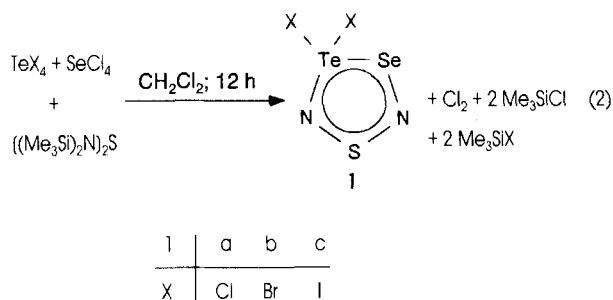


Wir fanden nun heraus, daß diese Darstellungsmethode universell für den Aufbau tellursubstituierter Fünfring-systeme der Form X_2TeNSNE (E = S, X = Cl, Br; E = Se, X = Cl, Br, I) einsetzbar ist. Durch Umsetzung mit Silbersalzen starker Lewisäuren wie z. B. AgAsF_6 , AgSbF_6 oder AgBF_4 sind die entsprechenden kationischen Spezies $[\text{XTeNSNE}^+]$ zugänglich.

4,4-Dihalogeno-1,3,4λ⁴,2,5-thiaselenatelluradiazole (**1a–c**)

Die Synthese des kovalent aufgebauten, tellurhaltigen Fünfringbindungssystems $\text{Cl}_2\text{TeNSNSe}$ (**1a**) gelang erstmalig durch Umsetzung von $\text{Se}(\text{NSO})_2$ mit TeCl_4 ^[7]. Die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse ergab, daß **1a** unter Erhöhung der Koordinationszahl an Tellur ein polymeres Netzwerk im Kristallgitter aufbaut. Da derartige Phänomene bei den entsprechenden Selen-Analoga bislang nicht beobachtet wurden, war eine eingehendere Untersuchung tellurhaltiger Bindungssysteme von besonderem Interesse. Um dieses Ziel zu erreichen, mußte jedoch die Ausbeute von **1a** gesteigert und die Entstehung eines Feststoffgemisches vermieden werden. Dieses gelingt durch Umsetzung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{S}$ mit einem Gemisch aus TeCl_4 und SeCl_4 im Verhältnis 1:1. Man erhält **1a** in Form eines dunkelroten Feststoffes in einer Ausbeute von 64.5%.

Das bei der Reaktion freiwerdende Chlor begrenzt die Ausbeute durch die Bildung nicht näher charakterisierbarer Nebenprodukte, die jedoch durch Waschen mit CH_2Cl_2 vollständig von unlöslichem **1a** abgetrennt werden können. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den bisher be-

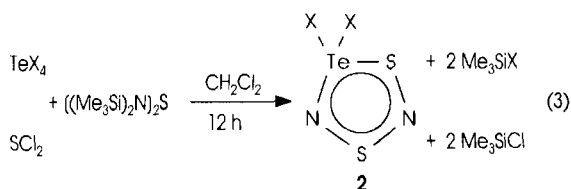


schriebenen überein. Auf analogem Wege ist auch das entsprechende Bromderivat **1b** zugänglich, das in geringen Mengen bereits durch Umsetzung von $\text{Se}(\text{NSO})_2$ mit TeBr_4 erhalten werden konnte^[8].

Die Ausbeute an **1b**, einem braunen Feststoff, der sich wie **1a** in gebräuchlichen organischen und anorganischen Lösemitteln nicht löst, beträgt 57.5%. Weitere Farbvertiefung beobachtet man für das entsprechende Iodderivat **1c**, dessen Synthese mit 67% die beste Ausbeute dieses Verbindungstyps liefert. Im Unterschied zu **1a** und **1b** wird jedoch im Massenspektrum von **1c** kein M^+ -Peak beobachtet. Die charakteristischen Banden der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung der $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Gruppierung sind im Vergleich zu **1a** (942 bzw. 1035 cm^{-1}) und **1b** (942 bzw. 1031 cm^{-1}) mit 934 und 1027 cm^{-1} nur geringfügig zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

4,4-Dihalogeno-1,3,4λ³,2,5-dithiatelluradiazole (2a,b)

Erste Versuche, durch Reaktion von TeCl_4 mit $(\text{Me}_3\text{SiN})_2\text{S}$ zu Cl_2TeNSNS zu gelangen, lieferten überraschenderweise $(\text{ClTeNSN})_3\text{N}$, ein $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -verbrücktes Tellurnitrid mit Käfigstruktur^[9]. In Form seines polymeren Antimon(III)-chlorid-Adduktes^[3] ist das Fünfringsystem, wie oben bereits beschrieben, nicht präparativ zugänglich. Der Einsatz eines Gemisches von Tellurtetrahalogenid und Schwefeldichlorid bei der Reaktion mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{S}$ erlaubt auch hier den Zugang zu den gewünschten Fünfringen.

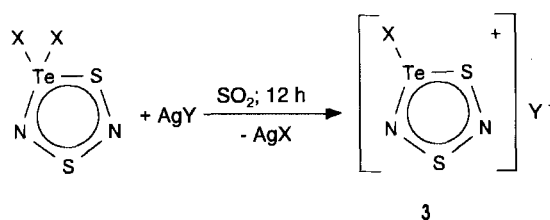


Im Gegensatz zu den entsprechenden selenhaltigen Fünfringsystemen gelingt die Darstellung eines Iodderivates von **2** unter den hier angegebenen Bedingungen sowie auch bei 70°C nicht. Die Schwingungsspektren von **2a** und **2b** stimmen mit denen von **1a–c** sehr gut überein. Neben den typischen Banden $\nu_{\text{as}}(\text{NSN})$, $\nu_{\text{s}}(\text{NSN})$ und $\delta(\text{NSN})$ bei 1021 (1019), 942 (934) und 503 (492) cm^{-1} (Werte für **2b** in Klammern) ist zusätzlich eine Schwingungsbande bei 601 (562) cm^{-1} zu beobachten, die man als $\nu(\text{Te}-\text{N})$ interpretieren kann. Für $\text{Te}(\text{NSO})_2$ ist $\nu(\text{Te}-\text{N})$ bei 595 cm^{-1} zu finden^[1]. Die Tatsache, daß sowohl für **2a** als auch für **2b** ein Molekül-Ionen-Peak und ein entsprechendes Abbaumu-

ster im Massenspektrum beobachtet werden kann, veranlaßt uns, **2a** und **2b** als kovalente Spezies zu interpretieren. Im Gegensatz zu den Verbindungen **1a–c** zeigen **2a,b** eine geringe Löslichkeit in THF, so daß ¹²⁵Te-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden konnten. Das Züchten von Einkristallen aus einer gesättigten THF-Lösung gelang jedoch nicht, da sich die Lösungen nach zwei bis drei Tagen zersetzen.

4-Halogeno-1,3,4λ³,2,5-dithiatelluradiazolium-Salze (3a–c, 3d–f, 4a–c, 4d–f)

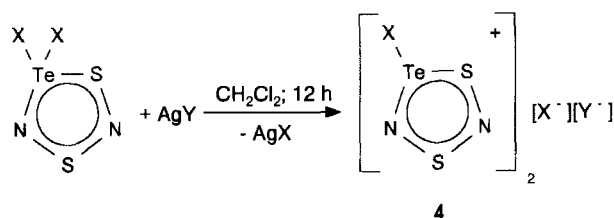
Durch Umsetzung mit den Silbersalzen AgBF_4 , AgAsF_6 oder AgSbF_6 lassen sich die oben beschriebenen Fünfringsysteme **1** und **2** in lösliche Salze überführen. Diese Reaktionen sind jedoch lösemittelabhängig. Bei Verwendung von flüssigem SO_2 erhält man in guten Ausbeuten die Salze $[\text{XTeNSNS}^+][\text{Y}^-]$ **3** ($\text{Y} = \text{BF}_4, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6$; $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$). Verwendet man CH_2Cl_2 , so bilden sich Doppelsalze der Form $[\text{XTeNSNS}^+]_2[\text{Y}^-][\text{X}^-]$ **4**, die sich im Vergleich zu den oben erwähnten Systemen besser kristallisieren lassen.



$\text{X} = \text{Cl}; \text{Y} = \text{AsF}_6$ (**3a**), SbF_6 (**3b**), BF_4 (**3e**)

$\text{X} = \text{Br}; \text{Y} = \text{AsF}_6$ (**3d**), SbF_6 (**3e**), BF_4 (**3f**)

(4)



$\text{X} = \text{Cl}; \text{Y} = \text{AsF}_6$ (**4a**), SbF_6 (**4b**), BF_4 (**4c**)

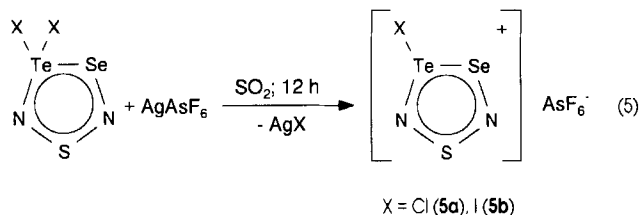
$\text{X} = \text{Br}; \text{Y} = \text{AsF}_6$ (**4d**), $\text{Y} = \text{SbF}_6$ (**4e**), BF_4 (**4f**)

Schwingungs- und massenspektroskopisch lassen sich **3a–f** von den Doppelsalzen **4a–f** nicht unterscheiden, so daß neben der Elementaranalyse nur eine Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse Aufschluß geben konnte. Sie wurde exemplarisch für das System $[\text{ClTeNSNS}^+]_2[\text{Cl}^-][\text{AsF}_6^-]$ (**4a**) durchgeführt (s. Diskussion der Struktur).

4-Halogeno-1,3,4λ³,2,5-thiaselenatelluradiazolium-Salze (5a,b)

In Analogie zu den oben beschriebenen Darstellungen für **3a,f** gelingt die Synthese der Salze der 4,4-Halogeno-1,3,4λ³,2,5-thiaselenatelluradiazole (**1**) für $\text{X} = \text{Cl}$ oder I analog. Als Lösemittel verwendet man auch hier flüssiges SO_2 . Nur bei der Umsetzung von **1b** mit AgAsF_6 ließ sich die Bildung des entsprechenden Salzes nicht nachweisen. Stattdessen findet man stöchiometrische Mengen an

[BrSe $\overline{\text{NSNSe}}^+$][AsF $_6^-$], ein Indiz für eine Umlagerung von **1b** nach einem bei Reaktionen von Se(NSO) $_2$ häufig beobachteten Reaktionsweg über „SeN $_2$ S“, „Se $_2$ S $_2$ N $_4$ “ sowie „Se $_2$ N $_2$ S“^[10].



Molekülstruktur von 4a

Bei **4a** handelt es sich um ein Doppelsalz zweier kationischer halogener Fünfringsysteme mit einem Chlorid- und einem Hexafluoroarsenat-Ion. Die Bindungslängen in den beiden Fünfringen differieren kaum, man findet jedoch signifikant unterschiedliche Te–Cl-Bindungsabstände [Te1–Cl1 2.329(3) und Te2–Cl3 2.345(2) Å] (Abb. 1 a, b). Der Fehlordnung des Hexafluoroarsenat-Anions wurde Rechnung getragen, indem die Fluoratome F3–F6 sowie F33–F66 jeweils halbe Besetzungsfaktoren erhielten (Abb. 1c). Wie in **1a**^[7] (2.007 Å) ist der Te–N-Einfachbindungsabstand auch in **4a** mit 1.972 bzw. 1.987 Å im Vergleich zu den Te–N-Einfachbindungsabständen von Te[N(SiMe $_3$) $_2$] $_2$ ^[2] (2.045 bzw. 2.053 Å) oder von Te(NSO) $_2$ ^[11] (2.039 Å) leicht verkürzt. Der nach Pauling zu erwartende Bindungsabstand für einen Te–N-Einfachbindung beträgt 2.04 Å^[11]. Ein Vergleich der Molekülparameter von **4a** mit [Cl $_3$ Sb · Cl · ClTe $\overline{\text{NSNS}}^+$] $_n$ ^[13] zeigt hinsichtlich der Bindungslängen und -winkel ebenfalls recht gute Übereinstimmung. Jedoch ist die Bindungslängendifferenz der *trans*-ständigen Te–Cl-Bindungen in **4a** noch stärker ausgeprägt als in [Cl $_3$ Sb · Cl · ClTe $\overline{\text{NSNS}}^+$] $_n$. Verantwortlich für die sehr schwache Te2a–Cl2a-Bindung (3.086 Å) im Kristallgitter ist vermutlich die verbrückende Funktion des Cl2a-Atoms (Abb. 2). So findet man mit $d(\text{Te2b}-\text{Cl2a}) = 2.879$ und $d(\text{Te1b}-\text{Cl2a}) = 2.989$ Å zwei weitere schwache Te–Cl-Einfachbindungen im Kristallverband, die der Situation des dreifachverbrückten Cl-Atoms im Te $_3$ Cl $_3$ ⁻-Anion^[12] nahekommen. Basierend auf den Strukturen von Cl $_2$ Se $\overline{\text{NSNSe}}$ ^[10] und **1**^[7] kann aufgrund der hier gefundenen Ergebnisse auf eine in erster Näherung lineare asymmetrische Cl–Te–Cl-Bindung auch für rein kovalentes Cl $_2$ Te $\overline{\text{NSNS}}$ geschlossen werden. Berücksichtigt man zusätzlich die hier der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildete sekundäre Te–F-Bindung, die 2.670 Å (Te1–F5) beträgt, so resultiert für das Te2-Zentrum eine verzerrt oktaedrische Geometrie, in der für das freie Elektronenpaar nur sehr wenig Raum übrig bleibt. Setzt man für das freie Elektronenpaar reinen *s*-Charakter voraus, so kann nach Rundle^[13] unter Benutzung von 5*p*-Orbitalen des Tellurs und 3*p*-Orbitalen des Chlors eine 4-Elektronen-3-Zentrenbindung konstruiert werden, die der Beschreibung der Bindungsverhältnisse am Te2-

Zentrum, unter Berücksichtigung der endständigen und verbrückenden Chloratome, gerecht wird.

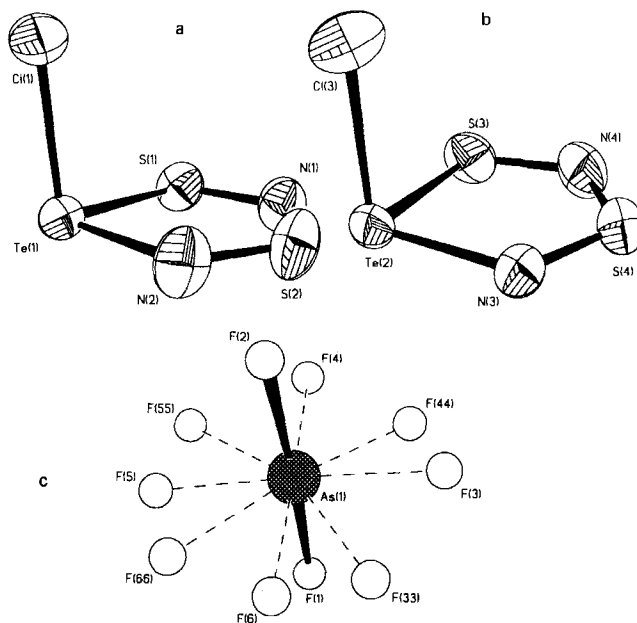


Abb. 1a–c. Molekülstruktur von **4a**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Te(1)–Cl(1) 2.329(3), Te(1)–S(1) 2.420(4), Te(1)–N(2) 1.972(7), S(1)–N(1) 1.652(7), S(2)–N(1) 1.530(12), S(2)–N(2) 1.565(10), Te(2)–Cl(3) 2.345(2), Te(2)–S(3) 2.411(4), Te(2)–N(3) 1.987(8), S(3)–N(4) 1.632(10), S(4)–N(3) 1.569(10), S(4)–N(4) 1.550(12); Cl(1)–Te(1)–S(1) 98.8(1), Cl(1)–Te(1)–N(2) 96.9(3), S(1)–Te(1)–N(2) 86.6(3), Te(1)–S(1)–N(1) 99.6(4), N(1)–S(2)–N(2) 114.6(4), S(1)–N(1)–S(2) 120.9(6), Te(1)–N(2)–S(2) 118.0(6), Cl(3)–Te(2)–S(3) 94.4(1), Cl(3)–Te(2)–N(3) 97.0(2), S(3)–Te(2)–N(3) 86.5(3), Te(2)–S(3)–N(4) 99.6(5), N(3)–S(4)–N(4) 112.8(5), Te(2)–N(3)–S(4) 118.2(6), S(3)–N(4)–S(4) 122.2(7)

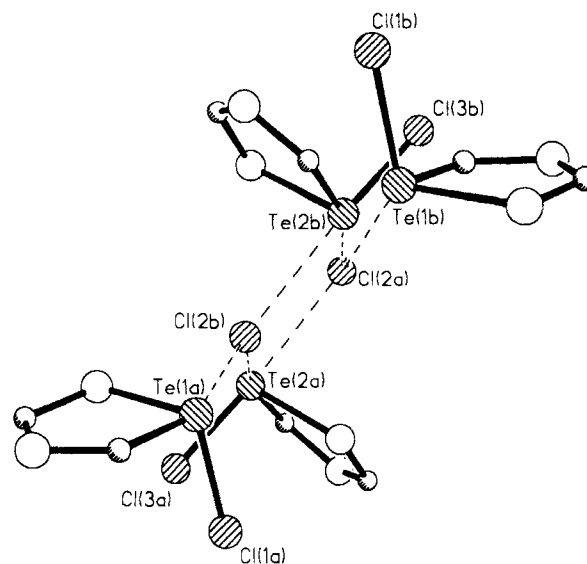


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **4a**

Wir danken Herrn Prof. C. Krüger (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr) für die Erstellung des Datensatzes sowie dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

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 oder i. Vak. ($<10^{-3}$ mbar) getrocknet. Lösemittel wurden nach den entsprechenden Literaturmethoden getrocknet, anschließend in Glasgefäßen mit Young-Ventilen destilliert und über Molekülsieb oder Sicapent gelagert. – IR: KBr-Preßlinge, Bruker IFS 66 (4000–400 cm^{-1}). Sehr schwache Banden und Schultern werden nicht aufgeführt. – Ra: Feststoffe als Pulver in abgeschmolzenen Kapillaren, Bruker FRA 106 (4000–100 cm^{-1}). – MS: Varian MAT-CH7, 70 eV, Emission 100 μA . – NMR: Bruker WM 250 PFT. Externe Standards ^{125}Te : $\text{Te}(\text{CH}_3)_2$; ^{77}Se : $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$. Negatives Vorzeichen bedeutet Hochfeldverschiebung. – Die Darstellung der Ausgangsverbindungen $\text{S}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ^[14], AgAsF_6 ^[15] und AgSbF_6 ^[16] erfolgte nach Literaturvorschriften; TeCl_4 , SCl_2 und AgBF_4 wurden in handelsüblicher Form eingesetzt.

Kristallstrukturanalyse^[17] von **4a** bei 20°C: $\text{AsCl}_3\text{F}_6\text{N}_4\text{S}_4\text{Te}_2$, Kristallgröße 0.18 × 0.35 × 0.42 mm, triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, $a = 9.463(2)$, $b = 9.810(2)$, $c = 10.265(2)$ Å, $\alpha = 72.04(3)$, $\beta = 65.33(3)$, $\gamma = 87.65(3)^\circ$, $V = 819.5(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 2.978$ gcm^{-3} , $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 66.0$ cm^{-1} , $\lambda = 0.71073$ Å, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Meßmethode: ω -2 θ , $[\sin\theta/\lambda]_{\text{max}} = 0.65$ Å⁻¹, 3959 gemessene Reflexe [$\pm h$, $\pm k$, $\pm l$], gemittelt zu 3567, davon 3123 beobachtet [$F > 4.0 \sigma(F)$], Strukturlösung durch direkte Methoden, analytische Absorptionskorrektur, 158 verfeinerte Parameter, $R = 0.0491$, $R_w = 0.0520$ [$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 F^2$], maximale Restelektronendichte = 1.99 e · Å⁻³, Programm SHELXTL PLUS (VMS).

4,4-Dichlor-1,3,4,4',2,5-thiaselenatelluradiazol (1a): In einer Glasapparatur, bestehend aus zwei 50-ml-Carius-Rohren mit Young-Ventilen, die über eine Glasfritte (D3) miteinander verbunden sind, wird in dem einen Schenkel eine Suspension von 0.77 g (2.8 mmol) TeCl_4 und 0.63 g (2.8 mmol) SeCl_4 in 10 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. In den anderen Schenkel füllt man eine Lösung von 1.20 g (3.4 mmol) $\text{S}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 . Diese vereinigt man bei 22°C mit der Suspension. Dabei ist die Bildung eines dunkelroten Pulvers zu beobachten. Nach 24stdg. Rühren bei 22°C dekantiert man die rot gefärbte Lösung vom dunkelroten Feststoff. Der Rückstand wird mit 15 ml CH_2Cl_2 mehrmals gewaschen und 24 h i. Vak. getrocknet. An Luft zersetzt sich **1a** langsam. Ausb. 0.61 g (64.5%), Schmp. 191°C (Zers.). – IR: $\tilde{\nu} = 1035$ cm^{-1} (vs), 942 (s), 609 (s), 559 (s), 430 (m). – Ra: 942 cm^{-1} (s), 622 (w), 603 (w), 477 (m), 435 (m), 258 (s), 216 (vs), 169 (vs), 151 (s), 128 (s). – MS (110°C), m/z (%): 338 (15) [M^+], 303 (61) [$\text{ClN}_2\text{SSeTe}^+$], 292 (18) [$\text{Cl}_2\text{NSeTe}^+$], 268 (42) [N_2SSeTe^+], 257 (23) [ClNSeTe^+], 246 (15) [Cl_2NSTe^+], 222 (37) [NSeTe^+], 208 (19) [SeTe^+], 200 (70) [Cl_2Te^+], 176 (29) [NSTe^+], 165 (94) [ClTe^+], 144 (16) [NTe^+], 130 (50) [Te^+], 94 (32) [NSe^+], 80 (20) [Se^+], 46 (100) [NS^+], 35 (47) [Cl^+], 32 (18) [S^+]. – Cl_2NSeTe (337.5): ber. N 8.3, S 9.5; gef. N 8.4, S 10.1.

4,4-Dibrom-1,3,4,4',2,5-thiaselenatelluradiazol (1b): In der oben beschriebenen Glasapparatur wird in dem einen Schenkel eine Suspension von 0.40 g (0.8 mmol) TeBr_4 und 0.20 g (0.8 mmol) SeCl_4 in 10 ml CH_2Cl_2 gefüllt. In dem anderen Schenkel löst man 0.50 g (1.4 mmol) $\text{S}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 . Diese Lösung wird bei 22°C auf die Suspension gegeben. Man beobachtet die spontane Bildung eines braunen Feststoffes. Das Reaktionsgemisch wird 24 h gerührt und anschließend die braune Lösung dekantiert. Der Feststoff wird mehrmals mit 10 ml CH_2Cl_2 gewaschen und 24 h i.

Vak. getrocknet. An Luft zersetzt sich **1b** langsam. Ausb. 0.20 g (57.5%), Schmp. 183°C (Zers.). – IR: $\tilde{\nu} = 1031$ cm^{-1} (s), 942 (s), 622 (s), 602 (vs), 553 (m), 435 (w). – Ra: 944 cm^{-1} (m), 627 (m), 603 (m), 477 (s), 429 (s), 349 (s), 300 (vs), 264 (vs), 225 (vs), 141 (m), 104 (m). – MS (130°C), m/z (%): 428 (3) [M^+], 349 (63) [$\text{BrN}_2\text{SSeTe}^+$], 301 (10) [BrNSeTe^+], 290 (45) [Br_2Te^+], 268 (28) [N_2SSeTe^+], 240 (6) [BrSTe^+], 207 (100) [BrTe^+], 159 (12) [N_2Te^+], 130 (32) [Te^+], 94 (10) [NSe^+], 79 (22) [Br^+], 46 (39) [NS^+]. – $\text{Br}_2\text{N}_2\text{SSeTe}$ (426.5): ber. N 6.6, S 7.5; gef. N 6.8, S 8.0.

4,4-Diiod-1,3,4,4',2,5-thiaselenatelluradiazol (1c): In der vorstehend beschriebenen Glasapparatur wird in einen Schenkel eine Suspension aus 1.60 g (1.6 mmol) TeI_4 und 0.43 g (1.6 mmol) SeCl_4 gegeben. In den anderen füllt man 0.80 g (2.3 mmol) $\text{S}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$. Dieses wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und zur Suspension gegeben. Dabei ist die Bildung eines schwarzen Pulvers zu beobachten. Nach 24stdg. Rühren bei 22°C dekantiert man die rote Lösung vom schwarzen Pulver. Dieses wird mit ca. 15 ml CH_2Cl_2 mehrmals gewaschen und 24 h i. Vak. getrocknet. An Luft zersetzt sich **1c** langsam. Ausb. 0.60 g (67%), Schmp. 162°C (Zers.). – IR: $\tilde{\nu} = 1027$ cm^{-1} (s), 934 (s), 592 (s), 555 (m), 427 (w). – MS (140°C), m/z (%): 384 (19) [I_2Te^+], 268 (21) [N_2SSeTe^+], 254 (100) [ITe^+], 222 (13) [NSeTe^+], 208 (6) [SeTe^+], 176 (11) [NSTe^+], 144 (4) [NTe^+], 130 (14) [Te^+], 127 (79) [I^+], 94 (9) [NSe^+], 80 (7) [Se^+], 46 (25) [NS^+], 32 (7) [S^+]. – $\text{I}_2\text{N}_2\text{SSeTe}$ (520.4): ber. N 5.4, S 6.1; gef. N 5.6, S 6.0.

4,4-Dichlor-1,3,4,4',2,5-dithiatelluradiazol (2a): In einer Glasapparatur, bestehend aus zwei 50-ml-Carius-Rohren mit Young-Ventil, die über eine Glasfritte (D3) miteinander verbunden sind, wird in einem Schenkel eine Suspension aus 2.10 g (7.8 mmol) TeCl_4 und 0.80 g (7.8 mmol) SCl_2 in 20 ml CH_2Cl_2 vorgelegt. In den anderen Schenkel füllt man eine Lösung von 3.00 g (8.5 mmol) $\text{S}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 . Diese vereinigt man bei 22°C mit der Suspension. Dabei ist die Bildung eines orangefarbenen Feststoffs zu beobachten. Nach 24stdg. Rühren bei 22°C dekantiert man die hellgelbe Lösung vom orangen Feststoff. Dieser wird mehrmals mit ca. 15 ml CH_2Cl_2 gewaschen und 24 h i. Vak. getrocknet. An Luft zersetzt sich **2a** langsam. Ausb. 1.25 g (55%), Schmp. 191°C (Zers.). – ^{125}Te -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$ 1:1): $\delta = 1764$ (s). – IR: $\tilde{\nu} = 1021$ cm^{-1} (vs), 942 (vs), 686 (vs), 601 (s), 503 (m). – Ra: 1020 cm^{-1} (w), 942 (m), 689 (w), 603 (w), 501 (s), 359 (m), 332 (s), 267 (vs), 243 (vs), 138 (s). – MS (140°C), m/z (%): 292 (12) [M^+], 257 (44) [$\text{ClN}_2\text{S}_2\text{Te}^+$], 246 [Cl_2NSTe^+], 222 (19) [$\text{N}_2\text{S}_2\text{Te}^+$], 211 (19) [ClNSTe^+], 200 (57) [Cl_2Te^+], 176 (31) [NSTe^+], 165 (67) [ClTe^+], 130 (32) [Te^+], 92 (70) [N_2S_2^+], 78 (8) [NS_2^+], 64 (4) [S_2^+], 46 (100) [NS^+], 35 (11) [Cl^+], 32 (21) [S^+]. – $\text{Cl}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Te}$ (290.8): ber. Cl 24.3, N 9.6 S 22.0; gef. Cl 24.6, N 10.3, S 21.6.

4,4-Dibrom-1,3,4,4',2,5-dithiatelluradiazol (2b): In der oben beschriebenen Apparatur wird in einen Schenkel eine Suspension von 0.50 g (1.1 mmol) TeBr_4 und 0.12 g (1.1 mmol) SCl_2 in 20 ml CH_2Cl_2 gefüllt. In den anderen Schenkel gibt man eine Lösung von 0.70 g (1.9 mmol) $\text{S}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 . Die Lösung wird bei 22°C zu der Suspension gegeben. Hierbei ist die Bildung eines orangefarbenen Feststoffs zu beobachten. Die erhaltene Suspension wird 24 h gerührt. Danach wird die orangegelbe Lösung vom orangefarbenen Feststoff dekantiert, der Rückstand mit 15 ml CH_2Cl_2 gewaschen und 24 h i. Vak. getrocknet. An Luft zersetzt sich **2b** langsam. Ausb. 0.15 g (35%), Schmp. 184°C (Zers.). – ^{125}Te -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$ 1:1): $\delta = 1624$ (s). – IR: $\tilde{\nu} = 1019$ cm^{-1} (vs), 934 (s), 682 (vs), 592 (s), 492 (w). – Ra: 1020 cm^{-1} (w), 936 (w), 683 (w), 591 (w), 490 (m), 325 (m), 258 (s), 167 (vs), 140 (vs). – MS (130°C), m/z (%): 380 (1.5) [M^+], 301 (25) [$\text{BrN}_2\text{S}_2\text{Te}^+$], 288 (79) [BrNS_2Te^+], 255 (3) [BrNSTe^+], 222 (19) [$\text{N}_2\text{S}_2\text{Te}^+$], 209 (100)

[BrTe⁺], 176 (15) [NSTe⁺], 130 (62) [Te⁺], 92 (72) [N₂S₂⁺], 81 (58) [Br⁺], 46 (81) [NS⁺], 32 (36) [S⁺]. – Br₂N₂S₂Te (379.6): ber. N 7.4, S 16.9; gef. N 7.8, S 16.5.

4-Chlor-1,3,4λ³,2,5-dithielluradiazolium-hexafluoroarsenat (3a), **-hexafluoroantimonat (3b)** und **-tetrafluoroborat (3c)**: In der vorstehend beschriebenen Glasapparatur werden in das eine Carius-Rohr 350 mg (1.2 mmol) **2a** und in das andere 390 mg (1.3 mmol) AgAsF₆ bzw. 450 mg (1.3 mmol) AgSbF₆ bzw. 250 mg (1.3 mmol) AgBF₄ gefüllt. Der mit den Silbersalzen gefüllte Schenkel der Apparatur wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, evakuiert, und es werden 20 ml SO₂ dazukondensiert. Die klare Flüssigkeit wird bei 22°C auf **2a** gegeben. Es ist spontan eine Reaktion unter Bildung von AgCl und einer orangefarbenen Lösung zu beobachten. Die erhaltene Suspension wird 12 h gerührt, und anschließend wird dekantiert. Die klare orangefarbene Flüssigkeit wird langsam eingengt, wobei **3a–c** in roten Kristallen anfallen. An Luft erfolgt spontane Zersetzung.

3a: Ausb. 110 mg (21%), Schmp. 136°C (Zers.). – ¹²⁵Te-NMR (CDCl₃/SO₂ 1:1): δ = 2478 (s). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1013 cm⁻¹, 942 (s), 701 (vs), 670 (s), 601 (s), 495 (m). – Ra: 1015 cm⁻¹ (w), 944 (w), 675 (m), 604 (w), 516 (m), 337 (s), 267 (s), 185 (m), 126 (vs). – MS: Neben den Bruchstücken As⁺, AsF⁺, AsF₂⁺, AsF₃⁺ ist ClN₂S₂Te⁺ und dessen Fragmentierungsmuster zu beobachten. – AsClF₆N₂S₂Te (444.1): ber. Cl 8.0, N 6.3, S 14.4; gef. Cl 8.1, N 5.8, S 14.6.

3b: Ausb. 115 mg (19.5%), Schmp. 137°C (Zers.). – ¹²⁵Te-NMR (CDCl₃/SO₂ 1:1): δ = 2466 (s). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1024 cm⁻¹ (m), 946 (m), 658 (vs), 604 (m). – MS: Neben den Bruchstücken SbF⁺, SbF₂⁺ ist ClN₂S₂Te⁺ und dessen Fragmentierungsmuster zu beobachten. – ClF₆N₂S₂SbTe (491.0): ber. Cl 7.2, N 5.7, S 13.0; gef. Cl 7.0, N 5.6, S 13.0.

3c: Ausb. 53 mg (13.0%), Schmp. 133°C (Zers.). – ¹²⁵Te-NMR (CDCl₃/SO₂ 1:1): δ = 2477 (s). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1023 cm⁻¹ (s), 941 (s), 687 (m), 580 (m). – MS: Neben dem Bruchstück BF₂⁺ ist ClN₂S₂Te⁺ und dessen Fragmentierungsmuster zu beobachten. – BCIF₄N₂S₂Te (342.0): ber. Cl 10.4, N 8.2, S 18.7; gef. Cl 10.1, N 8.2, S 18.6.

4-Brom-1,3,4λ³,2,5-dithielluradiazolium-hexafluoroarsenat (3d), **-hexafluoroantimonat (3e)** und **-tetrafluoroborat (3f)**: Wie bereits angegeben, werden 420 mg (1.1 mmol) **2b** mit einer Lösung von 360 mg (1.2 mmol) AgAsF₆ bzw. 410 mg (1.2 mmol) AgSbF₆ bzw. 230 mg (1.2 mmol) AgBF₄ in 15 ml SO₂ umgesetzt. Dabei ist eine spontane Reaktion unter Bildung von AgBr und einer orangefarbenen Lösung zu beobachten. Diese wird dekantiert und langsam eingengt. Dabei bilden sich rote Kristalle von **3d–f**. An Luft erfolgt spontane Zersetzung.

3d: Ausb. 100 mg (19%), Schmp. 138°C (Zers.). – ¹²⁵Te-NMR (CDCl₃/SO₂ 1:1): δ = 2505 (s). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1027 cm⁻¹ (m), 947 (m), 701 (vs), 669 (s), 605 (m), 515 (w). – MS: Neben den Bruchstücken AsF⁺, AsF₂⁺, AsF₃⁺ ist BrN₂S₂Te⁺ und dessen Fragmentierungsmuster zu beobachten. – AsBrF₆N₂S₂Te (488.4): ber. N 5.7, S 13.1; gef. N 5.5, S 13.2.

3e: Ausb. 100 mg (17.5%), Schmp. 141°C (Zers.). – ¹²⁵Te-NMR (CDCl₃/SO₂ 1:1): δ = 2498 (s). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1023 cm⁻¹ (s), 948 (s), 662 (vs), 604 (s), 515 (m). – MS: Neben den Bruchstücken Sb⁺, SbF⁺, SbF₂⁺, SbF₃⁺ ist BrN₂S₂Te⁺ und dessen Fragmentierungsmuster zu beobachten. – BrF₆N₂S₂SbTe (535.4): ber. N 5.2, S 12.0; gef. N 5.2, S 11.5.

3f: Ausb. 60 mg (14%), Schmp. 134°C (Zers.). – ¹²⁵Te-NMR (CDCl₃/SO₂ 1:1): δ = 2508 (s). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1024 cm⁻¹ (vs), 936 (s), 697 (s), 593 (m). – MS: Neben dem Bruchstück BF₂⁺ ist BrN₂S₂Te⁺ und dessen Fragmentierungsmuster zu beobachten. – BBBrF₄N₂S₂Te (386.4): ber. N 7.3, S 16.6; gef. N 7.0, S 16.0.

4-Chlor-1,3,4λ³,2,5-dithielluradiazolium-Doppelsalze (4a–c): Versuchsdurchführung und Isolierung erfolgten wie vorstehend in CH₂Cl₂. IR- und Massenspektren entsprechen den Substanzen **3a**, **3b** bzw. **3c**.

4a: AsCl₃F₆N₄S₄Te₂ (734.9): ber. Cl 14.5, N 7.6, S 17.5; gef. Cl 15.0, N 7.6, S 18.0.

4b: Cl₃F₆N₄S₄SbTe₂ (781.9): ber. Cl 13.6, N 7.2, S 16.4; gef. Cl 14.0, N 7.4, S 17.1.

4c: BCl₃F₄N₄S₄Te₂ (632.9): ber. Cl 16.8, N 8.8, S 19.8; gef. Cl 16.5 N 8.5, S 20.3.

4-Brom-1,3,4λ³,2,5-dithielluradiazolium-Doppelsalze (4d–f): Versuchsdurchführung und Isolierung erfolgten wie vorstehend in CH₂Cl₂. IR- und Massenspektren entsprechen den Substanzen **3d**, **3e** bzw. **3f**.

4d: AsBr₃F₆N₄S₄Te₂ (868.2): ber. N 6.5, S 14.8; gef. N 6.4, S 14.4.

4e: Br₃F₆N₄S₄SbTe₂ (915.1): ber. N 6.1, S 14.0; gef. N 5.9, S 14.2.

4f: BBr₃F₄N₄S₄Te₂ (765.7): ber. N 7.3, S 16.8; gef. N 7.1, S 16.3.

4-Chlor-1,3,4λ³,2,5-thiaselenatelluradiazolium-hexafluoroarsenat (5a): In einen Schenkel der vorstehend beschriebenen Apparatur werden 160 mg (0.5 mmol) **1a** und in den anderen Schenkel 140 mg (0.5 mmol) AgAsF₆ gegeben. Dieser Schenkel wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, evakuiert, und 20 ml SO₂ werden dazukondensiert. Bei 22°C wird die klare Lösung auf **1a** dekantiert. Es ist spontan eine Reaktion unter Bildung von AgCl und einer roten Lösung zu beobachten. Die erhaltene Suspension wird 12 h gerührt. Die rote Lösung wird dekantiert und langsam eingengt, wobei rote Kristalle ausfallen. An Luft zersetzt sich **5a** spontan. Ausb. 60 mg (25.5%), Schmp. 151°C (Zers.). – ¹²⁵Te-NMR (CDCl₃/SO₂ 1:1): δ = 2392 (s). – ⁷⁷Se-NMR (CDCl₃/SO₂ 1:1): δ = 1334 (s). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1035 cm⁻¹ (s), 949 (vs), 704 (vs), 611 (vs), 557 (w), 462 (w). – Ra: 1027 cm⁻¹ (w), 946 (m), 673 (m), 610 (w), 457 (s), 333 (s), 254 (s), 217 (s), 110 (vs). – MS: Neben den Bruchstücken As⁺, AsF⁺, AsF₂⁺ und AsF₃⁺ ist ClN₂SSeTe⁺ und dessen Fragmentierungsmuster zu beobachten. – AsClF₆N₂SSeTe (491.1): ber. Cl 7.2, S 6.5, N 5.7; gef. Cl 7.0, S 6.3, N 6.4.

4-Iod-1,3,4λ³,2,5-thiaselenatelluradiazolium-hexafluoroarsenat (5b): In die oben beschriebene Apparatur werden 180 mg (0.35 mmol) **1c** gegeben. In den anderen Schenkel füllt man 110 mg (0.37 mmol) AgAsF₆. Dieser wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, evakuiert, und 20 ml SO₂ werden dazukondensiert. Die entstandene Lösung wird bei 22°C zu **1c** gegeben. Dabei ist die spontane Bildung von AgI und einer roten Lösung zu beobachten. Die erhaltene Suspension wird 12 h gerührt, anschließend dekantiert und die rote Lösung langsam eingengt, wobei **5b** als rote Kristalle anfallen. An Luft zersetzt sich **5b** spontan. Ausb. 40 mg (19.6%), Schmp. 133°C (Zers.). – ¹²⁵Te-NMR (CDCl₃/SO₂ 1:1): δ = 2381 (s). – ⁷⁷Se-NMR (CDCl₃/SO₂ 1:1): δ = 1331 (s). – IR: $\tilde{\nu}$ = 1032 cm⁻¹ (m), 947 (m), 700 (vs), 666 (s), 607 (s), 586 (w), 464 (w). – MS: Neben den Bruchstücken As⁺, AsF⁺, AsF₂⁺ und AsF₃⁺ ist IN₂SSeTe⁺ und dessen Fragmentierungsmuster zu beobachten. – AsF₆IN₂SSeTe (582.5): ber. N 4.8, S 5.5; gef. N 4.9, S 5.0.

[1] A. Haas, R. Pohl, *Chimia* **1989**, *43*, 261–262.

[2] M. Björgvinsson, H. W. Roesky, F. Pawer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5140–5143.

[3] A. Haas, R. Pohl, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, *29*, 791–798.

[4] A. Haas, J. Kasprowski, M. Pryka, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1537–1540.

[5] A. Haas, M. Pryka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 391–392.

[6] A. Haas, J. Kasprowski, M. Pryka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1144–1145.

- [7] A. Haas, J. Kasprowski, M. Pryka, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 789–792.
- [8] A. Haas, M. Pryka, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, im Druck.
- [9] H.-W. Roesky, J. Münzenberg, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 73–74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 61–62.
- [10] A. Haas, J. Kasprowski, K. Angermund, P. Betz, C. Krüger, Yi-Hung Tsay, S. Werner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1895–1906.
- [11] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**, Chapter 7.
- [12] B. Krebs, V. Paulat, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 662–663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 666–667.
- [13] R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 112–113.
- [14] C. Schubert, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *574*, 165–168.
- [15] D. K. Padma, R. Mews, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1987**, *42*, 699–702.
- [16] H. W. Quinn, D. N. Glew, *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 1103–1112.
- [17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58318 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[144/94]