



Beiträge zur Chemie der energetischen Chalkogen-Verbindungen

MATTHIAS SCHERR

München 2008



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Beiträge zur Chemie der energetischen
Chalkogen-Verbindungen

vorgelegt von

MATTHIAS SCHERR

aus

Augsburg

2008

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 11. September 2008



Dissertation eingereicht am 11.09.2008

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Jürgen EVERS

Mündliche Prüfung am 16.10.2008

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2006 bis September 2008 am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Anleitung von

Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE

angefertigt.

Für meine Eltern

Wenn man glaubt, alles zu wissen, bekommt man das Abiturzeugnis.

Wenn man erkannt hat, dass man gar nichts weiß, bekommt man ein Diplom.

Und wenn man erkannt hat, dass alle anderen auch nichts wissen, wird einem der Dokortitel verliehen.

Danksagung

Mein Dank gilt an vorderster Stelle meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Thomas M. KLAPÖTKE für die wohlwollende Unterstützung, die stetige Bereitschaft zur Diskussion und Hilfe, die mir gewährte Forschungsfreiheit, sowie die Anfertigung der theoretischen Berechnungen.

Herrn Prof. Dr. J. EVERS danke ich für die Übernahme der Zweitberichterstattung der vorliegenden Dissertation.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für ein zweijähriges Stipendium (KL 636/10–1).

Ganz besonders möchte ich mich bei folgenden Personen bedanken, die alle zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Dr. Burkhard KRUMM für die Themenstellung, zahllose Anregungen, Hilfestellungen und Diskussionen, Korrektur von zahlreichen Publikationen, sowie die Aufnahme beinahe aller NMR-Spektren.

Meinen Laborkollegen für viele Diskussionen, heitere Eingebungen und dem Ertragen von außergewöhnlich guter Musik während der Zeit in D3.100. Allen übrigen Arbeitskreismitgliedern, namentlich bei den beiden Vertreten aus D3.110 Jörg STIERTORFER und Hendrik RADIES, ersterem besonders für das ein oder andere Ausklingen lassen eines anstrengenden Arbeitstages bei einer Hopfenkaltschale. Herrn Gunnar SPIESS für die anfängliche Bereitstellung von absolutierten Lösungsmitteln und die stete Bereitschaft zu „tiefgründigen“ Gesprächen über das an und für sich, sowie die Mithilfe beim anstrengenden Wochen(kl)ausklang bis zu seinem Arbeitsplatzwechsel. Frau Irene SCHECKENBACH für viele hilfreiche Dienste und Herrn Dr. Peter MAYER für Tipps und Tricks zur Röntgenstrukturanalyse, sowie allen Mitarbeitern der analytischen Abteilung.

Meinen F-Praktikanten Richard MOLL (besonders für zur Verfügung gestellte Grafiken), Sebastian BÖCKLEIN, Florian LÖBERMANN, Sandra PRELL und Florian HUBER, die sich alle sehr motiviert und überaus engagiert gezeigt haben.

All meinen Freunden und Bekannten, die mich in dieser Zeit unterstützt haben und von der Arbeit „abgelenkt“ haben ohne zu wissen, was genau ich hier eigentlich mache, bei den meisten von Euch weiß ich es selbst auch nicht so genau. Namentlich bei Nicolas STREIDL für mehrere Jahre WG und Anmerkungen aus der Sicht eines Organikers, und

bei Michael SPICKER für Email-Konferenzen, munteres Musizieren als C-DURSCHT und Sichtweisen eines Weltenbummlers.

Dem FC BAYERN MÜNCHEN für die Erfolge der letzten Jahre und ROCKANTENNE für die musikalische Untermalung während der gesamten Zeit im Labor.

Zum Schluss den wichtigsten Personen in meinem Leben:

Meinen Eltern für die moralische und vor allem finanzielle Unterstützung während meines Studiums und darüber hinaus; ohne Euch wäre dieser Weg nicht möglich gewesen. Meiner „Sister“, die ihrerseits als Juristin immer mit Rat und Tat zur Seite stand. Und zu guter Letzt meiner Freundin Marion, die mein Leben noch lebenswerter macht und immer für mich da war und ist.

Abstract

This thesis focuses on the preparation of new chalcogen and silver compounds, which are in part extremely moisture sensitive or energetic materials. The reaction of SeF_4 with Me_3SiN_3 at low temperatures resulted in the formation of the first binary selenium(IV) azide $\text{Se}(\text{N}_3)_4$. The reactions of $[\text{SeF}_5]^-$ and $[\text{SeF}_6]^{2-}$ with Me_3SiN_3 furnished the corresponding polyazidoselenites $[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$ and $[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$. All materials are extremely temperature sensitive.

The preparation of the binary selenium(IV) cyanide $\text{Se}(\text{CN})_4$ was attempted by the reaction of SeF_4 with Me_3SiCN at low temperatures. However, selenium tetracyanide could not be detected by NMR spectroscopy; instead, the decomposition product $\text{Se}(\text{CN})_2$ was isolated and its crystal structure was redetermined.

The binary selenium(IV) fluorides $[\text{SeF}_5]^-$ and $[\text{SeF}_6]^{2-}$, used as starting materials for the syntheses of the binary selenium(IV) azide compounds, have been characterized with the help of multinuclear NMR spectroscopy and compared with the literature. In addition the crystal structure of the unknown selenium(IV) oxofluoride anion $[\text{SeOF}_3]^-$ was obtained and compared with the known structures of $[\text{SOF}_3]^-$ and $[\text{TeOF}_3]^-$.

The reaction of organoselanes and -diselanes (R_2Se and $(\text{RSe})_2$) with XeF_2 furnished the corresponding organoselenium(IV) difluorides R_2SeF_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Ph}, \text{Mes} (= 2,4,6\text{-}(\text{Me})_3\text{C}_6\text{H}_2), \text{Tipp} (= 2,4,6\text{-}(i\text{-Pr})_3\text{C}_6\text{H}_2), 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), and trifluorides $\text{R}'\text{SeF}_3$ ($\text{R}' = \text{Me}, i\text{-Pr}, \text{Ph}, \text{Mes}, \text{Tipp}, \text{Mes}^* (= 2,4,6\text{-}(t\text{-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2), 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), respectively. In addition to characterization by multinuclear NMR spectroscopy, the first molecular structure of an organoselenium(IV) difluoride as well as the molecular structures of subsequent decomposition products have been determined. The substitution of fluorine atoms with Me_3SiN_3 leads to the corresponding organoselenium(IV) diazides $\text{R}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Ph}, \text{Mes}, 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$) and triazides $\text{R}'\text{Se}(\text{N}_3)_3$ ($\text{R}' = \text{Me}, i\text{-Pr}, \text{Ph}, \text{Mes}, \text{Tipp}, \text{Mes}^*, 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$), respec-

tively. The organoselenium azides are extremely temperature-sensitive materials and can only be handled at low temperatures.

The reaction of dibenzoselenophene (biphenSe) with halogenides or halogenide-donating compounds, respectively, furnished the corresponding organoselenium(IV) halogenides biphenSeF₂, biphenSeCl₂, biphenSeBr₂, as well as the charge-transfer-adduct biphenSe · I₂. Besides their NMR spectroscopic characterization, the molecular structures of the dichloride, dibromide, and the iodine-adduct could be determined. In analogy the reaction of dibenzo[1,2]diselenine with three equivalents of halogenide or halogenide-donating compound was examined.

The syntheses of the triorganochalcogenonium dinitramide salts [Ph₃Te][N(NO₂)₂], [Me₃Te][N(NO₂)₂], [Ph₃Se][N(NO₂)₂], [Me₃Se][N(NO₂)₂], [Ph₃S][N(NO₂)₂], and [Me₃S][N(NO₂)₂], their characterization by multinuclear NMR spectroscopy, vibrational spectra, and single crystal structures were described. The syntheses of the compounds were achieved using [Ag(py)₂][N(NO₂)₂] and [Ag(NCCH₃)][N(NO₂)₂] as dinitramide transfer reagents. Besides those ionic salts, the preparation of the first covalent tellurium(IV) dinitramide compounds R₂Te[N(NO₂)₂] (R = Me, Ph, Mes) and the synthesis of Me₃SiN(NO₂)₂ was achieved. The latter was investigated as potential dinitramide transfer reagent. Furthermore the ionic sulfonium azides [Ph₃S]N₃ and [Me₃S]N₃ were prepared and the crystal structure of the triphenylsulfonium salt could be determined.

The crystal structure of solvate-free silver dinitramide Ag[N(NO₂)₂] was elucidated by X-Ray diffraction for the first time. Additionally, in order to achieve a safe handling of the compound, the complete sensitivity data was obtained. The reaction of silver azide with triphenylsulfonium or tetraphenylphosphonium azide results in the formation of the binary silver-nitrogen compound, the novel diazidoargentate(I) anion [Ag(N₃)₂]⁻, initially discovered as a surprising by-product during the preparation of a sulfonium azide.

The disproportionation product of the donor-stabilized tellurenyl fluoride 2-Me₂NCH₂C₆H₄TeF, the tellurium(IV) trifluoride 2-Me₂NCH₂C₆H₄TeF₃, could be identified by multinuclear NMR spectroscopy. In addition, the crystal structure of 2-Me₂NCH₂C₆H₄TeF₃, the second structural characterized tellurium(IV) trifluoride, has been determined. Furthermore the syntheses of the

new tellurium(IV) difluoride, $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeF}_2$, and corresponding tellurium(IV) diazide, $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ as well as the tellurium(IV) triazide, $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Te}(\text{N}_3)_3$, and their characterization by spectroscopic methods were reported. During these investigations rather interesting crystal structures of an organotelluronium salt ($[(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeOH}]_2[\text{SiF}_6]$), a monomeric organotellurium(IV) oxide ($(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$), and an unusual tellurium(VI) species ($[(2\text{-Me}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeOF}_3]_2[\text{SiF}_6]$) were elucidated.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xxv
Tabellenverzeichnis	xxix
I. Einleitung	1
1. Historischer Überblick	3
2. Aufgabenstellung	7
II. Gang der Untersuchungen	11
3. Binäre Selen-Stickstoff-Verbindungen	13
3.1. Das Selentetraazid	13
3.2. Das Pentaazidoselenit-Anion und Hexaazidoselenit-Dianion	17
4. Binäre Selencyanide	23
4.1. Kenntnisstand	23
4.2. Das Selentetracyanid	23
4.3. Das Selendicyanid	26
5. Binäre und ternäre Selen-Fluor-Verbindungen	31
5.1. Kenntnisstand	31
5.2. Das Pentafluoroselenit-Anion und Hexafluoroselenit-Dianion	31
5.3. Das Oxotrifluoroselenit-Anion	32
6. Organoselen(IV)fluoride und -azide	35

6.1. Kenntnisstand	35
6.2. Darstellung der Diorganoselane	35
6.3. Organoselen(IV)difluoride	37
6.4. Organoselen(IV)diazide	44
6.5. Organoselen(IV)trifluoride	46
6.6. Organoselen(IV)triazide	48
6.7. Quantenchemische Rechnungen zu Methylselen(IV)diazid und -triazid	51
7. Halogenide von Dibenzoselenophen und Dibenzo[1,2]diselenin	53
7.1. Das Dibenzoselenophen	53
7.2. Das Dibenzo[1,2]diselenin	55
7.3. Halogen-Verbindungen des Dibenzoselenophens	57
7.4. Halogenverbindungen des Dibenzo[1,2]diselenins	63
8. Chalkogenoniumdinitramide und -azide	67
8.1. Das Dinitramid-Anion	67
8.2. Silberdinitramid als Dinitramid-Transfer-Reagenz	69
8.3. Organotelluronium/selenonium/sulfoniumdinitramide	73
8.4. Organosulfoniumazide	80
8.5. Umsetzungen von Organooxonium-Salzen mit Azid- und Dinitramid-Reagenzien	82
8.6. Lithiumdinitramid und Pyridiniumdinitramid	83
9. Kovalente Tellur(IV)dinitramide	89
9.1. Das Trimethylsilyldinitramid als Dinitramid-Transfer-Reagenz	89
9.2. Diorganotellur(IV)bis(dinitramide)	90
10. Silber-Stickstoff-Verbindungen	95
10.1. Das binäre Silber-Stickstoff-Anion Diazidoargentat(I)	95
10.2. Das Bis[acetonitrilsilber(I)]hexafluorosilikat	100
11. Donorstabilisierte Organotellurfluoride und -azide	103
11.1. Der Donorstabilisierende Substituent 2-Dimethylaminomethylphenyl	103
11.2. Bis(2-dimethylaminomethylphenyl)tellur(IV)difluorid/azid	104

11.3. 2-Dimethylaminomethylphenyltellur(IV)trifluorid/azid	105
11.4. Ein Telluronium-Salz und ein monomeres Organotellur(IV)oxid	108
11.5. Ein ungewöhnliches Organotellur(VI)oxofluorid	112
12. Zusammenfassung	117
III. Experimenteller Teil	125
13. Allgemeines	127
13.1. Apparatives	127
13.2. Chemikalien	127
13.3. Analytik	128
13.4. Vorsichtsmaßnahmen	129
14. Versuchsbeschreibungen	131
14.1. Binäre Selen(IV)fluoride, -azide, und -cyanide	131
14.1.1. Selentetraazid $\text{Se}(\text{N}_3)_4$ (1)	131
14.1.2. Pentafluoroselenit $[\text{PNP}][\text{SeF}_5]$ (2)	131
14.1.3. Pentaazidoselenit $[\text{PNP}][\text{Se}(\text{N}_3)_5]$ (3)	131
14.1.4. Hexafluoroselenit $[\text{PNP}]_2[\text{SeF}_6]$ (4)	132
14.1.5. Hexaazidoselenit $[\text{PNP}]_2[\text{Se}(\text{N}_3)_6]$ (5)	132
14.1.6. Versuchte Darstellung von $\text{Se}(\text{CN})_4$ (7)	132
14.2. Diorganoselane	133
14.2.1. Allgemeine Darstellung der Diorganoselane R_2Se	133
14.2.1.1. Diethylselan Et_2Se	133
14.2.1.2. Diisopropylselan $i\text{-Pr}_2\text{Se}$	133
14.2.1.3. Ditertiärbutylselan $t\text{-Bu}_2\text{Se}$	133
14.2.1.4. Diphenylselan Ph_2Se	133
14.2.1.5. Bis(2,4,6-trimethylphenylselan Mes_2Se	134
14.2.1.6. Bis(2,4,6-triisopropylphenylselan Tipp_2Se	134
14.2.1.7. Bis(2-dimethylaminomethylphenylselan $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Se}$	134
14.3. Organoselen(IV)difluoride und -azide	134

14.3.1. Darstellung des Fluorierungsreagenzes XeF_2	134
14.3.2. Allgemeine Darstellung der Diorganoselen(IV)difluoride R_2SeF_2 .	135
14.3.2.1. Dimethylselen(IV)difluorid Me_2SeF_2 (9)	135
14.3.2.2. Diethylselen(IV)difluorid Et_2SeF_2 (10)	135
14.3.2.3. Diisopropylselen(IV)difluorid $i\text{-Pr}_2\text{SeF}_2$ (11)	135
14.3.2.4. Diphenylselen(IV)difluorid Ph_2SeF_2 (13)	135
14.3.2.5. Bis(2,4,6-trimethylphenyl)selen(IV)difluorid Mes_2SeF_2 (14)	136
14.3.2.6. Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)selen(IV)difluorid $\text{Tipp}_2\text{SeF}_2$ (15)	136
14.3.2.7. Bis(2-dimethylaminomethylphenyl)selen(IV)difluorid $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SeF}_2$ (17)	136
14.3.3. Allgemeine Darstellung der Diorganoselen(IV)diazide $\text{R}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$	137
14.3.3.1. Dimethylselen(IV)diazid $\text{Me}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (21)	137
14.3.3.2. Diethylselen(IV)diazid $\text{Et}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (22)	137
14.3.3.3. Diisopropylselen(IV)diazid $i\text{-Pr}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (23)	138
14.3.3.4. Diphenylselen(IV)diazid $\text{Ph}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (25)	138
14.3.3.5. Bis(2,4,6-trimethylphenyl)selen(IV)diazid $\text{Mes}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (26)	138
14.3.3.6. Bis(2-dimethylaminomethylphenyl)selen(IV)diazid $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (29)	138
14.4. Organoselen(IV)trifluoride und -azide	139
14.4.1. Allgemeine Darstellung der Organoselen(IV)trifluoride RSeF_3 . .	139
14.4.1.1. Methylselen(IV)trifluorid MeSeF_3 (30)	139
14.4.1.2. Isopropylselen(IV)trifluorid $i\text{-PrSeF}_3$ (31)	139
14.4.1.3. Phenylselen(IV)trifluorid PhSeF_3 (32)	139
14.4.1.4. 2,4,6-Trimethylphenylselen(IV)trifluorid MesSeF_3 (33)	139
14.4.1.5. 2,4,6-Triisopropylphenylselen(IV)trifluorid TippSeF_3 (34)	139
14.4.1.6. 2,4,6-Tritertiärbutylphenylselen(IV)trifluorid Mes^*SeF_3 (35)	140

14.4.1.7. 2-Dimethylaminomethylphenylselen(IV)trifluorid	
2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄ SeF ₃ (36)	140
14.4.2. Allgemeine Darstellung der Organoselen(IV)triazide RSe(N ₃) ₃ .	140
14.4.2.1. Methylselen(IV)triazid MeSe(N ₃) ₃ (37)	140
14.4.2.2. Isopropylselen(IV)triazid <i>i</i> -PrSe(N ₃) ₃ (38)	141
14.4.2.3. Phenylselen(IV)triazid PhSe(N ₃) ₃ (39)	141
14.4.2.4. 2,4,6-Trimethylphenylselen(IV)triazid MesSe(N ₃) ₃ (40)	141
14.4.2.5. 2,4,6-Triisopropylphenylselen(IV)triazid TippSe(N ₃) ₃	
(41)	141
14.4.2.6. 2,4,6-Tritertiärbutylphenylselen(IV)triazid Mes*Se(N ₃) ₃	
(42)	141
14.4.2.7. 2-Dimethylaminomethylphenylselen(IV)triazid	
2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄ Se(N ₃) ₃ (43)	141
14.5. Halogenide von Dibenzoselenophen und Dibenzo[1,2]diselenin	142
14.5.1. 2,2'-Diiodobiphenyl biphenI ₂ (44)	142
14.5.2. Dibenzoselenophen biphenSe (45)	142
14.5.3. Dibenzo[1,2]diselenin biphenSe ₂ (46)	143
14.5.4. Halogenverbindungen des Dibenzoselenophens	143
14.5.4.1. Difluor-2,2'-biphenyldiyl-λ ⁴ -selan biphenSeF ₂ (47) . . .	143
14.5.4.2. Dichlor-2,2'-biphenyldiyl-λ ⁴ -selan biphenSeCl ₂ (48) . .	144
14.5.4.3. Dibrom-2,2'-biphenyldiyl-λ ⁴ -selan biphenSeBr ₂ (49) . .	144
14.5.4.4. Reaktion von biphenSe mit I ₂	144
14.5.5. Halogenverbindungen des Dibenzo[1,2]diselenins	145
14.5.5.1. 2,2'-Bis(trifluor-λ ⁴ -selanyl)-biphenyl biphen(SeF ₃) ₂ (52)	145
14.5.5.2. Reaktion von biphenSe ₂ mit SO ₂ Cl ₂	145
14.5.5.3. Reaktion von biphenSe ₂ mit Br ₂	145
14.5.5.4. Reaktion von biphenSe ₂ mit I ₂	146
14.6. Chalkogenoniumdinitramide und -azide	146
14.6.1. Allgemeine Darstellung der Trimethylchalkogenoniumdinitramide	
[Me ₃ Ch][N(NO ₂) ₂]	146
14.6.1.1. Trimethyltelluroniumdinitramid [Me ₃ Te][N(NO ₂) ₂] (55)	146
14.6.1.2. Trimethylselenoniumdinitramid [Me ₃ Se][N(NO ₂) ₂] (56)	147

14.6.1.3. Trimethylsulfoniumdinitramid $[\text{Me}_3\text{S}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (57)	147
14.6.2. Darstellung von Triphenylsulfoniumbromid $[\text{Ph}_3\text{S}]\text{Br}$	147
14.6.3. Allgemeine Darstellung der Triphenylchalkogenoniumdinitramide $[\text{Ph}_3\text{Ch}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$	148
14.6.3.1. Triphenyltelluroniumdinitramid $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (58)	148
14.6.3.2. Triphenylselenoniumdinitramid $[\text{Ph}_3\text{Se}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (59)	148
14.6.3.3. Triphenylsulfoniumdinitramid $[\text{Ph}_3\text{S}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (60) . . .	149
14.6.4. Versuchte Darstellung von Trimethyloxoniumdinitramid $[\text{Me}_3\text{O}]-$ $[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$	149
14.6.5. Allgemeine Darstellung der Triorganosulfoniumazide $[\text{R}_3\text{S}]\text{N}_3$. . .	149
14.6.5.1. Trimethylsulfoniumazid $[\text{Me}_3\text{S}]\text{N}_3$ (61)	150
14.6.5.2. Triphenylsulfoniumazid $[\text{Ph}_3\text{S}]\text{N}_3$ (62)	150
14.6.6. Versuchte Darstellung von Trimethyloxoniumazid $[\text{Me}_3\text{O}]\text{N}_3$. . .	150
14.7. Kovalente Tellur(IV)dinitramide	151
14.7.1. Trimethylsilyldinitramid $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{NO}_2)_2$ (65)	151
14.7.2. Allgemeine Darstellung der Diorganotellur(IV)bis(dinitramide) $\text{R}_2\text{Te}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$	151
14.7.2.1. Dimethyltellur(IV)bis(dinitramid) $\text{Me}_2\text{Te}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$ (66)	151
14.7.2.2. Diphenyltellur(IV)bis(dinitramid) $\text{Ph}_2\text{Te}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$ (67)	152
14.7.2.3. Bis(2,4,6-trimethylphenyl)tellur(IV)bis(dinitramid) $\text{Mes}_2\text{Te}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$ (68)	152
14.8. Silber-Stickstoff-Verbindungen	152
14.8.1. Triphenylsulfoniumdiazidoargentat $[\text{Ph}_3\text{S}][\text{Ag}(\text{N}_3)_2]$ (69)	152
14.8.2. Tetraphenylphosphoniumdiazidoargentat $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}(\text{N}_3)_2]$ (70) . .	153
14.8.3. Versuchte Darstellung von $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Ag}(\text{N}_3)_2]$ und $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{N}_3)_2]$	153
14.9. Organotellur(IV)fluoride und -azide	153
14.9.1. $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeF}_2$ (72)	153
14.9.2. $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (73)	154
14.9.3. $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeF}_3$ (74)	155
14.9.4. $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Te}(\text{N}_3)_3$ (75)	156

14.9.5. Reaktion von 72 bzw. (2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄) ₂ Te mit Überschuss	
XeF ₂	156
A. Kristallstrukturanalysen	161
B. Tabellarische Übersicht der NMR-Daten	171
C. Details zu den quantenmechanischen Rechnungen	175
D. Details zu den Empfindlichkeitstests	179
E. Abkürzungsverzeichnis	181
F. Literaturverzeichnis	183

Abbildungsverzeichnis

1.1.	F. J. MÜLLER VON REICHENSTEIN und J. J. BERZELIUS	3
1.2.	G. AGRICOLA und Titelbild seines Werkes „De Re Metallica“	4
1.3.	H. MOISSAN und T. CURTIUS	6
3.1.	Zersetzung im NMR-Röhrchen von $\text{Se}(\text{N}_3)_4$	14
3.2.	Berechnete Strukturen der beiden Isomere von $\text{Se}(\text{N}_3)_4$	15
3.3.	Tieftemperatur-Raman-Spektrum der SO_2 -Lösung von $\text{Se}(\text{N}_3)_4$	17
3.4.	Tieftemperatur-Raman-Spektrum von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Se}(\text{N}_3)_5]$	19
3.5.	Tieftemperatur-Raman-Spektrum von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Se}(\text{N}_3)_6]$	20
3.6.	Molekülstruktur des Dianions $[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$	20
3.7.	Berechnete Struktur für das Anion $[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$	21
4.1.	Berechnete Struktur für $\text{Se}(\text{CN})_4$	25
4.2.	Molekülstruktur von $\text{Se}(\text{CN})_2$	27
4.3.	Schichtstruktur von $\text{Se}(\text{CN})_2$	28
5.1.	Molekülstruktur des Anions in $[\text{PNP}][\text{SeOF}_3]$	33
6.1.	Molekülstruktur von $\text{Se}(\text{dtc})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	36
6.2.	Kristallpackung des Benzol-Solvates von $\text{Se}(\text{dtc})_2$	37
6.3.	Molekülstruktur von Mes_2SeF_2	40
6.4.	Molekülstruktur von $\text{Mes}_2\text{SeO} \cdot \text{HF}$	42
6.5.	Molekülstruktur von $[\text{Mes}_2\text{SeOH}]_2[\text{SiF}_6] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	43
6.6.	Molekülstruktur von $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SeO} \cdot \text{HF}$	44
6.7.	Tieftemperatur-Raman-Spektrum von $\text{Me}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$	46
6.8.	Tieftemperatur-Raman-Spektrum von $\text{MeSe}(\text{N}_3)_3$	50
6.9.	Berechnete Strukturen von $\text{Me}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ und $\text{MeSe}(\text{N}_3)_3$	51

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

7.1. Darstellung von 2,2'-Diidobiphenyl	53
7.2. Darstellung von Dibenzoselenophen	54
7.3. Darstellung von Dibenzo[1,2]diselenin	56
7.4. Molekülstruktur von biphenSeO · HF	59
7.5. Molekülstrukturen von biphenSeCl ₂ und biphenSeBr ₂	60
7.6. Intermolekulare Kontakte in biphenSeCl ₂ und biphenSeBr ₂	61
7.7. Molekülstruktur von biphenSe · I ₂	62
7.8. Molekülstruktur von biphenSe ₂ · I ₂	65
7.9. Intermolekulare Kontakte in biphenSe ₂ · I ₂	66
8.1. Benennungsschema und räumliche Anordnung der Atome im Dinitramid- Anion	68
8.2. Definition des „bend“-Winkels im Dinitramid-Anion	68
8.3. Koordinationsmöglichkeiten an das Dinitramid-Anion	69
8.4. Raman-Spektrum von Ag[N(NO ₂) ₂]	71
8.5. Molekülstruktur von Ag[N(NO ₂) ₂]	72
8.6. Sekundäre Wechselwirkungen in Ag[N(NO ₂) ₂]	72
8.7. Molekülstruktur von [Ph ₃ Te][N(NO ₂) ₂]	76
8.8. Intermolekulare Kontakte in [Ph ₃ Te][N(NO ₂) ₂]	77
8.9. Molekülstruktur von [Ph ₃ Se][N(NO ₂) ₂]	77
8.10. Molekülstruktur von [Ph ₃ S]N ₃	81
8.11. Molekülstruktur von Li[N(NO ₂) ₂] · 2 H ₂ O	84
8.12. Intermolekulare Kontakte in Li[N(NO ₂) ₂] · 2 H ₂ O	85
8.13. Molekülstruktur von [C ₅ H ₆ N][N(NO ₂) ₂]	85
8.14. Elementarzelle von [C ₅ H ₆ N][N(NO ₂) ₂]	86
9.1. ¹²⁵ Te-NMR-Spektrum der Umsetzung von Mes ₂ TeF ₂ mit Me ₃ SiN(NO ₂) ₂	92
10.1. Molekülstruktur des Anions in [Ph ₃ S][Ag(N ₃) ₂]	97
10.2. Koordination des Silberatoms in [Ph ₃ S][Ag(N ₃) ₂]	97
10.3. Koordination des Silberatoms in [Ph ₄ P][Ag(N ₃) ₂]	98
10.4. Molekülstruktur von [Ag ₂ (SiF ₆)(CH ₃ CN) ₂] _∞	101

11.1. Darstellung von Bis(2-dimethylaminomethylphenyl)tellur(IV)difluorid und -azid	104
11.2. Darstellung von 2-Dimethylaminomethylphenyltellur(IV)trifluorid und - azid	105
11.3. ^{19}F - und ^{125}Te -NMR-Spektrum von $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeF}_3$	106
11.4. Molekülstruktur von $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeF}_3$	107
11.5. Entstehung von $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ und $[(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeOH}]_2\text{-}$ $[\text{SiF}_6]$	109
11.6. Molekülstruktur von $[(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeOH}]_2[\text{SiF}_6] \cdot 4\text{CHCl}_3$	110
11.7. Molekülstruktur von $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$	111
11.8. Elementarzelle von $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$	112
11.9. ^{19}F - und ^{125}Te -NMR-Spektrum von $[(2\text{-Me}_2\text{N(H)CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeOF}_3]^+$	113
11.10. Kation aus der Molekülstruktur von $[(2\text{-Me}_2\text{N(H)CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeOF}_3]_2\text{-}$ $[\text{SiF}_6]$	114
12.1. Darstellung der binären Selen(IV)azide	118
12.2. Zersetzung von Se(CN)_4 zu Se(CN)_2 und Molekülstruktur von $[\text{SeOF}_3]^-$	118
12.3. Darstellung der Organoselen(IV)fluoride und -azide	119
12.4. Halogenierungsreaktionen von biphenSe	120
12.5. Molekülstrukturen von $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ und $[\text{Ph}_3\text{Se}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$	121
12.6. Molekülstrukturen von $\text{Ag}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ und $[\text{Ag}(\text{N}_3)_2]^-$	122
12.7. Molekülstrukturen von RTeF_3 und $[\text{R}_2\text{TeOF}_3]^+$	122

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Tabellenverzeichnis

3.1.	^{77}Se -, ^{125}Te - und ^{14}N -NMR-Daten der binären Selen- und Tellurazide	16
4.1.	Vergleich zwischen berechneten und beobachteten Raman-Frequenzen für $\text{Se}(\text{CN})_2$	24
4.2.	Ergebnisse der Rechnungen zu $\text{Se}(\text{CN})_4$ und $\text{Se}(\text{CN})_2$	26
5.1.	^{77}Se - und ^{19}F -NMR-Daten der Selenfluoride	32
5.2.	Quantenchemische Rechnungen für das $[\text{SeOF}_3]^-$ -Anion	34
6.1.	NMR-Resonanzen der Organoselen(IV)difluoride	39
6.2.	NMR-Resonanzen der Organoselen(IV)diazide	45
6.3.	NMR-Resonanzen der Organoselen(IV)trifluoride	47
6.4.	NMR-Resonanzen der Organoselen(IV)triazide	49
6.5.	Ausgewählte berechnete und experimentelle Raman-Schwingungen für $\text{Me}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ und $\text{MeSe}(\text{N}_3)_3$	52
7.1.	^{77}Se -NMR-Resonanzen der Halogen-Verbindungen von Dibenzoselenophen und Dibenzo[1,2]diselenin	58
8.1.	^{125}Te -, ^{77}Se - und ^{14}N -NMR-Resonanzen der Triorganochalkogenoniumdinitramide	74
8.2.	Ausgewählte Abstände und Winkel für das Dinitramid-Anion in $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ und $[\text{Ph}_3\text{Se}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$	78
8.3.	Zuordnung der beobachteten Schwingungsbanden für das Dinitramid-Anion in den Triorganochalkogenoniumdinitramiden	79
8.4.	^{14}N -NMR-Resonanzen der Triorganosulfoniumazide	80

TABELLENVERZEICHNIS

8.5. Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{Li}[\text{N}(\text{NO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$	87
9.1. ^{125}Te - und ^{14}N -NMR-Resonanzen der Diorganotellur(IV)bis(dinitramide)	92
11.1. ^{125}Te -, ^{19}F - und ^{14}N -NMR-Resonanzen der donorstabilisierten Tellur(IV)fluoride und -azide	106
A.1. Kristallstrukturdaten für $\text{Se}(\text{CN})_2$, $[\text{PNP}][\text{SeOF}_3]$ und $\text{Se}(\text{dte})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.	162
A.2. Kristallstrukturdaten für Mes_2SeF_2 , $\text{Mes}_2\text{SeO} \cdot \text{HF}$ und $[\text{Mes}_2\text{SeOH}]_2[\text{SiF}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	163
A.3. Kristallstrukturdaten für $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SeO} \cdot \text{HF}$, biphenSe und biphenSeO $\cdot \text{HF}$	164
A.4. Kristallstrukturdaten für biphenSeCl ₂ , biphenSeBr ₂ und biphenSe $\cdot \text{I}_2$. .	165
A.5. Kristallstrukturdaten für biphenSe ₂ $\cdot \text{I}_2$, $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ und $[\text{Ph}_3\text{Se}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$	166
A.6. Kristallstrukturdaten für $[\text{Ph}_3\text{S}][\text{N}_3]$, $\text{Li}[\text{N}(\text{NO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$	167
A.7. Kristallstrukturdaten für $[\text{Ph}_3\text{S}][\text{Ag}(\text{N}_3)_2]$, $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}(\text{N}_3)_2]$ und $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)]_2[\text{SiF}_6]$	168
A.8. Kristallstrukturdaten für $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeF}_3$, $[(2\text{-Me}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeOF}_3]_2[\text{SiF}_6]$ und $[(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeOH}]_2[\text{SiF}_6]$	169
A.9. Kristallstrukturdaten für $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ und $[\text{Ph}_3\text{S}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$.	170
B.1. Tabellarische Übersicht der NMR-Daten	171
C.1. Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen für $\text{Se}(\text{N}_3)_4$, $[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$ und $[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$	176
C.2. Quantenchemische Rechnungen für $\text{Me}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ und $\text{MeSe}(\text{N}_3)_3$	177

I.

Einleitung

1. Historischer Überblick

Die 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente umfasst die Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, sowie das radioaktive Polonium. Da die ersten beiden Elemente der Gruppe maßgeblich am Aufbau der natürlichen Erze (Oxide und Sulfide) beteiligt sind, trägt die Gruppe den Namen Chalkogene (griech.: chalkos = Erz, gennan = erzeugen). Während Schwefel wegen seines elementaren Vorkommens bereits in prähistorischen Zeiten bekannt war und bereits in der Antike beispielsweise als Räuchermittel oder zur Schwarzpulverherstellung verwendet worden ist, wurde elementarer Sauerstoff 1771 von C. W. SCHEELE und, unabhängig davon, 1774 von J. PRIESTLEY „entdeckt“. Einige Jahre später (1782) entdeckte der Chemiker und Mineraloge F. J. MÜLLER VON REICHENSTEIN (Abb. 1.1) das Tellur,¹ dessen Namen auf M. H. KLAPROTH zurückgeht (lat.: tellus = Erde).² Als letztes nicht-radioaktives Element der 16. Gruppe wurde 1818 das Selen von J. J. BERZELIUS (Abb. 1.1) entdeckt. Angelehnt an das chemisch sehr ähnliche Element Tellur, wurde das neue Element nach der griechischen Mondgöttin *Selene* benannt.



Abbildung 1.1.: F. J. MÜLLER VON REICHENSTEIN, *Briefmarke zum 250. Geburtstag (links) und J. J. BERZELIUS (rechts).*

1. Historischer Überblick

Während Sauerstoff und Schwefel ausgesprochene Nichtmetalle sind, kommt Selen neben einer typischen nichtmetallischen Form (rotes Selen), auch bereits in halbleitenden Modifikationen (graues Selen) vor. Das höhere Homologe Tellur kommt hauptsächlich in halbleitender bzw. metallischer Form vor, sodass Selen und Tellur als Halbmetalle aufzufassen sind. Die ersten Verbindungen von Selen und Tellur mit einem organischen Substituten waren Dialkyl-Verbindungen, die sich durch einen lange Zeit anhaftenden und abstoßenden Geruch auszeichneten.³⁻⁶ Diese leichtflüchtigen Alkyl-Verbindungen, wie auch insbesondere die Wasserstoffverbindungen H_2Se und H_2Te , übertreffen teilweise die Giftigkeit von Schwefelwasserstoff und greifen die Schleimhäute und Augen sehr heftig an.⁷

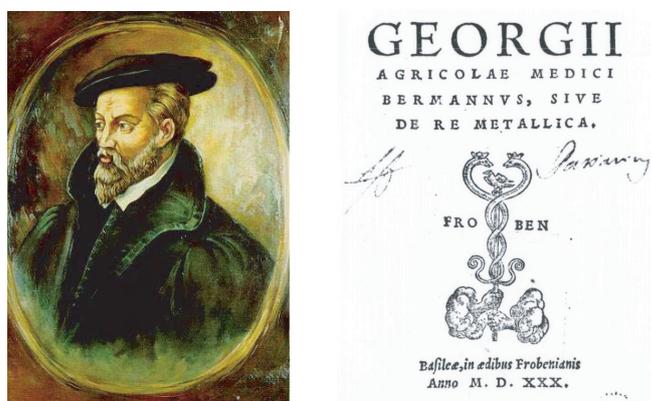


Abbildung 1.2.: G. AGRICOLA (links) und Titelbild seines Werkes „De Re Metallica“ (rechts).

Die Fluorchemie beginnt mit dem Flussspat, CaF_2 , der von G. AGRICOLA (bürgerlicher Name G. BAUER bzw. PAWER) in seinem Werk *De Re Metallica* als Flussmittel bei der Erzschnmelze beschrieben wird (Abb. 1.2).⁸ In der Folgezeit schlugen zahlreiche Versuche elementares Fluor darzustellen fehl, wobei die Gefahren die von dem neuen Element ausgingen nicht zu verachten waren. So berichten L. J. THÉNARD und J. L. GAY-LUSSAC im Jahr 1809 sehr detailliert über von Flusssäure verursachte Verletzungen, die außerordentlich schmerzhaft waren und schwer heilende tiefe Wunden auf der Haut hinterließen.⁹

„Die sonderbarste von allen Eigenschaften dieser tropfbaren Flußsäure, ist ihre Einwirkung auf die Haut: kaum daß sie dieselbe berührt, so desorganisirt sie sie auch es zeigt sich sogleich ein weißer Fleck, der bald schmerzt: die benachbarten Theile werden ebenfalls weiß und

schmerzen, und nicht lange nachher entsteht eine glockenförmige Blase, die auf einer sehr dicken weißen Haut besteht, und Eiter enthält. Die Menge der Säure sey noch so gering, immer treten diese Wirkungen ein, nur langsamer, mannmahl erst nach 7 bis 8 Stunden, aber selbst dann schmerzt der Brandfleck noch so stark, dass er am Schlaf hindern und ein Wundfieber veranlassen kann.“⁹

Dennoch sahen sich einige Chemiker dadurch nicht zu besonderer Vorsicht aufgerufen und zahlten einen hohen Preis für ihre Arbeit mit dem giftigen Stoff. Neben schweren Lungenschäden gab es auch Todesfälle bei den vergeblichen Versuchen elementares Fluor zu isolieren. Dem französischen Chemiker H. MOISSAN (Abb. 1.3) gelang im Jahr 1886 schließlich das schwierige Unterfangen, wofür er unter anderem auch 20 Jahre später mit dem Nobelpreis belohnt worden ist.¹⁰ Nach Ende des ersten Weltkrieges wurden von den Amerikanern die Ergebnisse ihrer Fluor-Elektrolyse, die sie im Rahmen ihrer Chemiewaffen-Forschung gewonnen haben, detailliert beschrieben.¹¹ Auch in Deutschland leisteten, besonders nach dem Beginn der Blütezeit der Fluorchemie Ende der 1960er Jahre, zahlreiche Wissenschaftler ihren Beitrag zur Fluorchemie.¹² Heute sind Verbindungen des Fluors, sowie elementares Fluor, wirtschaftlich wie strategisch sehr bedeutend. Sie werden unter anderem eingesetzt zur Herstellung von Stahl, Aluminium, Magnesium, sowie in der Glas-, Keramik- und Zementindustrie, ferner bei der Uranaufbereitung zur Nutzung von Kernenergie für friedliche wie militärische Zwecke. Ebenso haben Fluorverbindungen heutzutage eine große Bedeutung bei Alkylierungsprozessen zur Herstellung von Kraftstoffen und bei der Produktion einer weit reichenden Klasse an Substanzen, die als Treibmittel, Kunststoffe, Schmiermittel, Kampfstoffe oder Arzneistoffe Anwendung finden.

Die Anfänge der Chemie der anorganischen Azide geht auf die erstmalige Synthese der Stickstoffwasserstoffsäure, HN_3 , durch *Theodor* CURTIUS (Abb. 1.3) im Jahr 1890 zurück.¹³ Obwohl zu dieser Verbindungsklasse einige überaus explosive und unberechenbare Verbindungen zählen, ist das Interesse an dieser Chemie bis heute ungebrochen. Während ionische Azide wie z. B. LiN_3 und NaN_3 nicht zu Explosionen neigen und daher auch, wie im Falle von NaN_3 , käuflich zu erwerben sind, sind kovalent gebundene Azide zum Teil extrem schlag- und reibeempfindlich.^{14–16} Dies ist auf die unterschiedliche Bindungssituation in einem ionischen Azid, in dem beide N–N-Bindungen gleich stark sind, gegenüber einem kovalenten Azid, in welchem die endständige N–N-Bindung

1. Historischer Überblick



Abbildung 1.3.: H. MOISSAN (*links*) und T. CURTIUS (*rechts*).

stärker, und damit die Bildung von elementarem Stickstoff vorprogrammiert ist, zurückzuführen. Darüber hinaus stellt die Giftigkeit, die von Stickstoffwasserstoffsäure und vieler ihrer Derivate, wie z. B. CH_3N_3 oder Me_3SiN_3 , ausgeht, eine weitere Gefahr dar. Diese ist mit der Giftigkeit von Blausäure zu vergleichen und kann bekanntermaßen zu starken Kopfschmerzen führen.¹⁷

Kombiniert man die teilweise sehr giftigen und übel riechenden Selen- und Tellur-Verbindungen mit der Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit des Elements Fluor und der Explosivität einer energetischen, stickstoffhaltigen Gruppe, so hat man fast alles was das Chemikerherz begehrt. Eine präparativ aufwendige, teilweise gefährliche, aber auch hochinteressante und überraschende Chemie, die es weiter zu erforschen gilt.

2. Aufgabenstellung

Die Verbindungsklasse der Chalkogenazide war bis zu Beginn der Arbeiten im Arbeitskreis KLAPÖTKE lediglich durch vereinzelte Hinweise in der Literatur, hauptsächlich auf dem Sektor der Tellurazide, beschrieben.¹⁸⁻²¹ Auch existieren einige Berichte über Schwefelazide, sowie die, in der organischen Synthese verwendeten, Sulfinyl- und Sulfonylazide RSON_3 und RSO_2N_3 .²²⁻²⁵ Dagegen waren Selenazide bislang nur als *in situ* generierte Azidoselenenierungs-Reagenzien beschrieben;^{26,27} ein Bericht über ein angeblich isoliertes Selenazid wurde kurz darauf von den gleichen Autoren aufgrund der Nicht-Reproduzierbarkeit zurückgezogen.^{28,29}

Vor einigen Jahren wurde im Arbeitskreis KLAPÖTKE von I. SCHWAB³⁰ zunächst mit einer systematischen Studie über Tellur(IV)azide des Typs $\text{R}_{4-x}\text{Te}(\text{N}_3)_x$ begonnen. Die sich daraus ergebenden möglichen Verbindungen sind die kovalenten Vertreter $\text{R}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$, $\text{RTe}(\text{N}_3)_3$ und $\text{Te}(\text{N}_3)_4$, sowie die ionischen Telluronium-Salze $[\text{R}_3\text{Te}]\text{N}_3$, die alle dargestellt und charakterisiert werden konnten.³¹⁻³⁷ Die Synthese von Telluraziden in den Oxidationsstufen II und VI war ebenfalls erfolgreich. So konnten im Falle der Tellur(VI)azide jeweils ein Mono- und Diazid des Typs R_5TeN_3 und $\text{R}_4\text{Te}(\text{N}_3)_2$ isoliert und auch strukturell charakterisiert werden.³⁸ Die Synthese und Isolierung von entweder sehr sperrigen oder donorstabilisierten Tellur(II)aziden gelang, im Gegensatz zu den Tellur(IV)- und Tellur(VI)aziden, nicht aus den Fluoriden mittels Me_3SiN_3 , sondern aus den entsprechenden Tellurenliodiden mit Silberazid.³⁹

Selenazide scheinen dahingegen sehr viel instabiler zu sein. Bislang konnte nur auf dem Gebiet der Selen(II)azide eine bei Raumtemperatur haltbare donorstabilisierte Verbindung, 2- $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SeN}_3$, isoliert werden, und diese auch strukturell charakterisiert werden.⁴⁰

Chalkogencyanide sind nicht sehr häufig, so wurden im Arbeitskreis KLAPÖTKE die ersten Organtellur(IV)cyanide dargestellt, charakterisiert und vor ein paar Jahren auch

2. Aufgabenstellung

die erste Struktur erhalten.^{41,42} Die Verbindungsklasse der homoleptischen Chalkogen-cyanide ist hauptsächlich beschränkt auf die Oxidationsstufe II. Die jeweiligen Dicyanide sind seit längerem mehr oder weniger gut beschrieben.⁴³⁻⁴⁸ Vor einigen Jahren war es dann möglich die Kristallstruktur von $\text{Te}(\text{CN})_2$ aufzuklären, sowie erstmals das Tetracyanid, $\text{Te}(\text{CN})_4$, darzustellen und zu isolieren; nur von hypothetischer Natur dagegen ist $\text{Te}(\text{CN})_6$.⁴⁹

Aufbauend auf diesen knapp geschilderten Ergebnissen soll versucht werden, neue unbekannte, interessante Chalkogenpseudohalogenid-Verbindungen und andere möglichst energiereiche Chalkogen-Verbindungen zu synthetisieren und zu charakterisieren. Wie ersichtlich, sind Selenazide bislang nur von der Oxidationsstufe II untersucht worden. Die Darstellung von Selen(IV)aziden soll, ausgehend von geeigneten Verbindungen des Typs R_2SeF_2 mit sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten, analog den Tellur-Verbindungen mit Me_3SiN_3 als Azid-Transfer-Reagenz untersucht werden. Bei isolierbaren Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ könnten anschließend die erhaltenen Informationen in potentiell denkbare Verbindungen des Typs $\text{RSe}(\text{N}_3)_3$ eingebracht werden. Die Synthese eines Tetraazides, $\text{Se}(\text{N}_3)_4$, wäre ausgehend von SeF_4 dann auch vorstellbar, jedoch sollte diese Verbindung noch wesentlich instabiler als das analoge, auf zwei verschiedenen Routen dargestellte Tellurtetraazid, $\text{Te}(\text{N}_3)_4$, sein.^{33,50} Das analoge Schwefelazid, $\text{S}(\text{N}_3)_4$, ist bereits Gegenstand theoretischer Untersuchungen gewesen;⁵¹ jedoch wird eine Existenz dieser Verbindung stark angezweifelt, man denke in diesem Zusammenhang an das bereits sehr instabile Schwefeltetrachlorid. Anionische Azidoselenite(IV) des Typs $[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$ bzw. $[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ (die höheren Homologen wurden im Arbeitskreis KLAPÖTKE ($[\text{Te}(\text{N}_3)_5]^-$) und von K. O. CHRISTE ($[\text{Te}(\text{N}_3)_6]^{2-}$) dargestellt)^{33,38,50} sollten zugänglich sein, ausgehend von den entsprechenden bekannten Fluoroseleniten(IV) $[\text{SeF}_5]^-$ bzw. $[\text{SeF}_6]^{2-}$.^{52,53} Nachdem vor kurzem, im Anschluss an die Arbeiten im Arbeitskreis,⁴⁹ die Kristallstruktur von $\text{Te}(\text{CN})_4$ aufgeklärt werden konnte,⁵⁴ ist eine Synthese und Charakterisierung des bislang unbekanntenen binären Selen(IV)cyanids, $\text{Se}(\text{CN})_4$, durchaus reizvoll.

Ein weiteres reizvolles Gebiet im Zuge dieser Untersuchungen wäre die Synthese von neuartigen Verbindungen von kovalenten Chalkogen-Dinitramiden des Typs z. B. $\text{R}_2\text{Te}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$, ebenfalls ausgehend von den entsprechenden Diorganotellur(IV)dihalogeniden R_2TeHal_2 (Hal = Cl, Br, I) mit Silberdinitramid.⁵⁵ Die Synthese

eines bislang unbekanntes $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{NO}_2)_2$, als Transfer-Reagenz analog zu anderen Trimethylsilylhalogeniden bzw. -pseudohalogeniden, wäre von Vorteil und soll untersucht werden. Wie bereits eingehend beschrieben, sind ionische Telluronium- und Selenoniumpseudohalogenide bekannt. Analog dazu könnten die entsprechenden ionischen Dinitramid-Verbindungen des Typs $[\text{R}_3\text{Ch}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (Ch = Te, Se, S) dargestellt und deren Eigenschaften untersucht werden.

2. Aufgabenstellung

II.

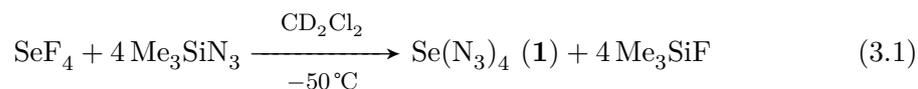
Gang der Untersuchungen

3. Binäre Selen-Stickstoff-Verbindungen

3.1. Das Selentetraazid

Binäre Chalkogenazide haben in den letzten Jahren das Interesse zweier Arbeitsgruppen geweckt. Außerdem wurde im Zuge einer theoretischen Studie der stickstoffreichen Schwefel-Verbindungen $S(N_3)_n$ ($n=1-4$) auch das neutrale Schwefel(IV)azid $S(N_3)_4$ betrachtet.⁵¹ Die binären Tellurazide $[Te(N_3)_3]^+$, $Te(N_3)_4$, $[Te(N_3)_5]^-$ und $[Te(N_3)_6]^{2-}$ wurden hergestellt und charakterisiert.^{19,33,50} Die berechneten Strukturen der neutralen Tellurazide $Te(N_3)_4$ und $Te(N_3)_6$ wurden ebenso beschrieben.^{38,50} Dieser vielseitigen Chemie binärer Tellur-Stickstoff-Verbindungen^{19,33,38,50,56-62} stehen bis jetzt an binären Selen-Stickstoff-Verbindungen einzig Selenitride gegenüber.^{63,64} Im Folgenden wird über die ersten binären Selenazid-Verbindungen: $Se(N_3)_4$, $[Se(N_3)_5]^-$ und $[Se(N_3)_6]^{2-}$ berichtet.

Analog zu der bereits beschriebenen Synthese von $Te(N_3)_4$ ^{33,50} wurde SeF_4 mit Me_3SiN_3 in CD_2Cl_2 bei $-50^\circ C$ umgesetzt. Dabei wurde eine gelbe Lösung von $Se(N_3)_4$ (**1**) mit blassgelbem Niederschlag erhalten (Gl. 3.1).



Das reine Tetraazid **1** ist ein zitronengelber, in CD_2Cl_2 schlecht löslicher Feststoff. Die Verbindung ist bei $-50^\circ C$ nur einige Stunden haltbar und auch in feuchtem Zustand hochexplosiv.* Aus diesem Grund war die Handhabung der Verbindung erschwert, und die Charakterisierung beschränkte sich auf die Lösungen. Die Zersetzung im NMR-

*Eine von K. O. CHRISTE unabhängig dargestellte Probe von **1**, explodierte bei $-64^\circ C$ ohne ersichtlichen Grund bereits ohne Entfernen des überstehenden Lösungsmittels SO_2 .

3. Binäre Selen-Stickstoff-Verbindungen

Röhrchen zeigt die Farben von grauem Selen, rotem Selen und dem gewünschten gelben Selentetraazid (Abb. 3.1).

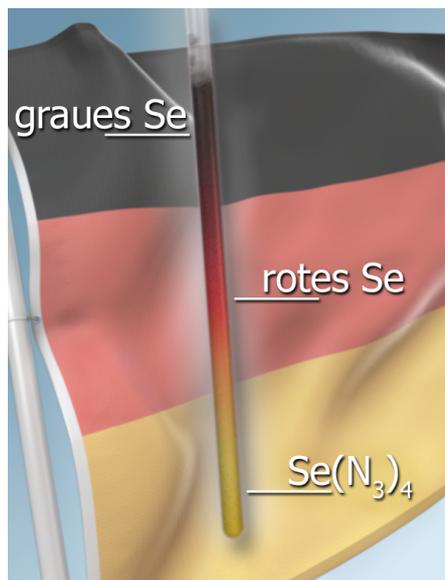


Abbildung 3.1.: Zersetzung im NMR-Röhrchen von $\text{Se}(\text{N}_3)_4$ (**1**).

Das Selentetraazid **1** wurde mit Raman- und NMR-Spektroskopie charakterisiert.[†] Die Struktur der Verbindung war von erheblichen Interesse, da unsere B3LYP-Rechnungen zwei Minimumstrukturen (siehe Abb. 3.2 und im Anhang unter Tab. C.1) mit der gleichen Energie vorausgesagt hatten. Eine der berechneten Strukturen sieht eine trigonal-pyramidale C_2 -Anordnung vor, analog zu den bekannten Strukturen der Pnikogentetrahalogenide, den isoelektronischen Tetrafluorhalogen-Kationen^{65–68} und der berechneten Struktur von $\text{Te}(\text{N}_3)_4$.^{38,50} Die Struktur ist abgeleitet von einer pseudo-trigonalen Bipyramide, in welcher das freie Elektronenpaar des Sells sterisch aktiv ist und eine äquatoriale Position besetzt. Für $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ wurden drei verschiedene C_2 -Strukturen vorhergesagt,^{38,50} doch diese unterscheiden sich nur in der Orientierung der Azid-Liganden, und eine der Strukturen ist identisch mit der für **1** vorhergesagten.

Die zweite Minimumstruktur ist eine, für die Hauptgruppenchemie sehr ungewöhnliche, tetragonale Pyramide mit C_4 -Symmetrie. In dieser Struktur gibt es vier äquivalente Se–N-Bindungen und N–Se–N-Winkel. Die vier N_α -Atome bilden die tetragonale Ebene, das Selenatom befindet sich deutlich über dieser Ebene, und die vier Azid-Liganden

[†]Das Raman-Spektrum wurde an der USC in Los Angeles aufgenommen.

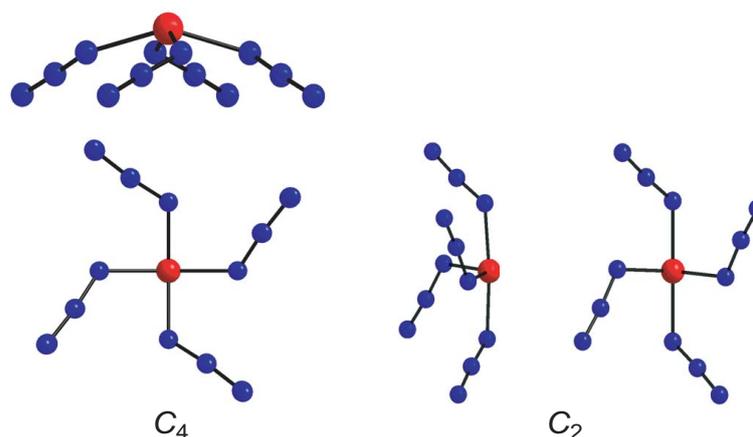


Abbildung 3.2.: Berechnete Strukturen der C_4 -(Seitenansicht und Ansicht von oben entlang der C_4 -Achse) und C_2 -symmetrischen (Seitenansicht zur Betonung der pseudo-trigonal-bipyramidalen Struktur bzw. Ähnlichkeit zur C_4 -Struktur) Isomere von $\text{Se}(\text{N}_3)_4$ (**1**). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: C_4 -Isomer: $\text{Se}-\text{N}$ 2.050, $\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta$ 1.260, $\text{N}_\beta-\text{N}_\gamma$ 1.172, $\text{N}-\text{Se}-\text{N}$ 149.0, $\text{Se}-\text{N}-\text{N}$ 122.1, $\text{N}-\text{N}-\text{N}$ 175.1; C_2 -Isomer: $\text{Se}-\text{N}_{ax}$ 2.008, $\text{Se}-\text{N}_{\text{äq}}$ 1.951, $(\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta)_{ax}$ 1.259, $(\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta)_{\text{äq}}$ 1.273, $(\text{N}_\beta-\text{N}_\gamma)_{ax}$ 1.172, $(\text{N}_\beta-\text{N}_\gamma)_{\text{äq}}$ 1.165, $(\text{N}-\text{Se}-\text{N})_{ax}$ 174.1, $(\text{N}-\text{Se}-\text{N})_{\text{äq}}$ 114.0, $(\text{Se}-\text{N}-\text{N})_{ax}$ 126.2, $(\text{Se}-\text{N}-\text{N})_{\text{äq}}$ 118.3, $(\text{N}-\text{N}-\text{N})_{ax}$ 175.0, $(\text{N}-\text{N}-\text{N})_{\text{äq}}$ 174.4.

zeigen von diesem weg. Daher sollte ein sterisch aktives freies Elektronenpaar am Selen vorliegen, das sich auf der vierzähligen Achse befindet. Diese C_4 -Struktur ist nahe am Übergangszustand eines Berry-Mechanismus für einen äquatorial-axialen Ligandenaustausch in trigonal-bipyramidal koordinierten Molekülen.⁶⁹ In **1** könnte dieser Übergangszustand durch die Minimierung der gegenseitigen Abstoßung der Azid-Liganden ein lokales Minimum darstellen. Die Tatsache, dass die Energie im Wesentlichen ebenso hoch ist wie für die C_2 -Struktur, deutet auf eine kleine Energiebarriere bezüglich der Ligandeninversion in **1** hin. Da NMR-Spektroskopie nur auf einer langsamen Zeitskala stattfindet, konnte mithilfe dieser Methode nicht zwischen diesen beiden Isomeren unterschieden werden. Durch die wesentlich schnellere Vibrations-Spektroskopie war dagegen eine Unterscheidung zwischen dem C_2 - und C_4 -Isomer möglich.

Im ^{77}Se -NMR-Spektrum (Tab. 3.1) wurde eine Resonanz bei $\delta = 1323$ ppm beobachtet, die gegenüber der SeF_4 -Resonanz (in CD_2Cl_2 bei 0°C : $\delta = 1120$ ppm) entschirmt ist. Im ^{14}N -NMR-Spektrum konnten die Resonanzen für N_β ($\delta = -136$ ppm) und N_γ ($\delta = -173$ ppm) gut beobachtet werden, die Resonanz für N_α ($\delta = -315$ ppm) ist sehr breit und daher nur ungenau zu ermitteln. Lässt man eine Lösung von **1** langsam auf

3. Binäre Selen-Stickstoff-Verbindungen

Raumtemperatur aufwärmen, beobachtet man eine starke Gasentwicklung (Stickstoff) und die Bildung von rotem Selen. Auch bei -50°C war bereits nach 30 Minuten die Bildung von rotem Selen erkennbar.

Tabelle 3.1.: ^{77}Se -, ^{125}Te - und ^{14}N -NMR-Daten der binären Selen- und Tellurazide in ppm ($M = \text{Se}, \text{Te}$).

	^{77}Se	^{125}Te	^{14}N (Se)			^{14}N (Te)		
			β	γ	α	β	γ	α
$\text{M}(\text{N}_3)_4$	1323 ^a	1380 ^b 1376 ^c 1427 ^d	-136	-173	-315(br) ^a	-141 -140	-234 -238 ^c	-270(br) ^b
$[\text{M}(\text{N}_3)_5]^-$	1252 ^e	1258 ^f 1256 ^g	-138	-221	-309(br) ^e	-139 -138	-236 -233 ^g	-250(br) ^f
$[\text{M}(\text{N}_3)_6]^{2-}$	1246 ^e	1250 ^g	-139	-248	-292(br) ^e	-139	-239 ^g	

^a CD_2Cl_2 , -50°C ; ^b DMSO, 25°C ³³; ^c DMSO, 25°C ⁵⁰; ^d CH_3CN , 25°C ⁵⁰; ^e $[\text{PNP}^+]$ -Salz, CD_2Cl_2 , -50°C ; ^f $[\text{Me}_4\text{N}^+]$ -Salz, CD_2Cl_2 , 25°C ³³; ^g $[\text{Ph}_4\text{P}^+]$ -Salz, CH_3CN , 25°C ⁵⁰.

Das Raman-Spektrum von **1** wurde in einer SO_2 -Lösung bei -70°C aufgenommen. Durch die zusätzlichen Banden des Lösungsmittels SO_2 , des Nebenprodukts Me_3SiF und des Teflon-FEP-Reaktionsgefäßes erhält man ein kompliziertes Spektrum, im Frequenzbereich der antisymmetrischen Streckschwingung der Azid-Liganden ($2000\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$) tritt jedoch keine Überlagerung auf. Eine Analyse der Banden in diesem Bereich (Abb. 3.3) beweist eindeutig, dass **1** die C_2 -Struktur einnimmt. Im Bereich der SeN_4 -Gerüstschwingungen ist keine Unterscheidung zwischen den beiden Isomeren möglich, da unsere Rechnungen nur eine Raman-Bande mit hoher Intensität bei 384 cm^{-1} für das C_4 - und bei 388 cm^{-1} für das C_2 -Isomer vorhersagen. Das erhaltene Spektrum zeigt nur eine intensive Bande bei 362 cm^{-1} , die zu beiden Isomeren passen würde. Interessanterweise wurde für das Schwefel-Analogon $\text{S}(\text{N}_3)_4$ eine C_1 -symmetrische Struktur mit vier unterschiedlichen S–N-Bindungsängen[‡] berechnet, in der eine sehr lange Bindung (2.115 \AA) auf das Vorliegen eines ionischen Komplexes $[\text{S}(\text{N}_3)_3]^+\text{N}_3^-$ hindeutet, der leicht dissoziiert.⁵¹

[‡]Es sei darauf hingewiesen, dass häufig der Begriff *Bindungsabstand* für den Abstand zwischen zwei aneinander gebundenen Atomen verwendet wird. Der *Bindungsabstand* wäre jedoch der Abstand zwischen zwei Bindungen. Weitere unkorrekte, ungenaue oder irreführende Termini der chemischen Sprache sind in einem lesenswerten Artikel zu finden.⁷⁰

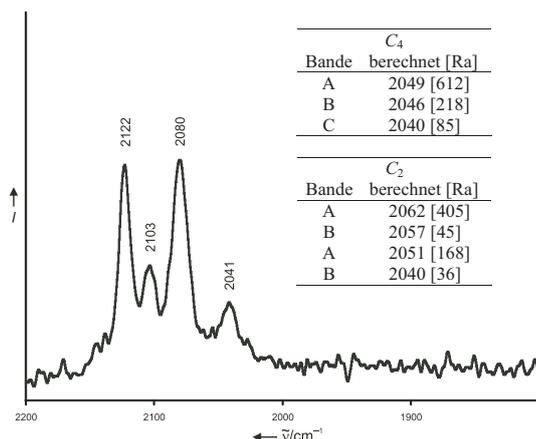
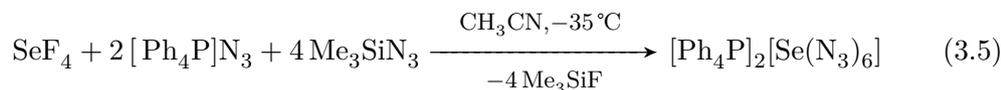
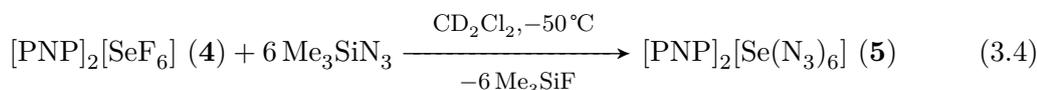
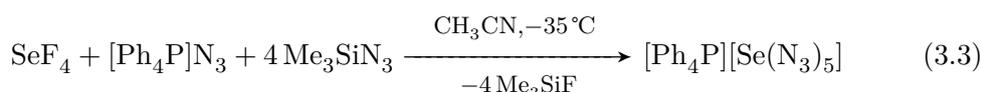
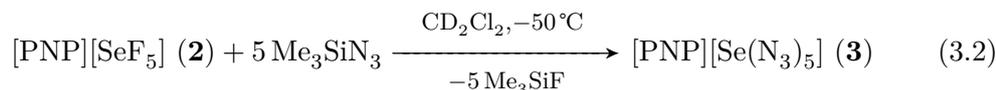


Abbildung 3.3.: Tieftemperatur-Raman-Spektrum der SO_2 -Lösung von $\text{Se}(\text{N}_3)_4$ mit einem Vergleich der beobachteten antisymmetrischen N_3 -Strettschwingung und der für das C_4 - und das C_2 -Isomer berechneten Frequenzen (mit Intensitäten).

3.2. Das Pentaazidoselenit-Anion und Hexaazidoselenit-Dianion

Wie bereits bei zahlreichen neutralen Polyazid-Verbindungen bestätigt,^{19,33,50,71–76} kann $\text{Se}(\text{N}_3)_4$ (**1**) auch durch Anionenbildung stabilisiert werden. Daher wurden die Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium (PNP^+)- (**3** und **5**) und Ph_4P^+ -Salze des Pentaazidoselenit-Anions ($[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$) und des Hexaazidoselenit-Dianions ($[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$) synthetisiert (Gl. 3.2–3.5).[§]



[§]Die als Ausgangsverbindungen verwendeten PNP-Salze, $[\text{PNP}][\text{SeF}_5]$ und $[\text{PNP}]_2[\text{SeF}_6]$, werden unter Kapitel 5.2 diskutiert.

3. Binäre Selen-Stickstoff-Verbindungen

Die Verbindungen **3** und **5** wurden NMR-spektroskopisch in CD_2Cl_2 -Lösungen charakterisiert (Tab. 3.1). Im Vergleich zu $\text{Se}(\text{N}_3)_4$ (**1**) sind die Resonanzen der Anionen, wie aufgrund der negativen Ladungen erwartet, stärker abgeschirmt (**3**, $\delta = 1252$ ppm; **5**, $\delta = 1246$ ppm) und für beide anionischen Verbindungen ähnlich. Den gleichen Trend konnte man in den ^{125}Te -NMR-Spektren der entsprechenden Tellurazide beobachten (Tab. 3.1).^{33,50}

Die Tetraphenylphosphonium-Salze des Pentaazidoselenit-Anions $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Se}(\text{N}_3)_5]$ bzw. des Hexaazidoselenit-Dianions $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Se}(\text{N}_3)_6]$ wurden von K. O. CHRISTE als temperaturempfindlicher orangefarbener bzw. roter Feststoff erhalten und mithilfe von Tieftemperatur-Raman-Spektroskopie charakterisiert. Wie aus den Abbildungen 3.4 und 3.5 ersichtlich ist, unterscheiden sich die Spektren von $[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$ und $[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$. Die Schwingungsbanden wurden durch einen Vergleich mit berechneten Spektren zugeordnet, die mit den beobachteten Spektren zufriedenstellend übereinstimmen. Die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Spektren von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Se}(\text{N}_3)_6]$ sind mit Packungseffekten zu erklären, die im Festkörper zu Verzerrungen führen. Die thermische Zersetzung von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Se}(\text{N}_3)_6]$ beim langsamen Erwärmen einer CH_3CN -Lösung von -40°C auf Raumtemperatur resultierte in der Bildung von $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{N}_3$, amorphem Selen und Stickstoff (Gl. 3.6).



Um die thermische Zersetzung von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Se}(\text{N}_3)_6]$ zu untersuchen, wurde eine Lösung des Salzes (0.4 mmol) in CH_3CN (4 mL) bei -40°C über einen Zeitraum von sechs Stunden auf Raumtemperatur erwärmt; dabei bildete sich eine gelbliche Lösung mit braunrotem Niederschlag. Die Reaktionsmischung wurde auf -196°C gekühlt und auf Stickstoff (nicht kondensierbare Verbindungen) untersucht. P, V, T -Messungen ergaben, dass sich 2.1 mmol Stickstoff gebildet hatten. Die Mischung wurde anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und der Niederschlag abfiltriert. Dieser konnte anhand seines Raman-Spektrums, welches eine einzige Bande bei 252 cm^{-1} zeigt, als amorphes Selen identifiziert werden.⁷⁷ Die hellgelbe Lösung wurde im Vakuum bis zur Trockne

eingengt; zurück blieb ein gelblicher Feststoff, der aufgrund seines Raman-Spektrums als $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{N}_3$ identifiziert wurde.⁷⁸

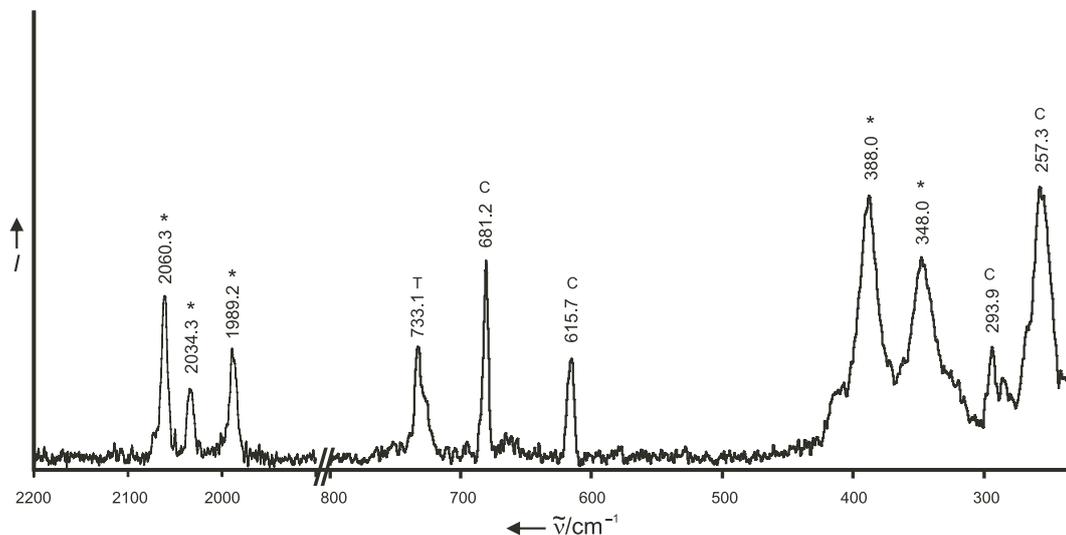


Abbildung 3.4.: Tieftemperatur-Raman-Spektrum von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Se}(\text{N}_3)_5]$. Banden für das Anion sind mit einem Stern, Banden für das Kation mit C und Banden für das Teflon-FEP-Reaktionsgefäß mit T markiert.

Die Molekülstruktur von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Se}(\text{N}_3)_6]$ wurde von K. O. CHRISTE anhand der Daten aus einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt (Abb. 3.6). Das $[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ion hat perfekte S_6 -Symmetrie mit Se–N-Bindungslängen von 2.11–2.16 Å, N_α – N_β 1.20 Å und N_β – N_γ 1.13–1.14 Å. Diese Werte sind vergleichbar mit denen aus der Strukturanalyse des Organoselen(II)azids 2-Me₂NCH₂C₆H₄SeN₃.⁴⁰ Die beobachtete Symmetrie bestätigt die theoretischen Vorhersagen und stimmt mit derjenigen der vergleichbaren Hexaazide $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^{-79,80}$, $[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]^{-75}$, $[\text{Si}(\text{N}_3)_6]^{2-81}$, $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-82}$, $[\text{Nb}(\text{N}_3)_6]^{-73}$, $[\text{Ta}(\text{N}_3)_6]^{-73}$, $\text{W}(\text{N}_3)_6^{74}$, $[\text{Ti}(\text{N}_3)_6]^{2-76}$, $[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{2-83}$ und $[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]^{2-84}$ überein. In $[\text{Te}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ liegt dagegen am Zentralatom ein freies Elektronenpaar vor, das sterisch aktiv ist.⁵⁰ Die sterische Aktivität des freien Elektronenpaares E in AX₆E-Strukturen ist ein faszinierendes Problem:^{52,85–94} Die Energiedifferenzen zwischen den O_h - und C_{3v} -Strukturen sind sehr klein, und das freie Elektronenpaar kann inaktiv oder überaus aktiv sein. Im ersten Fall können die Strukturen durch diffuse Kationen-Anionen-Wechselwirkungen und Kristallpackungseffekte beeinflusst werden. Genauso sind die Resultate von Rechnungen stark von der verwendeten Methode anhängig.

3. Binäre Selen-Stickstoff-Verbindungen

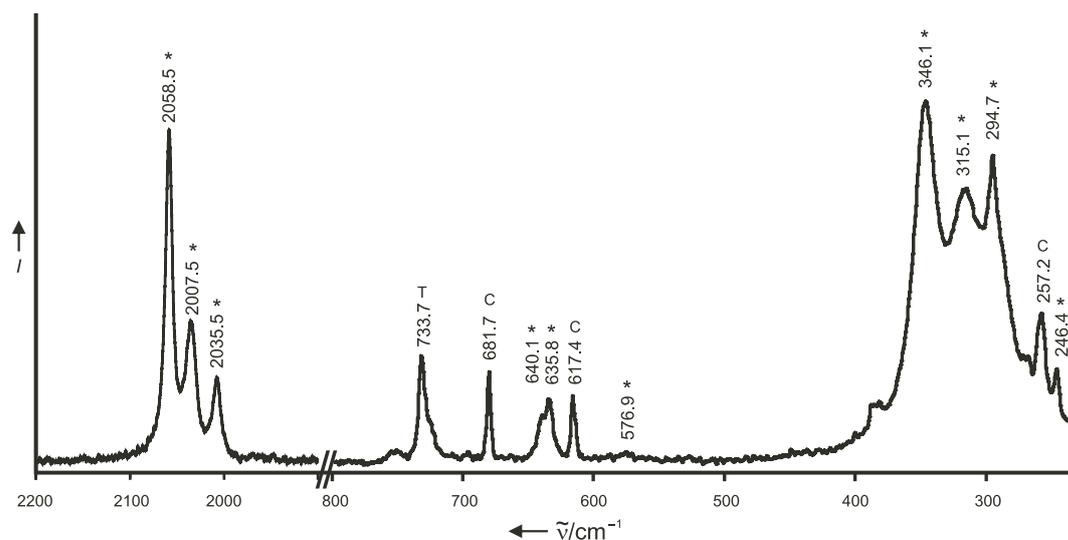


Abbildung 3.5.: Tieftemperatur-Raman-Spektrum von $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Se}(\text{N}_3)_6]$. Banden für das Anion sind mit einem Stern, Banden für das Kation mit C und Banden für das Teflon-FEP-Reaktionsgefäß mit T markiert.

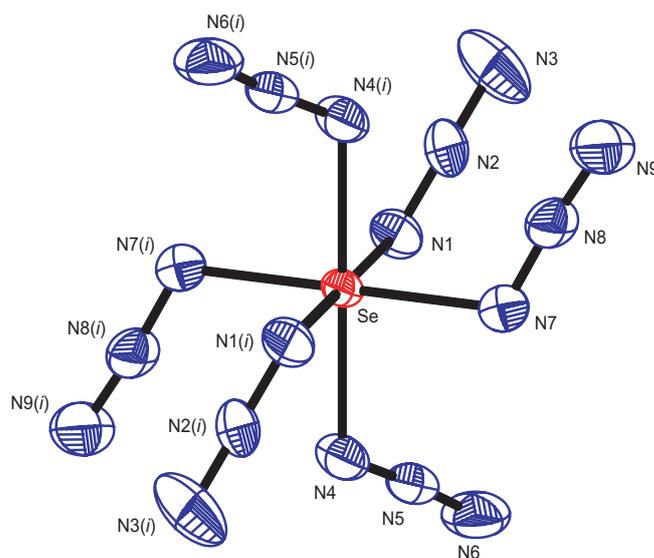


Abbildung 3.6.: Molekülstruktur des Dianions $[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Se-N1 2.132(2), Se-N4 2.113(2), Se-N7 2.155(2), N1-N2 1.204(3), N2-N3 1.140(3), N4-N5 1.199(3), N5-N6 1.140(3), N7-N8 1.205(3), N8-N9 1.125(3), N1-N2-N3 177.1(3), N4-N5-N6 175.9(3), N7-N8-N9 175.5(3), N1-Se-N4 90.89(9), N1-Se-N7 90.49(9), N4-Se-N7 89.16(9), Se-N1-N2 113.46(17), Se-N4-N5 116.21(17), Se-N7-N8 115.76(18); mit $i = -x, 2 - y, 1 - z$.

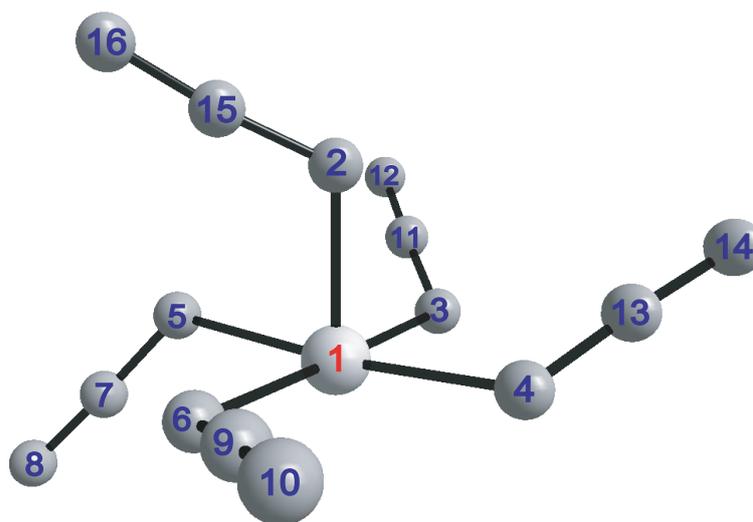


Abbildung 3.7.: Berechnete Struktur für das Anion $[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: 1–2 1.979, 1–3 2.071, 1–4 2.063, 1–5 2.138, 1–6 2.114, 2–15 1.264, 3–11 1.251, 4–13 1.251, 5–7 1.248, 6–9 1.250, 7–8 1.184, 9–10 1.182, 11–12 1.180, 13–14 1.179, 15–16 1.171, 2–1–3 86.6, 2–1–4 88.5, 2–1–5 84.7, 2–1–6 91.4, 3–1–4 89.7, 3–1–5 92.0, 4–1–5 172.8, 4–1–6 89.5, 5–1–6 88.6.

Die berechnete Struktur des $[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$ -Ions ist von einer pseudo-oktaedrischen Anordnung abgeleitet, bei der eine „axiale“ Position durch das sterisch aktive freie Elektronenpaar besetzt wird (Abb. 3.7). Die vier „äquatorialen“ N_α -Atome liegen in einer Ebene, wobei drei Azid-Liganden vom freien Elektronenpaar wegweisen, während einer zum Elektronenpaar hinweist. Die fünfte Azidgruppe besetzt die zweite „axiale“ Position und hat eine deutlich kürzere Se–N-Bindung und eine geringere Partialladung als die vier „äquatorialen“ Azidgruppen. Somit hat die Bindung zur „axialen“ Gruppe einen größeren kovalenten Charakter. Diese Feststellung stimmt mit dem Vorliegen einer 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung überein, die üblicherweise zur Klärung der Bindungssituation in hypervalenten AX_5E -Hauptgruppen-Verbindungen herangezogen wird.⁹⁵ Eine analoge Bindungssituation wird für das pseudo-trigonal-bipyramidale Isomer von **1** vorausgesagt, in dem das sterisch aktive freie Elektronenpaar des Selen dazu führt, dass die Se–N-Bindung zu den äquatorialen Azidgruppen kürzer sind und einen höheren kovalenten Anteil haben.

In allen drei Selenaziden sind die Azidgruppen stark kovalent gebunden, was sich in typischen N–N–N-Winkeln von $175\text{--}177^\circ$, längeren $\text{N}_\alpha\text{--N}_\beta$ -Bindungen (1.20 \AA in $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Se}(\text{N}_3)_6]$) und kürzeren terminalen $\text{N}_\beta\text{--N}_\gamma$ -Bindungen ($1.125\text{--}1.140\text{ \AA}$ in

3. Binäre Selen-Stickstoff-Verbindungen

$[\text{Ph}_4\text{P}]_2[\text{Se}(\text{N}_3)_6]$ ausdrückt. Die berechneten Mulliken-Partiellladungen (siehe Anhang Tab. C.1) des Selenatoms sind alle nahe eins, wobei die zusätzlichen negativen Ladungen der Anionen über die Azidgruppen verteilt sind.

4. Binäre Selencyanide

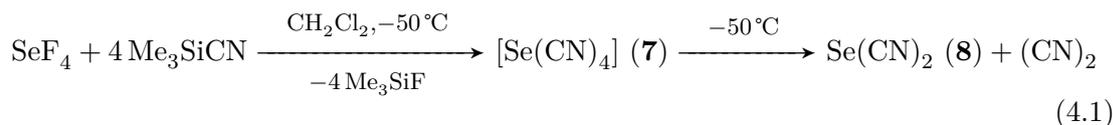
4.1. Kenntnisstand

Die einzig bekannten homoleptischen Pseudohalogenide von Selen und Tellur in der Oxidationsstufe +IV sind die binären Tetraazide $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ ^{33,50} und $\text{Se}(\text{N}_3)_4$ (im Rahmen dieser Arbeit dargestellt, siehe Kapitel 3), sowie das Tellur(IV)tetracyanid $\text{Te}(\text{CN})_4$.^{49,54,96} Von den niedervalenten Chalkogencyaniden in der Oxidationsstufe +II, $\text{Ch}(\text{CN})_2$ (Ch = S, Se, Te), gibt es eine Vielzahl an Berichten.^{44,48,97–105} Während die Kristallstrukturen von $\text{S}(\text{CN})_2$ und $\text{Se}(\text{CN})_2$ bereits vor über 40 Jahren ermittelt wurden,^{46,47,106–108} ist die Kristallstruktur der analogen Tellur-Verbindung $\text{Te}(\text{CN})_2$ erst vor einiger Zeit bestimmt worden.⁴⁹ Das Dicyanid des leichtesten Homologen, $\text{O}(\text{CN})_2$, existiert wahrscheinlich nur als Intermediat.^{43,109–112} Neben weiteren Chalkogen-Verbindungen wurde das Selendicyanid kürzlich im Rahmen des „ σ -hole“-Konzepts diskutiert und das positive Potential auf der Außenfläche des Selenatoms untersucht, mit welchem man wiederum nicht-kovalente Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen erklären kann.^{113,114}

4.2. Das Selentetracyanid

Die Umsetzung von SeF_4 mit vier Äquivalenten Me_3SiCN in Dichlormethan als Lösungsmittel bei tiefer Temperatur liefert nicht das gewünschte Selen(IV)tetracyanid $\text{Se}(\text{CN})_4$ (**7**). Stattdessen findet reduktive Zersetzung statt und es entstehen das Selen(II)dicyanid $\text{Se}(\text{CN})_2$ (**8**) und Dicyan, welche beide anschließend nachgewiesen werden konnten (Gl. 4.1).

4. Binäre Selencyanide



Dem ^{77}Se -NMR-Spektrum zufolge, welches aufgenommen wurde nachdem die Reaktionslösung für 15 Minuten bei -50°C gerührt wurde, konnte kein Hinweis für die Bildung von **7** gefunden werden. Stattdessen wird eine einzelne Resonanz bei $\delta = 292$ ppm (CH_2Cl_2) beobachtet, welche $\text{Se}(\text{CN})_2$ (**8**) zugeordnet werden kann. Die in der Literatur beschriebene Resonanz bei $\delta = 0.29$ ppm ist definitiv falsch, ebenso die Resonanz für $\text{Se}_2(\text{CN})_2$ ($\delta = 0.45$ ppm); beide Resonanzen müssen mit dem Faktor 1000 multipliziert werden, da beide in „parts per thousand“ aufgelistet sind und nicht in „parts per million“ wie im Originalartikel behauptet.¹¹⁵ Im ^{19}F -NMR-Spektrum der Reaktionslösung findet man, neben der Hauptresonanz für Me_3SiF , zusätzliche Resonanzen für Spuren von SeF_4 und SeOF_2 , letzteres ist auf eine Verunreinigung des verwendeten Selentetrafluorids zurückzuführen.

Tabelle 4.1.: Vergleich zwischen berechneten und beobachteten Raman-Frequenzen [cm^{-1}] für $\text{Se}(\text{CN})_2$ (**8**); berechnete Raman-Intensitäten in Klammern sind relative Intensitäten für die experimentell erhaltenen Intensitäten und in $\text{Å}^4 \text{amu}^{-1}$ angegeben; *ip* = in phase, *oop* = out of phase.

Schwingungsbande	berechnet	beobachtet
$\text{CN}_{stretch,ip}$	2283 (125)	2327 (86)
$\text{CN}_{stretch,oop}$	2270 (59)	2310 (24)
$\text{CSeC}_{stretch,oop}$	540 (6)	550 (12)
$\text{CSeC}_{stretch,ip}$	522 (2)	534 (5)
$\text{CSeC}_{bend/sciss}$	441 (3)	443 (7)
CSeC_{wag}	344 (2)	359 (2)
CSeC_{twist}	327 (0.4)	–
SeCN_{wag}	288 (0.2)	–
SeCN_{twist}	105 (8)	112 (24)

Nach dem Entfernen aller flüchtigen Verbindungen, konnte die Bildung von **8** ebenso mittels eines Raman-Spektrums des leicht gelblichen Rückstands belegt werden (für die Zuordnung der Schwingungen siehe Tab. 4.1). Das zweite Zersetzungsprodukt Dicyan,

(CN)₂, konnte mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie ($\delta = 96.3$ ppm in CH₂Cl₂) durch den Vergleich mit einer Referenzprobe ($\delta = 95.2$ ppm in C₆D₆) nachgewiesen werden. Im ¹⁴N-NMR-Spektrum beobachtet man eine verbreiterte Resonanz bei $\delta = -115$ ppm (CH₂Cl₂) welche ebenfalls Dicyan zugeordnet werden kann (Referenzprobe Dicyan in C₆D₆: $\delta = -111$ ppm; Me₃SiCN in CDCl₃: $\delta = -88$ ppm). Die in der Literatur beschriebene Resonanz für Se(CN)₂ bei $\delta = -80$ ppm kann nicht bestätigt werden.

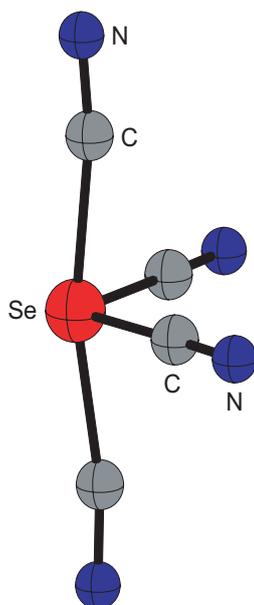


Abbildung 4.1.: Berechnete Struktur für $\text{Se}(\text{CN})_4$ (**7**) auf dem MP2/cc-pVTZ Niveau. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Se}-\text{C}_{\text{äq}}$ 1.854, $\text{C}_{\text{äq}}-\text{N}_{\text{äq}}$ 1.178, $\text{Se}-\text{C}_{\text{ax}}$ 2.066, $\text{C}_{\text{ax}}-\text{N}_{\text{ax}}$ 1.180, $\text{C}_{\text{äq}}-\text{Se}-\text{C}_{\text{äq}}$ 102.50, $\text{C}_{\text{ax}}-\text{Se}-\text{C}_{\text{ax}}$ 167.17, $\text{Se}-\text{C}_{\text{äq}}-\text{N}_{\text{äq}}$ 177.20, $\text{Se}-\text{C}_{\text{ax}}-\text{N}_{\text{ax}}$ 170.60.

Die berechnete Struktur (MP2/cc-pVTZ, Tab. 4.2) von **7** stellt eine pseudo-trigonalbipyramidale Anordnung dar, wobei das freie Elektronenpaar des Selenatoms eine äquatoriale Position einnimmt (Abb. 4.1). Die reduktive Zersetzung von **7** bezüglich **8** und einem Molekül Dicyan (Gl. 4.1) führt zu einer Energiedifferenz von $\Delta E = -71.7$ kcal mol⁻¹. Diese Berechnung unterstützt die experimentell erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Instabilität von **7**. Im Vergleich zur analogen Tellur-Verbindung ($\Delta E = -38.5$ kcal mol⁻¹), welche bei niedrigen Temperaturen nachgewiesen und als Solvat isoliert werden konnte,^{49,54} ist die reduktive Zersetzung in **7** beträchtlich begünstigt.

Das gleiche Ergebnis in Bezug auf die höhere Stabilität von Tellur-Verbindungen gegenüber den entsprechenden Selenverbindungen wurde bereits in Kapitel 3 mit dem

4. Binäre Selencyanide

Vergleich der binären Azid-Verbindungen $\text{Te}(\text{N}_3)_4$ und $\text{Se}(\text{N}_3)_4$ sowie deren Anionen beschrieben.

Tabelle 4.2.: Ergebnisse der Rechnungen zu $\text{Se}(\text{CN})_4$ (**7**) und $\text{Se}(\text{CN})_2$ (**8**).

	$\text{Se}(\text{CN})_2$	$\text{Se}(\text{CN})_4$
Punktgruppe	C_{2v}	C_{2v}
elektronischer Zustand	1A_1	$^1A'$
$-E$ [a.u.]	194.610.124	379.814.761
<i>NIMAG</i>	0	0
<i>ZPE</i> [kcal mol $^{-1}$]	9.75	18.85
$d(\text{Se}-\text{C})$ [Å]	1.842	äq. 1.854/ax. 2.066
$d(\text{C}-\text{N})$ [Å]	1.176	äq. 1.178/ax. 1.180
$d(\text{C}-\text{Se}-\text{C})$ [°]	94.9	äq.-äq. 102.5/ax.-ax. 167.1/ax.-äq. 86.0

4.3. Das Selendicyanid

Da es bei den bisher bekannten Kristallstrukturen einige Auffälligkeiten und Unstimmigkeiten, u. a. unterschiedliche Atomabstände und Winkel gibt, wurde die Kristallstruktur von $\text{Se}(\text{CN})_2$ (**8**) neu bestimmt. Einkristalle wurden durch langsames Abdampfen einer Dichlormethan-Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit 8 Molekülen in der Elementarzelle und ist in Abbildung 4.2 gezeigt.

Vor einigen Jahren wurden bereits zwei unterschiedliche Kristallstrukturen von **8** veröffentlicht. Die beiden Berichte stammen aus dem Jahr 1963 von HAZELL¹⁰⁸ und drei Jahre später von LINKE & LEMMER.⁴⁶ Während im ersten Bericht die falsche Raumgruppe (*Cmca*) vorgeschlagen wurde, wurde im zweiten Bericht die richtige Raumgruppe *Pbca*, die hier bestätigt werden kann, ermittelt. In Übereinstimmung mit den publizierten Ergebnissen, liegen in **8** einzelne Moleküle vor, die über sekundäre $\text{Se} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind. Die beiden Wechselwirkungen sind mit 2.813(9) ($\text{Se}1 \cdots \text{N}1$) und 2.835(7) Å ($\text{Se}1 \cdots \text{N}2$) deutlich unterhalb der Summe der Selen-Stickstoff VAN DER WAALS-Radien (vdWr SeN 3.45 Å¹¹⁶). Diese Wechselwirkungen sind vergleichbar mit den berichteten Wechselwirkungen von 2.81/2.74 Å,⁴⁶ aber

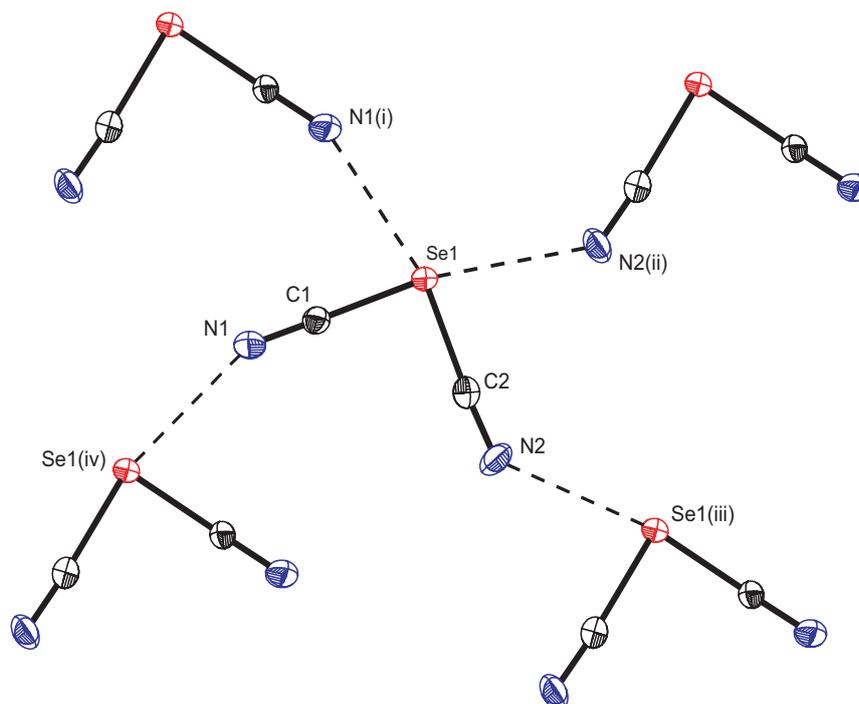


Abbildung 4.2.: Molekülstruktur von $\text{Se}(\text{CN})_2$ (**8**). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Se1}-\text{C1}$ 1.862(7), $\text{Se1}-\text{C2}$ 1.870(7), $\text{C1}-\text{N1}$ 1.138(8), $\text{C2}-\text{N2}$ 1.131(8), $\text{Se1}-\text{C1}-\text{N1}$ 179.2(7), $\text{Se1}-\text{C2}-\text{N2}$ 176.3(6), $\text{C1}-\text{Se1}-\text{C2}$ 91.3(3), $\text{Se1}\cdots\text{N1}(i)/\text{Se1}(iv)\cdots\text{N1}$ 2.813(9), $\text{Se1}\cdots\text{N2}(ii)/\text{Se1}(iii)\cdots\text{N2}$ 2.835(7); mit $i = \frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$, $ii = \frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$, $iii = \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$, $iv = \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$.

deutlich länger als die zuvor berichteten 2.35(10) \AA .¹⁰⁸ In einer theoretischen Arbeit werden diese relativ starken intermolekularen Wechselwirkungen mit dem „ σ -hole“-Konzept erklärt.^{113,114} Dabei wechselwirken Regionen mit positivem elektrostatischen Potential auf den Außenflächen der Selenatome, die aufgrund der stark elektronenziehenden Cyano-Gruppen entstehen, mit den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome benachbarter Cyano-Gruppen.

Die Se–C-Abstände $\text{Se1}-\text{C1}$ (1.862(7) \AA) und $\text{Se1}-\text{C2}$ (1.870(7) \AA) sind vergleichbar sowohl mit dem bereits früher ermittelten Wert (1.86(10) \AA)¹⁰⁷, als auch mit dem berechneten Abstand (1.86 \AA)¹¹⁵, jedoch deutlich kürzer als die etwas später ermittelten Abstände (2.08/2.01 \AA)⁴⁶. Die C–N-Bindungen ($\text{C1}-\text{N1}$ 1.138(8)/ $\text{C2}-\text{N2}$ 1.131(8) \AA) liegen inmitten der beiden publizierten Werte (1.42(15) \AA ,¹⁰⁷ 1.07/1.27 \AA ,⁴⁶ berechnet: 1.16 \AA)¹¹⁵ und sind vergleichbar mit den Bindungslängen im analogen Telluridcyanid (1.131(7)/1.149(7) \AA)⁴⁹. Die Se–C–N-Winkel sind beinahe linear ($\text{Se1}-\text{C1}-\text{N1}$

4. Binäre Selenocyanide

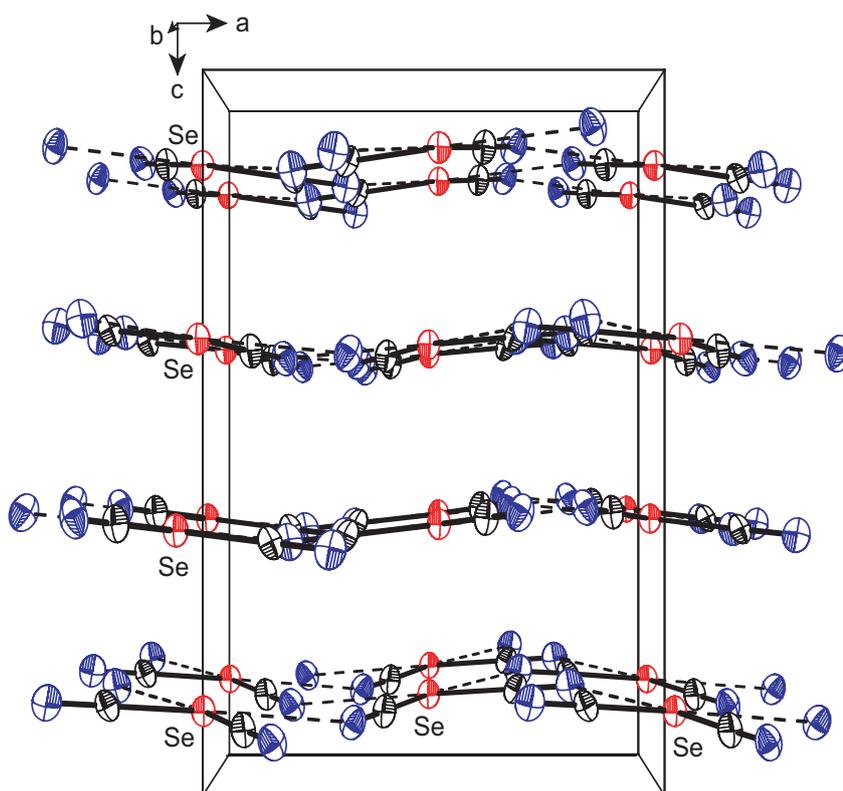


Abbildung 4.3.: Schichtstruktur von $\text{Se}(\text{CN})_2$ **8**; nur ausgewählte Atome der Übersichtlichkeit halber beschriftet.

$179.2(7)^\circ$, $\text{Se1}-\text{C2}-\text{N2}$ $176.3(6)^\circ$) und zum Teil in guter Übereinstimmung mit den bekannten Werten ($177(6)^\circ$,¹⁰⁷ $168/155^\circ$,⁴⁶ berechnet: 175° ¹¹⁵). Der $\text{C}-\text{Se}-\text{C}$ -Winkel ($91.3(3)^\circ$) ist jedoch wiederum deutlich verschieden von den publizierten Werten ($119(6)^\circ$,¹⁰⁷ 99° ,⁴⁶ berechnet: 97° ¹¹⁵) und im Vergleich mit den anderen der kleinste Winkel. Im Vergleich zur analogen Tellur-Verbindung $\text{Te}(\text{CN})_2$ (85.4°)⁴⁹ ist dieser etwas größer.

Unter Einbezug der sekundären $\text{Se}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen kann man die Geometrie um das Selenatom am besten als verzerrt quadratisch-planar beschreiben mit einem $\text{N1}(i)\cdots\text{Se1}\cdots\text{N2}(ii)$ -Winkel von $114.6(2)^\circ$ und den beiden freien Elektronenpaaren des Selenatoms jeweils über bzw. unterhalb dieser Ebene. Dies führt zu einer leicht gewellten Schichtstruktur entlang der c -Achse mit einem Abstand von ungefähr 3.9 \AA zwischen diesen Schichten (Abbildung 4.3).

LINKE & LEMMER haben als Ergebnis der beiden unterschiedlichen $\text{Se}-\text{C}$ -Bindungen daraus geschlossen, dass ein Selenocyanocyanid $\text{NC}^{-+}\text{SeCN}$ vorliegt, welches

sie ebenso für das Dicyanid des leichteren Homologen $\text{S}(\text{CN})_2$ vorgeschlagen haben. Die Ergebnisse der neuen Strukturbestimmung mit zwei nahezu gleich langen Se–C-Bindungen sprechen eindeutig gegen diese These der Bildung einer ionischen Verbindung. Stattdessen sind in **8** zwei kovalente Se–C-Bindungen vorhanden. Die gleiche Bindungssituation mit zwei kovalenten Bindungen liegt wahrscheinlich ebenso im Schwefeldicyanid vor; gestützt wird dies durch die beiden ebenso nahezu gleichen S–C-Bindungslängen von EMERSON (1.736(15)/1.718(18) Å)⁴⁵, im Gegensatz zu den Werten von LINKE & LEMMER (1.87/2.07 Å)⁴⁶.

4. Binäre Selencyanide

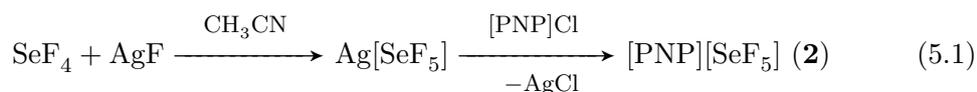
5. Binäre und ternäre Selen-Fluor-Verbindungen

5.1. Kenntnisstand

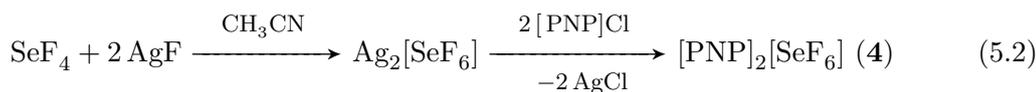
Nach der erfolgreichen Darstellung der binären Selen(IV)azide $\text{Se}(\text{N}_3)_4$, $[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$ und $[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ aus den entsprechenden binären Selen(IV)fluoriden SeF_4 , $[\text{SeF}_5]^-$ und $[\text{SeF}_6]^{2-}$ als Vorstufen, war eine weitergehende Untersuchung dieser Verbindungen durchaus reizvoll. Neben früheren Untersuchungen zu SeF_4 ^{66,67,117–119}, $[\text{SeF}_5]^-$ ^{53,120} und $[\text{SeF}_6]^{2-}$ ^{52,121}, werden ebenso die sauerstoffhaltigen Verbindungen SeOF_2 ,^{122–126} $[\text{SeO}_2\text{F}]^-$ ^{127–131} und $[\text{SeOF}_3]^-$ ^{132–134} erwähnt. Während die berechnete Struktur von $[\text{SOF}_3]^-$ ¹³⁵ und die Kristallstruktur von $[\text{TeOF}_3]^-$ ^{136,137} bereits Gegenstand in der Literatur waren, gibt es für das Selenanaloge Anion $[\text{SeOF}_3]^-$ nur schwingungsspektroskopische Daten.^{132–134}

5.2. Das Pentafluoroselenit-Anion und Hexafluoroselenit-Dianion

Die Fluoroselenite $[\text{PNP}][\text{SeF}_5]$ (**2**) und $[\text{PNP}]_2[\text{SeF}_6]$ (**4**) werden dargestellt durch Reaktion von Selen(IV)tetrafluorid mit einem bzw. zwei Äquivalenten Silber(I)fluorid analog den Gleichungen 5.1 und 5.2. Aus den so erhaltenen Silber-Salzen werden durch Umsetzung mit der äquimolaren Menge $[\text{PNP}]\text{Cl}$ die entsprechenden PNP-Salze dargestellt und mittels ^{19}F - und ^{77}Se -NMR-Spektroskopie charakterisiert (Tab. 5.1).



5. Binäre und ternäre Selen-Fluor-Verbindungen



Die ^{19}F -NMR-Resonanzen sind teilweise sehr verbreitert und zeigen keine F–F- oder F–Se-Kopplungen. Die Resonanz von **4** ($\delta = 41.5$ ppm) ist gegenüber der Resonanz von SeF_4 ($\delta = 32.1$ ppm) zu höherem Feld verschoben, aber deutlich verschieden zu dem publizierten Wert von $[\text{pip}]_2[\text{SeF}_6]$ (pip = 1,1,3,3,5,5-Hexamethylpiperidinium, $\delta = 13.4$ ppm⁵²). Die verbreiterte Resonanz von **2** ($\delta = 13.4$ ppm) stimmt mit der ^{19}F -NMR-Resonanz von $[\text{Me}_4\text{N}][\text{SeF}_5]$ ($\delta = 14.4$ ppm⁵³) relativ gut überein. In den ^{77}Se -NMR-Spektren beobachtet man die Resonanzen, die keine Aufspaltung zeigen, bei $\delta = 1264$ (**2**) bzw. 1253 ppm (**4**).

Tabelle 5.1.: ^{77}Se - und ^{19}F -NMR-Daten der Selenfluoride (δ in ppm, Lösungsmittel CD_2Cl_2 , 0°C).

	^{77}Se	^{19}F
SeF_4	1120 ^a	32.1(br) ^b
SeOF_2	1397 ^c	42.8
$[\text{PNP}][\text{SeF}_5]$ (2)	1264	13.4(br) ^d
$[\text{PNP}]_2[\text{SeF}_6]$ (4)	1253	41.5(br) ^e
$[\text{PNP}][\text{SeOF}_3]$ (6)	964	17.8

^a pur, 25°C : 1192 ppm¹³⁸; CH_3F -Lösung, -135°C : 1083 ppm¹¹⁸;

^b CH_3F -Lösung, 20°C : 28.7 ppm¹¹⁹;

^c $^1J_{\text{Se-F}} = 854$ Hz; pur, 25°C : 1378 ppm¹³⁸;

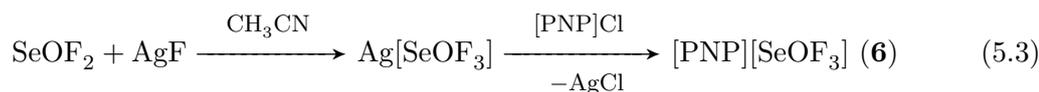
^d $[\text{Me}_4\text{N}][\text{SeF}_5]$ CH_3CN -Lösung: 14.4 ppm⁵³;

^e $[\text{pip}]_2[\text{SeF}_6]$ CH_3CN -Lösung: 13.4 ppm⁵².

5.3. Das Oxotrifluoroselenit-Anion

Aus einer konzentrierten Lösung von $[\text{PNP}][\text{SeF}_5]$ in Dichlormethan konnten bei -32°C über Nacht farblose Kristalle erhalten werden. Die Kristalle sind sehr empfindlich und zersetzen sich bei Luftkontakt bei Raumtemperatur sofort. Daher wurde ein Kristall bei 253 K unter Inertgas-Atmosphäre in perfluoriertem Öl auf einem Glasfaden angebracht und augenblicklich in den kalten Stickstoffstrom des Diffraktometers gebracht. Die Strukturlösung und -verfeinerung resultierte im Trifluoroselenit-Anion als PNP-Salz

mit fehlgeordnetem Dichlormethan als Solvat $[\text{PNP}][\text{SeOF}_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**6**). Die Entstehung dieses Anions kann durch die Anwesenheit von Spuren von SeOF_2 , nachgewiesen durch ^{19}F - und ^{77}Se -NMR-Spektroskopie, im verwendeten SeF_4 erklärt werden. Nach Gleichung 5.3 entsteht bei der Umsetzung von Silber(I)fluorid mit SeOF_2 zunächst das Silber-Salz des Trifluoroselenit-Anions, $\text{Ag}[\text{SeOF}_3]$, die weitere Umsetzung mit $[\text{PNP}]\text{Cl}$ führt schließlich zu Verbindung **6**.



Das PNP-Salz kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das $[\text{SeOF}_3]^-$ -Anion (Abb. 5.1) hat eine pseudo-trigonal-bipyramidale Anordnung mit zwei Fluoratomen in den axialen Positionen und je einem Fluor- und Sauerstoffatom in den äquatorialen Positionen. Die Unterscheidung zwischen Sauerstoff und Fluor war im Laufe des Verfeinerungsprozesses anhand der anisotropen Auslenkungsparameter möglich und die Tendenzen in den Bindungslängen stimmen relativ gut mit den anschließend berechneten Werten überein (Tab. 5.2).

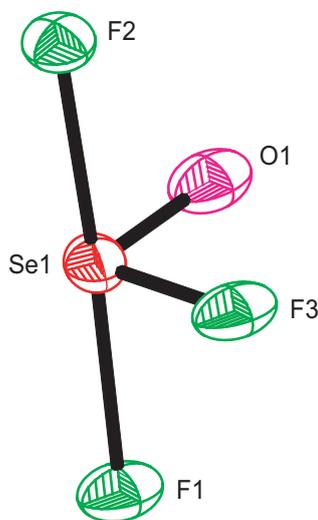


Abbildung 5.1.: Molekülstruktur des Anions in $[\text{PNP}][\text{SeOF}_3]$ (**6**). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Se1-F1 1.9020(10), Se1-F2 1.906(3), Se1-O1 1.609(3), Se1-F3 1.7668(10), F2-Se1-F1 174.79(10), F1-Se1-F3 90.70(11), F2-Se1-F3 87.52(11), F1-Se1-O1 91.80(12), F2-Se1-O1 93.39(12), F3-Se1-O1 104.32(17).

In Übereinstimmung mit der publizierten Struktur des Schwefel-Analogen $[\text{SOF}_3]^-$

5. Binäre und ternäre Selen-Fluor-Verbindungen

sind die axialen Selen-Fluor-Bindungen (Se1–F1 1.874(2), Se1–F2 1.888(2) Å; berechnet 1.917 Å; [SO₃][−] 1.791 Å¹³⁵) deutlich länger als die äquatoriale Se1–F3-Bindung (1.766(1) Å; berechnet 1.777 Å; [SO₃][−] 1.600 Å¹³⁵) und, wie erwartet, länger als die Bindungslängen in der Schwefel-Verbindung. Die Selen-Sauerstoff-Bindung ist deutlich kürzer als die äquatoriale Selen-Fluor-Bindung (Se1–O1 1.609(3) Å; berechnet 1.615 Å; [SO₃][−] 1.433 Å) und der F1–Se1–F2-Winkel (174.8(2)°; berechnet 166.3°) ist stumpfwinkliger im Vergleich zum Sulfit-Anion ([SO₃][−] 166.5°¹³⁵). Das analoge Tellurit [TeOF₃][−] ist bereits früher in einer Festkörper-Reaktion dargestellt worden und besteht in K[TeOF₃], wie auch im Komplex-Salz [C₅H₆N]₂[TeF₅][Te₂O₂F₆]_{0.5} aus [Te₂O₂F₆]^{2−}-Dimeren.^{136,137} Die Kristallstruktur von **6** ist eine der wenigen Kristallstrukturen von Selenfluoriden, von denen bisher lediglich die Strukturen von SeF₄ und den binären Anionen [SeF₅][−] und [SeF₆]^{2−} bekannt sind,^{52,53,66} schwingungsspektroskopische Daten der Alkali-Trifluoroselenite hingegen sind bereits seit etlichen Jahren bekannt.^{132–134}

Tabelle 5.2.: Quantenchemische Rechnungen für das [SeOF₃][−]-Anion (Bindungslängen in Å, Winkel in °).

	B3LYP/D95V ^a	B3LYP/AVTZ ^b	B3LYP/AVQZ ^c	CCSD/6-31+G(d)	exp.
− <i>E</i> [a.u.]	384.222292	384.344207	384.388444	2770.802321	
Punktgruppe	<i>C</i> _s	<i>C</i> _s	<i>C</i> _s	<i>C</i> _s	<i>C</i> ₁
Se–F _{ax}	1.950	1.940	1.923	1.917	1.906(2) 1.902(1)
Se–F _{eq}	1.857	1.798	1.781	1.777	1.767(1)
Se–O	1.646	1.602	1.595	1.615	1.609(3)
F _{ax} –Se–F _{ax}	166.3	166.3	166.3	166.3	174.8(1)
F _{eq} –Se–O	105.4	104.2	104.2	103.4	104.3(2)
F _{eq} –Se–F _{ax}	86.7	86.2	86.1	85.7	87.5(1) 90.7(1)
O–Se–F _{ax}	96.6	96.5	96.4	96.2	91.8(1) 93.4(1)

^a O, F: D95V, Se: ECP28MWB+(4s4p1d)/[2s2p1d], *d*_{exp} = 0.338

^b O, F: aug-cc-pVTZ, Se: ECP28MWB+(15s11p3d2f)/[4s4p3d2f]

^c O, F: aug-cc-pVQZ, Se: ECP28MWB+(15s11p4d3f2g)/[5s5p4d3f2g]

6. Organoselen(IV)fluoride und -azide

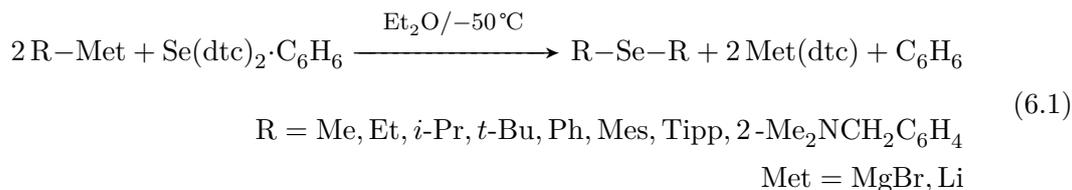
6.1. Kenntnisstand

Während die Chemie der Tellurhalogenide als Vorstufen für die entsprechenden Tellurazide in den letzten Jahren gut untersucht worden ist,^{32–34,37,50,139–141} ist der Bereich der Selen-Verbindungen nur spärlich untersucht. Bisher sind lediglich die ionischen Selenoniumazide des Typs $[\text{R}_3\text{Se}]\text{N}_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$),¹⁴² die Organoselen(II)azide RSeN_3 ($\text{R} = \text{Ph}; \text{C}_6\text{F}_5; \text{Mes}; 2, 4, 6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2; \text{Mes}^*; 2, 6\text{-(Mes)}_2\text{C}_6\text{H}_3; 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$),⁴⁰ wobei bei Raumtemperatur nur $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SeN}_3$ isoliert werden konnte, sowie noch jüngst die binären Selen(IV)azide $\text{Se}(\text{N}_3)_4$, $[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$ und $[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ aus Kapitel 3 bekannt. Über verschiedene Organoselen(IV)fluoride des Typs R_2SeF_2 und RSeF_3 wurde bereits berichtet,^{143–154} wobei die einzigen Kristallstrukturen die der binären Spezies SeF_4 ,⁶⁶ $[\text{SeF}_5]^-$,⁵³ und $[\text{SeF}_6]^{2-}$,⁵² sowie eines Organoselen(VI)difluorids sind.¹⁵⁵

6.2. Darstellung der Diorganoselane

Die Diorganoselane R_2Se wurden ausgehend von den entsprechenden Grignard-Verbindungen oder Organolithium-Verbindungen als Vorstufen mit dem praktischen Se^{2+} -Synthon $\text{Se}(\text{dte})_2$ ($\text{dte} = \text{Diethyldithiocarbamat}$)^{156,157} nach Gleichung 6.1 dargestellt. Dieses Se^{2+} -Äquivalent ist bei Raumtemperatur stabil und lagerbar, im Gegensatz zu dem instabilen SeCl_2 , welches vor der Verwendung *in situ* dargestellt werden muss und innerhalb von 42 Stunden disproportioniert.¹⁵⁸

6. Organoselen(IV)fluoride und -azide



Das Reagenz Selen(II)bis(diethyldithiocarbamat) kristallisiert als gelbe Plättchen im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 4$ als Benzol-Solvat (Abb. 6.1).

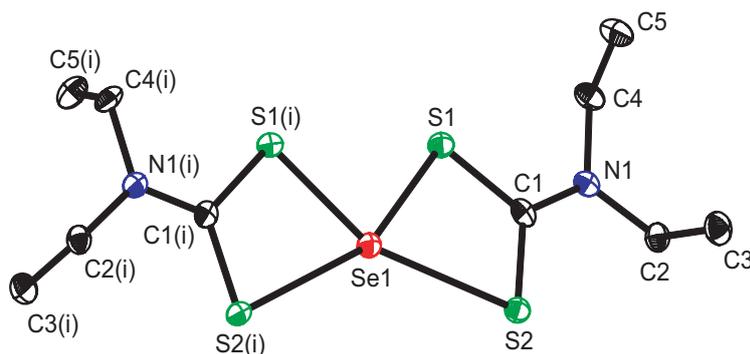


Abbildung 6.1.: Molekülstruktur von $\text{Se}(\text{dtc})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, H-Atome und Solvat-Moleküle nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Se1-S1 2.3078(5), Se1-S2 2.7660(5), S1-C1 1.759(2), S2-C1 1.686(2), C1-N1 1.334(2), S1-Se1-S2 70.61(2), S1-C1-S2 118.17(12); mit $i = 2 - x, y, 1\frac{1}{2} - z$.

Die solvatreie Verbindung wurde bereits in der Literatur beschrieben,^{159,160} jedoch keiner hinreichenden Diskussion unterzogen und ebenso auf Grund von starker thermischer Schwingung in einer der beiden Ethylgruppen bisher kein ORTEP-Bild veröffentlicht. Im Zuge dieser Arbeit wurden auch Kristalle der solvatreien Verbindung erhalten und das orthorhombische Kristallsystem mit Zellachsen von $a = 6.5670(5)$, $b = 9.6110(5)$, $c = 25.1800(5)$ Å konnte bestätigt werden. Im Gegensatz zum Benzol-Addukt, welches im monoklinen Kristallsystem ohne Fehlordnung kristallisierte, war auch hier eine Ethylgruppe fehlgeordnet. Das Selenatom ist von vier Schwefelatomen koordiniert mit zwei verschiedenen Se-S-Abständen (Se1-S1 2.3078(5) und Se1-S2 2.7660(5) Å). Die Carbamat-Einheit ist annähernd planar mit Torsionswinkeln von $178.40(7)^\circ$ ($\text{S1}(i)\text{-Se1-S1-C1}$) und $178.94(15)^\circ$ (Se1-S1-C1-N1), wobei im Bezug auf diese Ebene zwei Ethylgruppen nach oben und die beiden anderen Ethylgruppen

nach unten zeigen. Dies führt zu einer geschichteten Struktur mit Benzolmolekülen zwischen den Schichten (Abb. 6.2).

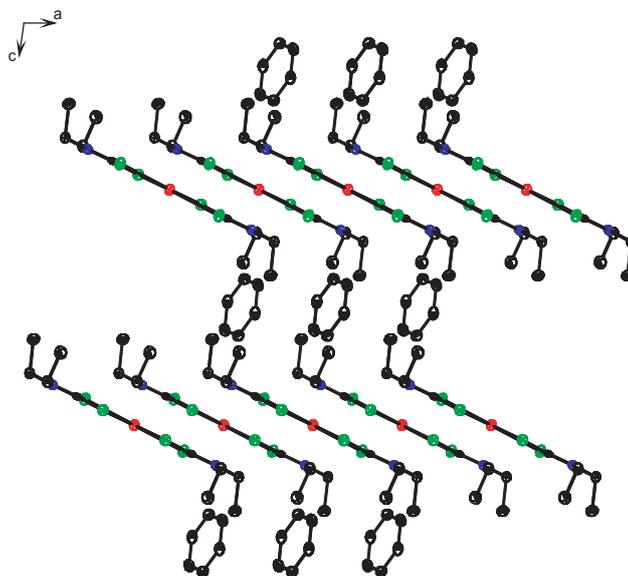
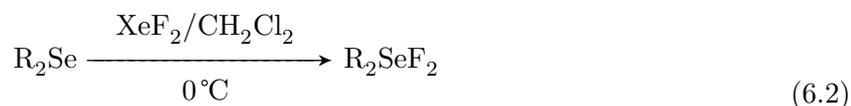


Abbildung 6.2.: Kristallpackung des Benzol-Solvates von $\text{Se}(\text{dtc})_2$, Blick entlang $[010]$.

6.3. Organoselen(IV)difluoride

Die Reaktion der Organomonoselane R_2Se mit einem Äquivalent XeF_2 in CH_2Cl_2 liefert die entsprechenden Organoselen(IV)difluoride Me_2SeF_2 (**9**), Et_2SeF_2 (**10**), $i\text{-Pr}_2\text{SeF}_2$ (**11**), Ph_2SeF_2 (**13**), Mes_2SeF_2 (**14**), $\text{Tipp}_2\text{SeF}_2$ (**15**) und $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SeF}_2$ (**17**) (Gl. 6.2). Die Selenfluoride sind, wie bereits früher beobachtet, extrem feuchtigkeitsempfindlich und wurden daher unter einer inerten Atmosphäre trockenen Argongases gehandhabt.



Auf Grund der Reaktion von HF, das anhand der ^{19}F -NMR-Spektren stets in allen Reaktionslösungen in geringen Mengen vorhanden war, mit Glas entstehen Spuren von

6. Organoselen(IV)fluoride und -azide

Wasser (Gl. 6.3/6.4). Daher müssen alle Selenfluoride in PFA-Gefäßen* gehandhabt werden.



Die Organoselen(IV)difluoride wurden als leicht gelbliche Flüssigkeiten (**9–11**) bzw. als farblose Feststoffe (**13–17**) erhalten und waren bei +4 °C über einen Zeitraum von ungefähr zwei Wochen lagerbar, bevor sie sich, gemäß der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie zu urteilen, zu verschiedenen nicht weiter identifizierbaren Produkten zersetzt haben. Bei der Umsetzung von *t*-Bu₂Se mit XeF₂ wurde nicht das gewünschte Produkt *t*-Bu₂SeF₂ erhalten, stattdessen entstand bei der Reaktion rotes Selen und *t*-BuF, welches mit Hilfe der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie identifiziert werden konnte.

Durch die elektronegativen Fluoratome werden die Selenatome entschirmt und die Resonanzen der Difluoride sind in den ⁷⁷Se-NMR-Spektren gegenüber den entsprechenden Monoselenen zu tieferem Feld verschoben und erscheinen als Triplets im Bereich zwischen $\delta = 780$ und 930 ppm (Tab. 6.1). In den ¹⁹F-NMR-Spektren beobachtet man die Resonanzen der Difluoride im Bereich zwischen $\delta = -110$ und -55 ppm mit ¹⁹F–⁷⁷Se-Kopplungskonstanten von 530 – 660 Hz. Diese Kopplungskonstanten sind im Einklang mit den beobachteten Kopplungen (Triplets) in den entsprechenden ⁷⁷Se-NMR-Spektren. Die ⁷⁷Se-NMR-Resonanz von **9** ist, im Vergleich zu der zuvor berichteten Resonanz ($\delta = 776$ ppm in CDCl₃),¹⁴⁸ leicht zu höherem Feld verschoben; die ⁷⁷Se–¹⁹F-Kopplungskonstante ist mit 646 Hz im Bereich der Literaturwerte (634 ¹⁴⁸ bzw. 650 Hz¹⁵³). Die ¹⁹F-NMR-Resonanz dieser Verbindung wurde hingegen bei höherem Feld beobachtet ($\delta = -71.0$ gegenüber -64.1 ppm in CDCl₃¹⁴⁸/ -66.6 ppm in C₆D₆¹⁵³). Das erhaltene Nebenprodukt dieser Reaktion konnte als CH₂F(CH₃)SeF₂ identifiziert werden, da im ¹⁹F-NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta = -83.4$ (¹J_{F–⁷⁷Se} = 603 Hz) und -209.5 ppm mit Intensität 2:1 beobachtet wurden.

Lagert man eine Lösung von **14** über einen Zeitraum von ein paar Tagen bei +4 °C in einem *geschlossenen* PFA-Gefäß, so erhält man farblose Kristalle. Die Verbindung

*PFA = Perfluoralkoxy-Copolymer

Tabelle 6.1.: NMR-Resonanzen (δ in ppm) der Organoselen(IV)difluoride bei 25 °C.

Verbindung	Lsm.	^{77}Se	^{19}F
Me_2SeF_2 (9)	CD_2Cl_2	790	-71.0
Et_2SeF_2 (10)	CD_2Cl_2	865	-94.8
<i>i</i> - Pr_2SeF_2 (11)	CH_2Cl_2	929	-110.4
Ph_2SeF_2 (13)	CH_2Cl_2	783	-67.0
Mes_2SeF_2 (14)	CDCl_3	804	-68.5
$\text{Tipp}_2\text{SeF}_2$ (15)	CDCl_3	819	-50.9
$(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SeF}_2$ (17)	CH_2Cl_2	835	-71.4

kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 8$ (Abb. 6.3). Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen von denen im Folgenden nur eines diskutiert wird, da sich beide nur geringfügig voneinander unterscheiden.

Das Selenatom ist pseudo-trigonal koordiniert mit beiden Fluoratomen in den axialen Positionen und das freie Elektronenpaar des Selens in einer äquatorialen Position. Die Se–F-Abstände wurden auf 1.876(2) Å (Se1–F1) und 1.887(2) Å (Se1–F2) verfeinert und sind etwas länger verglichen mit den Bindungslängen im Selen(VI)difluorid $(\text{biphen})_2\text{SeF}_2$ (1.853(4) Å).¹⁵⁵ Die Se–C-Bindungen sind praktisch identisch (Se1–C1 1.944(4)/Se1–C10 1.945(4) Å) und im Bereich typischer Selen–Kohlenstoff-Bindungen (Di-*p*-tolylselenidchlorid 1.93(3)/dibromid 1.95(3) Å).¹⁶¹ Der Bindungswinkel F1–Se1–F2 (174.13(10)°) ist etwas kleiner als die Winkel im Di-*p*-tolylselenidchlorid/dibromid (177.5(19)/177(1)°).¹⁶¹

Nur eines der beiden unabhängigen Moleküle weist dimere Einheiten durch intermolekulare Se...F-Kontakte unterhalb der Summe ihrer VAN-DER-WAALS-Radien auf (vdWr SeF 3.37 Å¹¹⁶). Dies führt zu einer Schichtstruktur mit Schichten parallel zur *ab*-Ebene und sekundären Kontakten zwischen diesen Schichten.

Ausgehend von den Fluoriden konnten weitere Molekülstrukturen von Hydrolyseprodukten, die durch Reaktion mit Spuren von Feuchtigkeit entstanden sind, ermittelt werden. Das Selen(IV)difluorid **14** wurde bei tiefer Temperatur in einem geschlossenen PFA-Gefäß innerhalb eines Glasgefäßes aufbewahrt. Im Gegensatz zu dieser Aufbewahrungsmethode, wurde bei früheren Kristallisationsversuchen ohne geschlossenes

6. Organoselen(IV)fluoride und -azide

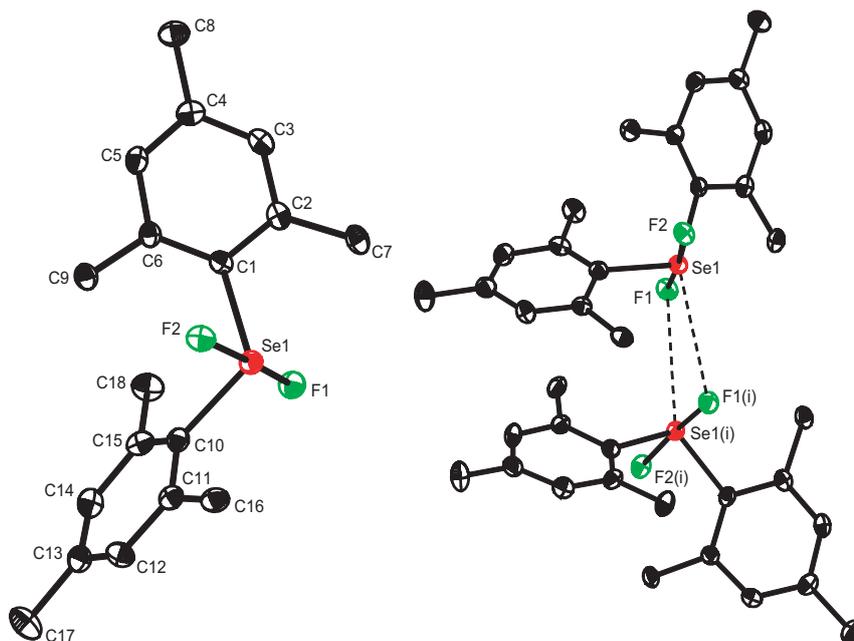
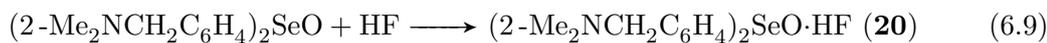
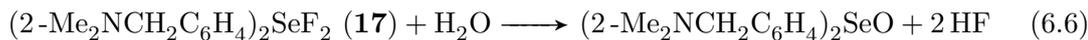


Abbildung 6.3.: Molekülstruktur von Mes₂SeF₂ (**14**) (links, nur eines der beiden Moleküle aus der asymmetrischen Einheit gezeigt) und Se···F-Kontakte (rechts), H-Atome nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Se–F1 1.876(2), Se1–F2 1.887(2), Se1–C1 1.944 (4), Se1–C10 1.945(4), F1–Se1–F2 174.13(10), C1–Se1–C10 110.67(16), Se1···F1(i) 3.230(7); mit $i = 1 - x, y, \frac{1}{2} - z$.

PFA-Gefäß nicht die gewünschte Verbindung **14** erhalten, stattdessen wurden sauerstoffhaltige Verbindungen isoliert. Da akribisch auf den Ausschluss von Feuchtigkeit geachtet wurde, sind Spuren von Wasser wahrscheinlich im Reaktionsgefäß entstanden (Gl. 6.3/6.4).

Die Verbindungen wurden bei Temperaturen unterhalb von +4 °C einige Wochen gelagert, woraufhin am Anfang die Glaswand kälter als das darin enthaltene offene PFA-Gefäß geworden sein könnte. Dadurch könnten Spuren des Lösungsmittels (mit darin enthaltenem gelösten HF) an der kälteren Glaswand kondensiert sein, an dieser mit dem Glas reagiert haben, und könnten, auf Grund der schrägen Lagerung der Gefäße, zurück in die Reaktionslösung des offenen PFA-Gefäßes geflossen sein. Mit dieser Theorie könnte man die Bildung der sauerstoffhaltigen-Verbindungen **18–20** gemäß den Gleichungen 6.5–6.9 erklären.





Die Reaktion der extrem reaktiven Selendifluoride mit Spuren von Feuchtigkeit liefert die entsprechenden Selenoxide. Ein alternative Möglichkeit zur Entstehung der Selenoxide könnte auch ein gemischtes Hydroxofluorid $\text{Mes}_2\text{Se}(\text{OH})\text{F}$ als Zwischenstufe sein. Dieses könnte durch eine stufenweise Hydrolyse gefolgt von einer intramolekularen HF-Eliminierung entstehen. Das vorhandene HF in der Reaktionslösung führt anschließend zu einer Adduktbildung und zur Bildung von $\text{Mes}_2\text{SeO}\cdot\text{HF}$ (**18**). Auf Grund der höheren Acidität der Hexafluorokieselsäure verglichen mit HF, protoniert H_2SiF_6 das Selenoxid und führt zur Bildung der kationischen Spezies $[\text{Mes}_2\text{SeOH}]_2[\text{SiF}_6] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**19**) mit dem Hexafluorosilikat-Anion als Dichlormethan-Disolvat.

Das Addukt **18** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pbcn$ mit $Z = 8$ (Abb. 6.4). Das Selenatom ist pseudo-oktaedrisch koordiniert und weist, verglichen mit $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{SeO}\cdot\text{H}_2\text{O}$,¹⁶² ähnliche Se–O-Bindungslängen (1.674(4) Å gegenüber 1.665(2) Å) und Se–C-Bindungslängen (1.941(4)/1.953(5) Å gegenüber 1.937(4)/1.939(4) Å) auf. Der Se–O-Abstand ist ebenso vergleichbar mit dem Abstand in dem Selenanalogon von DMSO, DMSeO , in welchem ein Se–O-Abstand von 1.6756(16) Å¹⁶³ vorliegt. Dies belegt deutlich, dass in **18** eine Selen–Sauerstoff-Doppelbindung vorliegt. Die Bindungswinkel C1–Se1–C10 (100.7(2)°), C1–Se1–O1 (101.1(2)°) und C10–Se1–O1 (106.3(2)°) führen zu der erwarteten verzerrt tetraedrischen Koordination des Selenatoms mit etwas kleineren Winkeln verglichen mit einem idealen Tetraeder. Das Sauerstoffatom ist zusätzlich in einer Wasserstoffbrückenbindung $\text{O1}\cdots\text{H1}\text{–F1}$ mit einem Donor–Akzeptor-Abstand von 2.413(5) Å ($\text{O}\cdots\text{H1}$ 1.5(1) Å) und einem Winkel von 126(1)° involviert.

Ein weiteres Zersetzungsprodukt von **14**, das Salz $[\text{Mes}_2\text{SeOH}]_2[\text{SiF}_6] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**19**), kristallisierte im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit

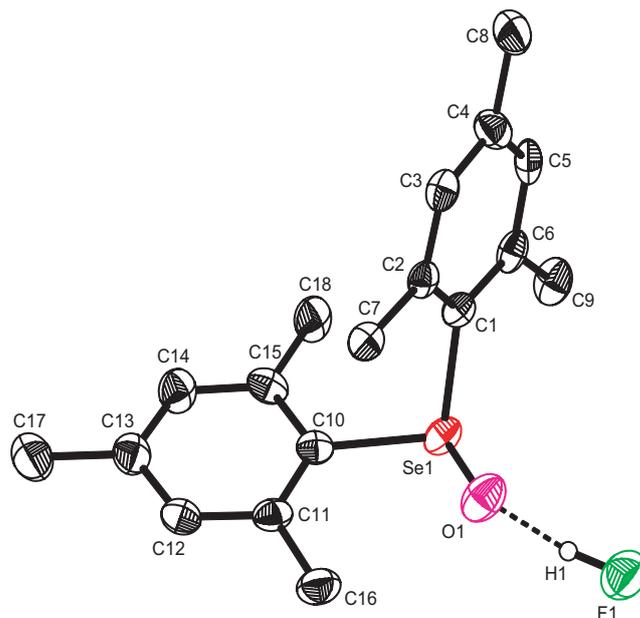


Abbildung 6.4.: Molekülstruktur von $\text{Mes}_2\text{SeO}\cdot\text{HF}$ (**18**), H-Atome nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $\text{Se1}-\text{O1}$ 1.674(4), $\text{Se1}-\text{C1}$ 1.941(4), $\text{Se1}-\text{C10}$ 1.953(5), $\text{O1}\cdots\text{H1}$ 1.52(1), $\text{H1}-\text{F1}$ 0.92(11), $\text{C1}-\text{Se1}-\text{C10}$ 100.7(2), $\text{C1}-\text{Se1}-\text{O1}$ 101.1(2), $\text{C10}-\text{Se1}-\text{O1}$ 106.3(2), $\text{Se1}-\text{O1}\cdots\text{H1}$ 116.4(4), $\text{O1}\cdots\text{H1}-\text{F1}$ 162(1).

$Z = 4$ (Abb. 6.5). Das Selenatom ist wie bei **18** tetraedrisch koordiniert, der Se–O-Abstand ist jedoch mit 1.741(3) Å länger, da in dieser Verbindung keine Doppelbindung mehr vorhanden ist. Theoretische Berechnungen der Gasphasenstrukturen auf dem B3LYP/LAN2DZdp-Niveau von R_2SeO , $\text{R}_2\text{SeO}\cdots\text{HX}$ und R_2SeOH^+ belegen diese Resultate.¹⁶² Diesen Berechnungen für $\text{R} = \text{Ph}$ zufolge nehmen die Bindungslängen in dieser Reihe von 1.660 Å (R_2SeO) über 1.669 Å ($\text{R}_2\text{SeO}\cdots\text{HX}$) bis 1.795 Å (R_2SeOH^+) zu. Die berechnete Bindungslänge für eine Se–O-Einfachbindung in $\text{R}_2\text{Se}(\text{OH})_2$ ist nach diesen Berechnungen 1.967 Å und relativ lang verglichen mit der Bindungslänge in **18**. Aus diesem Grund kann auf die Bildung der kationischen Spezies $\text{Mes}_2\text{SeOH}^+$ geschlossen werden, welche auch durch das Proton, das während der Strukturverfeinerung am Sauerstoffatom O1 lokalisiert werden konnte, bestätigt wird.

Die vergleichbare Struktur $[\text{Ph}_2\text{SeOH}][\text{O}_3\text{S}(p\text{-MeC}_6\text{H}_4)]$ ¹⁶⁴ weist mit 1.768(8) Å verglichen mit **19**, eine etwas längere Se–O-Bindung auf. Die Kationen in **19** sind verbrückt über Wasserstoffbrückenbindungen mit den $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Gegenionen, wobei nur das Fluoratom F1 des Anions involviert ist. Diese Wasserstoffbrückenbindungen weisen eine

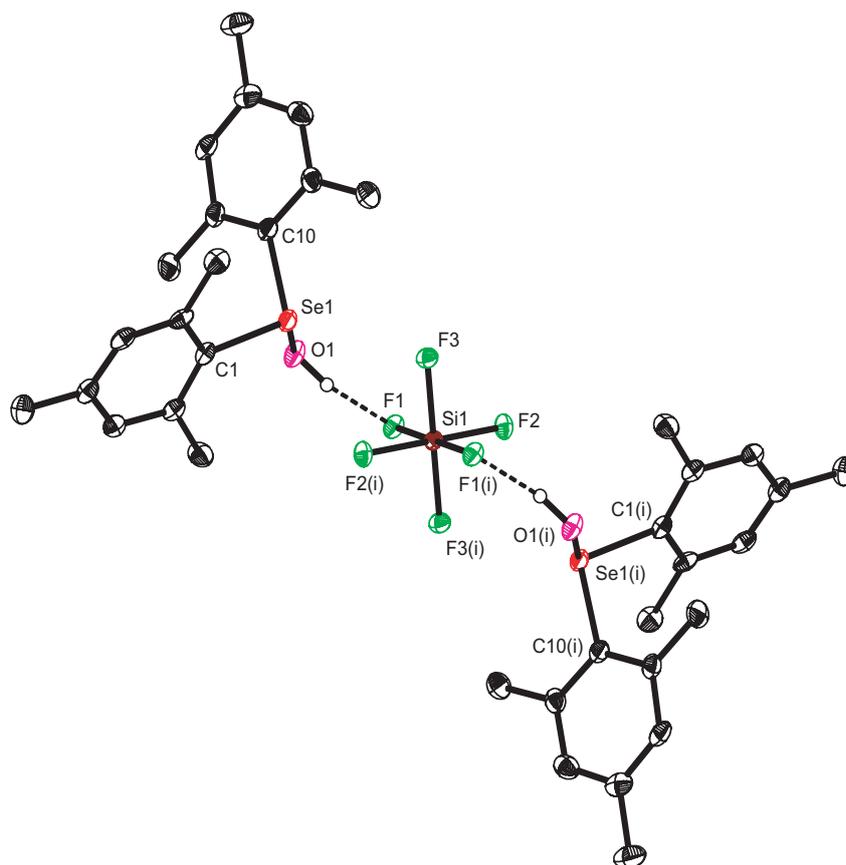


Abbildung 6.5.: Molekülstruktur von $[\text{Mes}_2\text{SeOH}]_2[\text{SiF}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**19**), H-Atome und Solvat-Moleküle nicht gezeigt, der Übersichtlichkeit halber nur ausgewählte Atome beschriftet. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Se1–O1 1.741(3), Se1–C1 1.944(4), Se1–C10 1.933(4), O1–H1 0.84, H1···F1 1.66(5), Si1–F1 1.711(2), Si1–F2 1.679(2), Si1–F3 1.677(2), C1–Se1–C10 102.4(2), Se1–O1–H1 112(5), O1–H1···F1 166.3(5); mit $i = 1 - x, -y, 1 - z$.

Donor–Akzeptor-Distanz von 2.545(7) Å, sowie einen O1–H1···F1-Winkel von 166.3(5)° auf.

Eine weitere Kristallstruktur eines Hydrolyseprodukts eines Organoselen(IV)difluorids konnte wie bereits bei **18** als HF-Addukt mit $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SeO} \cdot \text{HF}$ (**20**) nach den Gleichungen 6.6 und 6.9 erhalten werden und ist in Abbildung 6.6 gezeigt. Das Selenatom ist pseudo-oktaedrisch koordiniert mit zwei annähernd gleich langen intramolekularen Se···N-Kontakten von 2.749(8) Å (Se1···N1) bzw. 2.748(7) Å (Se1···N2). Diese intramolekularen Kontakte sind beträchtlich länger als der Kontakt in der Struktur des Organoselen(II)azids $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SeN}_3$ (2.204(6) Å).⁴⁰ Der Se–O-Abstand (1.701(3) Å) ist länger verglichen mit der Bindungslänge in **18** (1.674(4) Å). Die Was-

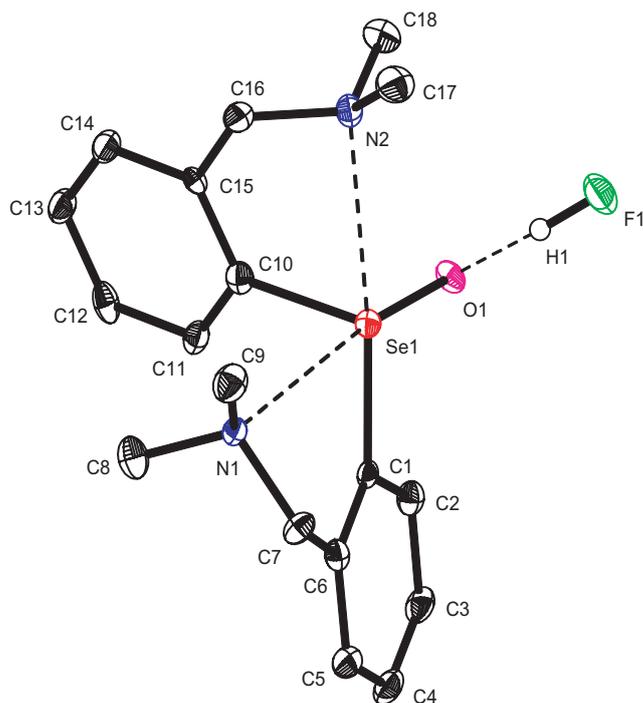
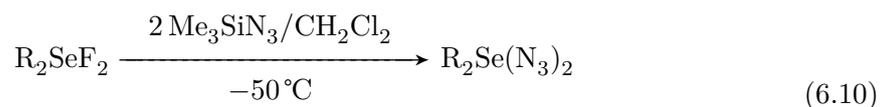


Abbildung 6.6.: Molekülstruktur von $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SeO}\cdot\text{HF}$ (**20**), H-Atome nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Se1–O1 1.701(3), Se1–C1 1.965(5), Se1–C10 1.951(5), O1···H1 1.518(5), H1–F1 0.92(5), Se1···N1 2.749(8), Se1···N2 2.748(7), C1–Se1–C10 98.8(2), N2···Se1–C1 174.19(1), N2···Se1–C10 75.36(1), N2···Se1···N1 104.87(1), N1···Se1–O1 169.98(1), N1···Se1–C1 73.42(1), N1···Se1–C10 80.32(1), Se1–O1···H1 106.30(1), O1···H1–F1 160(7).

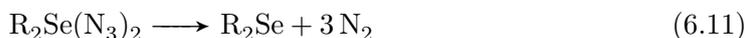
serstoffbrückenbindung weist sehr ähnliche Werte wie zuvor in **18** auf (Donor–Akzeptor-Abstand 2.4045(5) Å, F1–H1···O1 160(7)°).

6.4. Organoselen(IV)diazide

Ausgehend von den Organoselen(IV)difluoriden **9–17** als Vorstufen, erhält man die entsprechenden Organoselen(IV)diazide $\text{Me}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (**21**), $\text{Et}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (**22**), $i\text{-Pr}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (**23**), $\text{Ph}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (**25**), $\text{Mes}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (**26**) und $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (**29**) durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Me_3SiN_3 bei -50°C nach Gleichung 6.10.



Die Organoselen(IV)diazide sind nur stabil bei Temperaturen um -50°C und zersetzen sich bei höheren Temperaturen unter Stickstoffabgabe zu den entsprechenden Monoselenen (Gl. 6.11). Dies konnte mit Hilfe der ^{77}Se -NMR-Spektroskopie belegt werden.



Abhängig vom Substituenten können einige Organoselen(IV)diazide, wie z. B. $\text{TiPr}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$, nicht nachgewiesen werden, beginnen sich bei -50°C zu zersetzen (**26**), oder sind neben Spuren des Monoselans immer noch nach einem Monat bei -32°C nachweisbar (**25**). In den bei -50°C gemessenen ^{77}Se -NMR-Spektren sind die Resonanzen der Organoselen(IV)diazide (Tab. 6.2) im Bereich zwischen $\delta = 574$ (**21**) und 816 ppm (**23**) und sind, wie erwartet, zu höherem Feld in Bezug auf die entsprechenden Difluoride verschoben. In den ^{14}N -NMR-Spektren werden Resonanzen mit relativ geringen Linienbreiten für N_β und N_γ beobachtet, während die Resonanzen für N_α sehr breit sind. Im Falle von **26** können im ^{14}N -NMR-Spektrum auf Grund der zu schnellen Zersetzung keine Resonanzen für das Diazid beobachtet werden.

Tabelle 6.2.: NMR-Resonanzen (δ in ppm) der Organoselen(IV)diazide bei -50°C .

Verbindung	Lsm.	^{77}Se	^{14}N ($\text{N}_\beta/\text{N}_\gamma/\text{N}_\alpha$)
$\text{Me}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (21)	CD_2Cl_2	574	$-136/-190/-248(\text{br})$
$\text{Et}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (22)	CD_2Cl_2	692	$-134/-189/-250(\text{br})$
$i\text{-Pr}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (23)	CH_2Cl_2	816	$-135/-150/-307(\text{br})$
$\text{Ph}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (25)	CH_2Cl_2	662	$-136/-181/-251(\text{br})$
$\text{Mes}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (26)	CH_2Cl_2	635	–
$(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (29)	CH_2Cl_2	769	$-144/-217/-313(\text{br})$

Im Gegensatz zu den Organotelluraziden können die Organoselenazide interessanterweise nicht durch sterisch anspruchsvollere organische Reste stabilisiert werden. Dies hängt wahrscheinlich mit der geringeren Größe des Selenatoms gegenüber dem Telluratom zusammen. Abgesehen vom intramolekular-donorstabilisiertem Selenazid **29**, sind die stabilsten Selenazide in Lösung mit Methyl- (**21**) und Phenyl-Substituenten (**25**).

6. Organoselen(IV)fluoride und -azide

Im Falle der Reaktion von $\text{Tipp}_2\text{SeF}_2$ mit Me_3SiN_3 konnte keine Resonanz für das entsprechende Diazid beobachtet werden, stattdessen konnte nach kurzer Reaktionszeit bei -50°C im ^{77}Se -NMR-Spektrum nur das Zersetzungsprodukt (Monoselan) nachgewiesen werden.

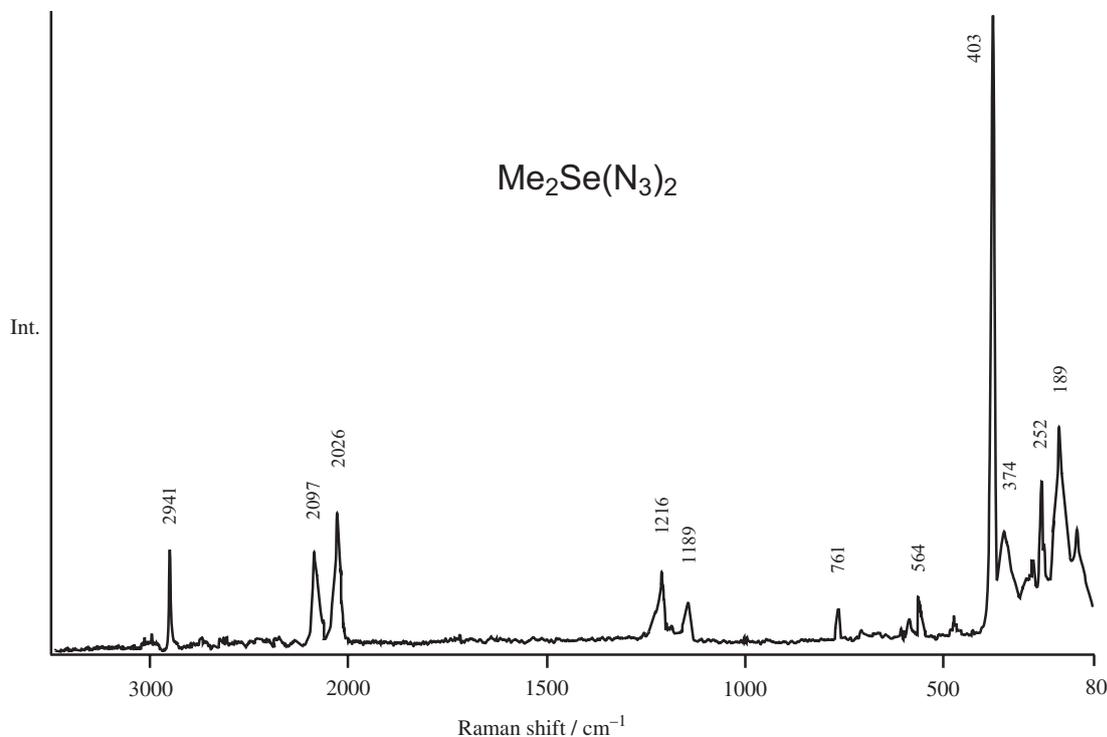


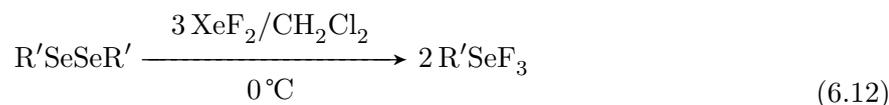
Abbildung 6.7.: Tieftemperatur-Raman-Spektrum von $\text{Me}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (**21**).

Das Raman-Spektrum für **21** wurde bei tiefen Temperaturen aufgenommen und ist in Abbildung 6.7 gezeigt. Die Signale der antisymmetrischen Azid-Streckschwingung ($\nu_{as}\text{N}_3$) sind als Signale mittlerer Intensität bei 2097/2056 cm^{-1} zu beobachten, während die Se–N-Streckschwingung bei 403 cm^{-1} zu beobachten ist. Die Schwingung ist im Vergleich zu der entsprechenden Tellurverbindung (346 cm^{-1})³⁴ zu einer höheren Wellenzahl verschoben, was sich mit dem vorhanden sein des leichteren Selenatoms erklären lässt. Die Se–C-Streckschwingung (564 cm^{-1}) ist ebenso bei höherer Wellenzahl zu beobachten als in der analogen Tellurverbindung $\text{Me}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (540 cm^{-1}).³⁴

6.5. Organoselen(IV)trifluoride

Ausgehend von den Organodiselenanen erhält man durch Umsetzung mit drei Äquivalenten XeF_2 die entsprechenden Organoselen(IV)trifluoride MeSeF_3 (**30**), *i*-PrSeF₃ (**31**),

PhSeF₃ (**32**), MesSeF₃ (**33**), TippSeF₃ (**34**), Mes*SeF₃ (**35**) und 2-Me₂NCH₂C₆H₄SeF₃ (**36**) nach Gleichung 6.12.



Die Organoselen(IV)trifluoride sind weniger stabil als die Organoselen(IV)difluoride und zersetzen sich bereits nach einigen Tagen bei +4 °C. Alle Verbindungen sind durch multinukleare NMR-Spektroskopie charakterisiert (Tab. 6.3) und zeigen teilweise extrem verbreiterte Resonanzen in den ⁷⁷Se-NMR-Spektren im Bereich zwischen δ = 1276 (**30**) und 996 ppm (**36**). Gegenüber den im vorigen Abschnitt diskutierten Organoselen(IV)difluoriden sind die Resonanzen der Trifluoride alle, als Konsequenz eines zusätzlich anwesenden Fluoratoms, zu tieferem Feld verschoben.

Tabelle 6.3.: NMR-Resonanzen (δ in ppm) der Organoselen(IV)trifluoride bei 25 °C.

Verbindung	Lsm.	⁷⁷ Se	¹⁹ F
MeSeF ₃ (30)	CH ₂ Cl ₂	1257	-37.8(br)
<i>i</i> -PrSeF ₃ (31)	CH ₂ Cl ₂	1276	-57.7(br)
PhSeF ₃ (32)	CH ₂ Cl ₂	1162	-28.0/-70.6
MesSeF ₃ (33)	CH ₂ Cl ₂	1230	-3.8/-78.5
TippSeF ₃ (34)	CH ₂ Cl ₂	1232	+2.8/-74.4
Mes*SeF ₃ (35)	CDCl ₃	1249	-12.3/-49.9
2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄ SeF ₃ (36)	CH ₂ Cl ₂	996	-26.3/-46.5

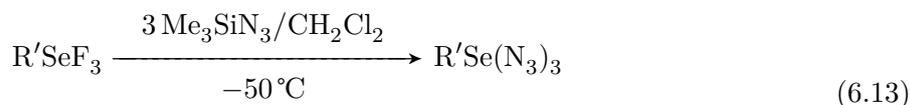
In den ¹⁹F-NMR-Spektren der Verbindungen **32–36** können die Resonanzen von axialen und äquatorialen Fluoratomen, die sich auf Grund der erwarteten pseudo-trigonal-bipyramidalen Koordination des Selenatoms unterscheiden, beobachtet werden. Die Resonanzen der axialen Fluoratome sind im Bereich zwischen δ = -28 und +3 ppm bzw. für die äquatorialen Fluoratome zwischen δ = -46 und -79 ppm. Für **30** (δ = -37.8 ppm) und **31** (δ = -57.7 ppm) kann auf Grund von schnellem äquatorial-axialem Ligandenaustausch nur eine breite Resonanz in den ¹⁹F-NMR-Spektren beobachtet werden. Das Koordinationspolyeder des Zentralatoms in **36** ist auf Grund der intramoleku-

laren Koordination des Stickstoffatoms voraussichtlich eine pseudo-tetragonale Bipyramide vergleichbar mit 2-Me₂NCH₂C₆H₄TeF₃ (siehe Kapitel 11, Abb. 11.4).

Auf Grund der Signalbreite der Resonanzen in den ¹⁹F-NMR-Spektren, konnten keine ²J_{F-F}-Kopplungen beobachtet werden. Die früher berichtete einzige Resonanz im ¹⁹F-NMR-Spektrum für **32** (CH₂Cl₂-Lösung, δ = -24.0 ppm)¹⁵⁰ steht im Gegensatz zu dem hier berichteten Ergebnis, da im gleichem Lösungsmittel zwei Resonanzen bei δ = -28.0 und δ = -70.6 ppm beobachtet wurden. Sollte die früher berichtete Verschiebung die Resonanz für die axialen Fluoratome sein und die Resonanz für das äquatoriale Fluoratom zu breit gewesen sein, sodass sie nicht mit Sicherheit ermittelt werden konnte, so weicht sie nur geringfügig ab. Wenn dies nicht der Fall gewesen sein sollte, und nur eine verbreiterte Resonanz beide magnetisch nicht äquivalenten Fluoratome darstellt, so wäre die Resonanz zwischen den beiden ermittelten Resonanzen zu erwarten. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnte ein Zersetzungsprodukt von **32** als die partiell hydrolysierte Verbindung PhSeOF (⁷⁷Se NMR δ = 1078 (d) ppm; ¹⁹F NMR δ = +45.4 ppm; ¹J_{Se-F} = 1170 Hz), welche zuvor durch Schmelzpunkt und Elementaranalyse charakterisiert worden ist,¹⁵⁰ bestimmt werden.

6.6. Organoselen(IV)triazide

Die Umsetzung der Organoselen(IV)trifluoride **30–36** mit drei Äquivalenten Me₃SiN₃ bei tiefer Temperatur liefert die entsprechenden Organoselen(IV)triazide MeSe(N₃)₃ (**37**), *i*-PrSe(N₃)₃ (**38**), PhSe(N₃)₃ (**39**), MesSe(N₃)₃ (**40**), TippSe(N₃)₃ (**41**), „Mes*Se(N₃)₃“ (**42**) und 2-Me₂NCH₂C₆H₄Se(N₃)₃ (**43**) analog Gleichung 6.13.



Die Resonanzen der Organoselen(IV)triazide in den ⁷⁷Se-NMR-Spektren sind, verglichen mit den entsprechenden Organoselen(IV)trifluoriden, zu höherem Feld verschoben und im Bereich von δ = 884–1014 ppm (Tab. 6.4). Die ¹⁴N-NMR-Resonanzen der Triazide konnten nur unvollständig ermittelt werden, da die Verbindungen sehr instabil sind.

Eine Zersetzung findet bereits bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ statt und langsames Erwärmen auf Raumtemperatur führt sofort zur Bildung der Diselane und Stickstoff (Gl. 6.14).

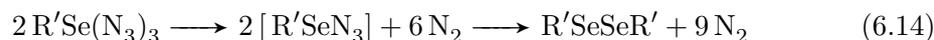


Tabelle 6.4.: NMR-Resonanzen (δ in ppm) der Organoselen(IV)triazide bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$.

Verbindung	Lsm.	^{77}Se	^{14}N ($\text{N}_\beta/\text{N}_\gamma/\text{N}_\alpha$)
$\text{MeSe}(\text{N}_3)_3$ (37)	CH_2Cl_2	951 (1015) ^a	-137/-/-
<i>i</i> -PrSe(N_3) ₃ (38)	CH_2Cl_2	1014 (1185) ^a	-139/-/-
PhSe(N_3) ₃ (39)	CH_2Cl_2	899 (1130) ^a	-138/-/-
MesSe(N_3) ₃ (40)	CH_2Cl_2	884 (1012) ^a	-138/-174/-
TippSe(N_3) ₃ (41)	CH_2Cl_2	900 (982) ^a	-138/-175/-
Mes*Se(N_3) ₃ (42)	CH_2Cl_2	- (1002) ^a	-
2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄ Se(N_3) ₃ (43)	CD_2Cl_2	920 (1046) ^a	-136/-225/-

^a Resonanzen für das intermediäre Zersetzungsprodukt RSeN_3 in Klammern.

Nach Aufnahme eines Tieftemperatur-Raman-Spektrums von **37** verpuffte der farblose Feststoff beim langsamen Aufwärmen unter Bildung einer roten Selenwolke. Im Gegensatz dazu zersetzt sich eine Lösung von **37** beim Erwärmen nur langsam. Im Tieftemperatur-Raman-Spektrum von **37** (Abb. 6.8) kann man die antisymmetrische Azid-Streckschwingung ($\nu_{as}\text{N}_3$) als Signale mittlerer Intensität bei 2123/2098/2059 cm^{-1} beobachten. Die Se–N-Streckschwingung beobachtet man bei 368 cm^{-1} und diese ist gegenüber dem entsprechenden Diazid **21** zu niedrigerer Wellenzahl verschoben. Der Vergleich der Se–C- (587 cm^{-1}) und Te–C-Schwingung (559 cm^{-1}) im entsprechenden Organotellur(IV)triazid $\text{MeTe}(\text{N}_3)_3$ ³⁴ folgt dem erwarteten Trend, dass die Resonanzen der Selen-Verbindungen gegenüber den Tellur-Verbindungen zu höheren Wellenzahlen verschoben sind.

Die Zersetzungsprodukte konnten durch ^{77}Se -NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Als Zwischenprodukte konnten die entsprechenden Organoselen(II)azide RSeN_3 ermittelt werden, von welchem nur die Verbindung mit dem intramolekular donorstabilisierenden Substituenten 2-Me₂NCH₂C₆H₄ isoliert werden konnte. Diese Verbindung wurde bereits von B. KRUMM dargestellt, charakterisiert und ist die einzig bekannte Kristallstruktur eines Organoselenazids.⁴⁰ Für alle anderen Substituenten sind die Se-

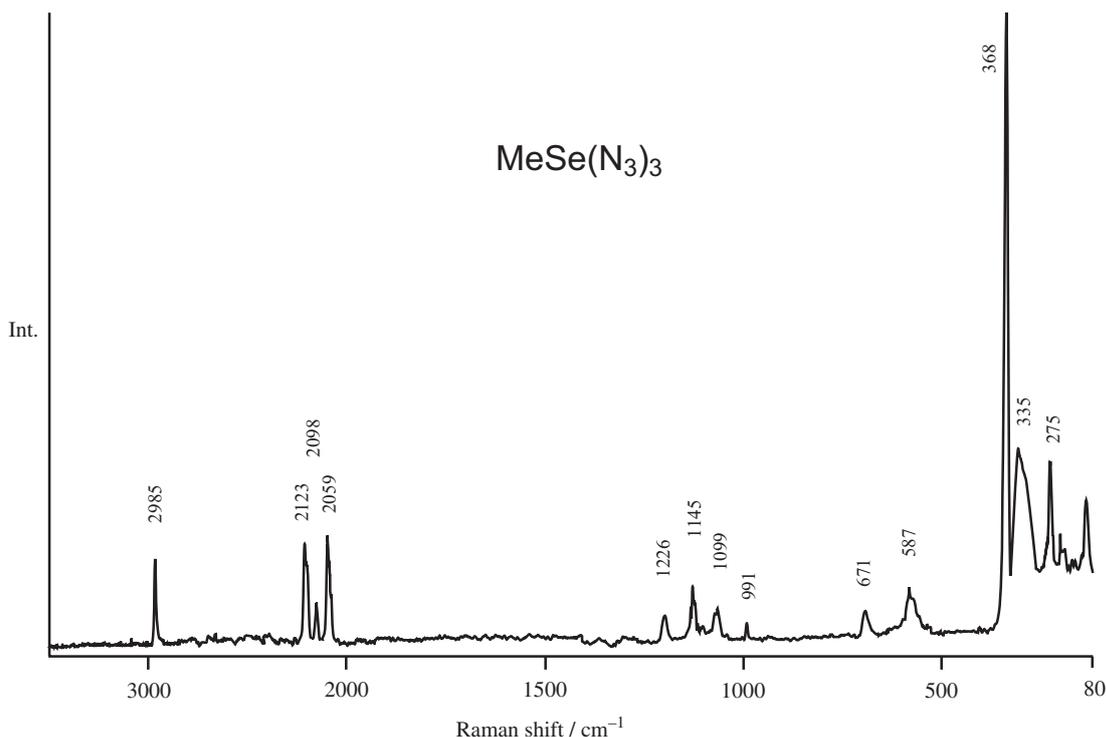


Abbildung 6.8.: Tieftemperatur-Raman-Spektrum von $\text{MeSe}(\text{N}_3)_3$ (**37**).

len(II)azide instabil, können jedoch nachgewiesen werden, und zersetzen sich bereits bei tiefer Temperatur zu den entsprechenden Diselenen und Stickstoff (Gl. 6.14). Die Resonanzen der Organoselen(II)azide konnten im ^{77}Se -NMR-Spektrum beobachtet werden und sind gegenüber den Organoselen(IV)triaziden zu tieferem Feld verschoben. Die Resonanzen der Zersetzungsprodukte von **39**, **42** und **43** stimmen mit den bereits publizierten Werten gut überein ($\text{PhSe}(\text{N}_3)_3$: $\delta = 1130$ gegenüber 1128 ppm, $\text{Mes}^*\text{Se}(\text{N}_3)_3$: $\delta = 1002$ gegenüber 1001 ppm, $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}(\text{N}_3)_3$: $\delta = 1046$ gegenüber 1048 ppm).⁴⁰ Im ^{77}Se -NMR-Spektrum der Verbindung mit dem sterisch anspruchvollsten Substituenten (Mes^* , **42**) konnte nur die Resonanz für das Selen(II)azid ($\delta = 1002$ ppm) und keine Resonanz für das Selen(IV)triazid beobachtet werden. Für die Verbindungen **37** ($\delta = 1015$ ppm), **38** ($\delta = 1185$ ppm), **40** ($\delta = 1012$ ppm) und **41** ($\delta = 982$ ppm) konnten die Resonanzen für die Selen(II)azide nach kurzer Reaktionszeit beobachtet werden.

6.7. Quantenchemische Rechnungen zu Methylselen(IV)diazid und -triazid

Die Strukturen von $\text{Me}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (**21**) und $\text{MeSe}(\text{N}_3)_3$ (**37**) wurden quantenchemisch auf dem B3LYP-Niveau berechnet und sind im Anhang in Tabelle C.2 zusammengefasst. Für **21** wurden zwei Isomere gefunden, die beide auf einer pseudo-trigonal-bipyramidalen Struktur basieren mit den beiden Azidgruppen in den axialen Positionen und die beiden Methylgruppen und das freie Elektronenpaar in den äquatorialen Positionen (Abb. 6.9). Während bei einem Isomer die beiden Azidgruppen in Richtung der Methylgruppen zeigen (C_2 -Symmetrie), zeigen bei dem anderen Isomer die beiden Azidgruppen von den Methylgruppen weg (C_{2v} -Symmetrie). Letztere Struktur ist ähnlich der berechneten Struktur der analogen Tellur-Verbindung $\text{Me}_2\text{Te}(\text{N}_3)_3$.³⁴ Beide Strukturen stellen echte Minima auf ihrer Potentialhyperfläche (*PES*) ohne imaginären Frequenzen (*NIMAG* = 0) dar. Das C_{2v} -Isomer mit den Azidgruppen entgegen der Methylgruppen ist dabei thermodynamisch um 5 kcal mol^{-1} begünstigt. Die berechneten Schwingungsfrequenzen von **21** stimmen einigermaßen mit den experimentellen Raman-Daten überein (Tab. 6.5), erlauben jedoch keine Unterscheidung zwischen den beiden Isomeren, da die berechneten Frequenzen nur geringfügige Unterschiede aufweisen.

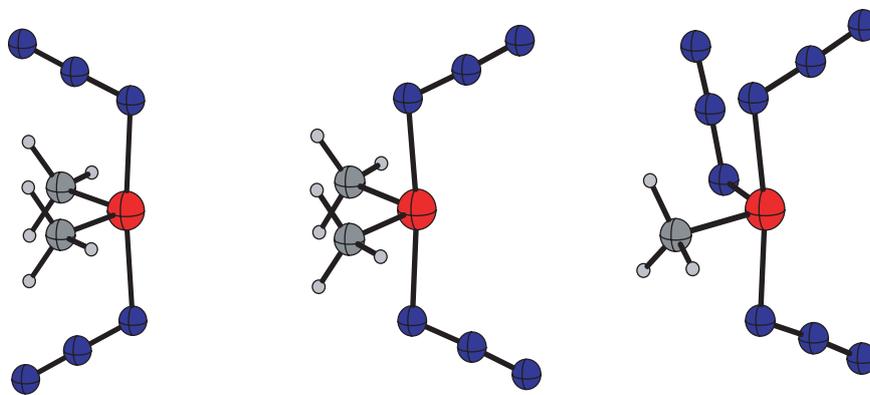


Abbildung 6.9.: Berechnete Strukturen von $\text{Me}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (**21**) (C_2 -Isomer links, C_{2v} -Isomer mitte) und $\text{MeSe}(\text{N}_3)_3$ (**37**) (rechts).

Für **37** wurde nur ein Isomer auf der Potentialhyperfläche lokalisiert. Die Struktur basiert wiederum auf einer pseudo-trigonal-bipyramidalen Anordnung mit zwei Azidgruppen in den axialen Positionen und eine Methyl-, sowie die dritte Azidgruppe und

6. Organoselen(IV)fluoride und -azide

das freie Elektronenpaar in den äquatorialen Positionen (Abb. 6.9). Diese Struktur ist analog der berechneten Struktur für die entsprechende Tellur-Verbindung $\text{MeTe}(\text{N}_3)_3$.³⁴

Tabelle 6.5.: Ausgewählte berechnete und experimentelle Raman-Schwingungen in cm^{-1} (*ip* = in phase, *oop* = out of phase) für $\text{Me}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (**21**) und $\text{MeSe}(\text{N}_3)_3$ (**37**); B3LYP/cc-pVDZ-Niveau (ECP28MWB für Se).

	$\text{Me}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (21)			$\text{MeSe}(\text{N}_3)_3$ (37)	
	ber. (C_2)	ber. (C_{2v})	exp.	ber. (C_1)	exp.
$\nu(\text{Se}-\text{C})_{ip}$	573 (25)	589 (29)	564 (6)	582 (22)	587 (11)
$\nu(\text{Se}-\text{C})_{oop}$	587 (6)	603 (9)	569 (3)		
$\nu(\text{Se}-\text{N})_{ip}$	315 (107)	335 (78)	403 (100)	346 (8)	368 (100)
$\nu(\text{Se}-\text{N})_{oop}$	348 (1)	318 (1)	374 (18)	323 (15)	335 (32)
				378 (97)	
$\nu_s(\text{N}_3)_{oop}$	1321 (9)	1314 (2)	1189 (9)	ax. 1301 (2)	1145 (12)
$\nu_s(\text{N}_3)_{ip}$	1324 (19)	1324 (13)	1216 (15)	äq. 1245 (2)	1099 (8)
				ax. 1313 (9)	1226 (7)
$\nu_{as}(\text{N}_3)_{oop}$	2153 (68)	2174 (90)	2026 (22)	2180 (99)	2059 (19)
				2206 (86)	2098 (8)
$\nu_{as}(\text{N}_3)_{ip}$	2169 (112)	2202 (146)	2097 (16)	2219 (200)	2123 (18)

7. Halogenide von Dibenzoselenophen und Dibenzo[1,2]diselenin

7.1. Das Dibenzoselenophen

Während sich in der Literatur zahlreiche Veröffentlichungen mit Dibenzoselenophen (**45**, biphenSe; biphen \equiv 2,2'-Biphenyldiyl), einem sterisch stabilisierten Selan, beschäftigen,^{165–169} gibt es unter einer Vielzahl von Darstellungsmöglichkeiten nicht viele geeignete Synthesemöglichkeiten diese Verbindung in guter Ausbeute und zufriedenstellender Reinheit ohne weitere Aufreinigung darzustellen. Erstmals wurde die Verbindung im Jahre 1934 von COURTOT beschrieben,¹⁷⁰ die Struktur konnte hingegen erst sehr viel später aufgeklärt werden.¹⁷¹ Im Folgenden wird die Methode zur Darstellung beschrieben, die sich nach zahlreichen Versuchen als die beste herausgestellt hat.

Als Ausgangsverbindung für die Darstellung von **45** benötigt man 2,2'-Diodobiphenyl (**44**), welches im Gegensatz zur dilithiierten Spezies, biphenLi₂, unbegrenzt bei Raumtemperatur lagerbar ist. Verbindung **44** kann durch eine leicht abgewandelte Literaturvorschrift in sehr guter Reinheit über 2,2'-Dilithiobiphenyl erhalten werden (Abb. 7.1).

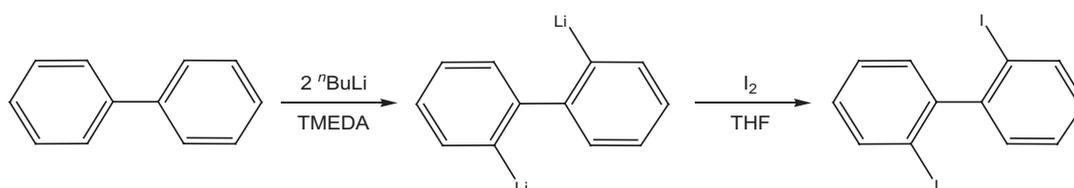


Abbildung 7.1.: Darstellung von 2,2'-Diodobiphenyl (**44**).

7. Halogenide von Dibenzoselenophen und Dibenzo[1,2]diselenin

Auch bei Metallierungen gelten die Regeln des Substituenteneinflusses bei der elektrophilen aromatischen Substitution, daher dirigieren Elektronendonoren bevorzugt in *ortho*- und *para*-Position. Ist der Elektronendonator wie im vorliegenden Fall ein Phenylring, so gelingt die Metallierung in *ortho*-Position auf Grund des induktiv aktivierenden Effekts und der solvatisierenden Wirkung des Substituenten, die sich im Übergangszustand und im Produkt sehr günstig auswirkt, sehr selektiv.¹⁷² Der Grund warum die *ortho*-Position der *para*-Position vorgezogen wird, ist die Verwendung von TMEDA (= Tetramethylethyldiamin) in stöchiometrischer Menge. In diesem Fall erhöht TMEDA nicht nur die Reaktivität von *n*-BuLi, sondern koordiniert auch das entstehende lithiierte Produkt. Die Kristallstruktur dieses Komplexes zeigt, dass die beiden *ortho*-Kohlenstoffatome von zwei Lithiumatomen verbrückend koordiniert werden und die beiden Lithiumatome jeweils von einem Molekül TMEDA koordiniert sind.¹⁷³ Diese Anordnung ist sowohl kinetisch als auch thermodynamisch sehr günstig. Eine Aufarbeitung der dilithiierten Verbindung mit der äquimolaren Menge an elementarem Iod liefert **44** in Ausbeuten von 25 %. In der Original-Literatur wird bei dieser Umsetzung Iod in zweifachem Überschuss eingesetzt,¹⁷² die Ausbeuten sind jedoch vergleichbar, wodurch auf einen Überschuss an Iod verzichtet werden kann. Das Produkt **44** wird jedoch auf diesem Wege in sehr guter Reinheit, belegt durch ¹H-NMR-Spektren, erhalten und muss nicht weiter aufgereinigt werden.

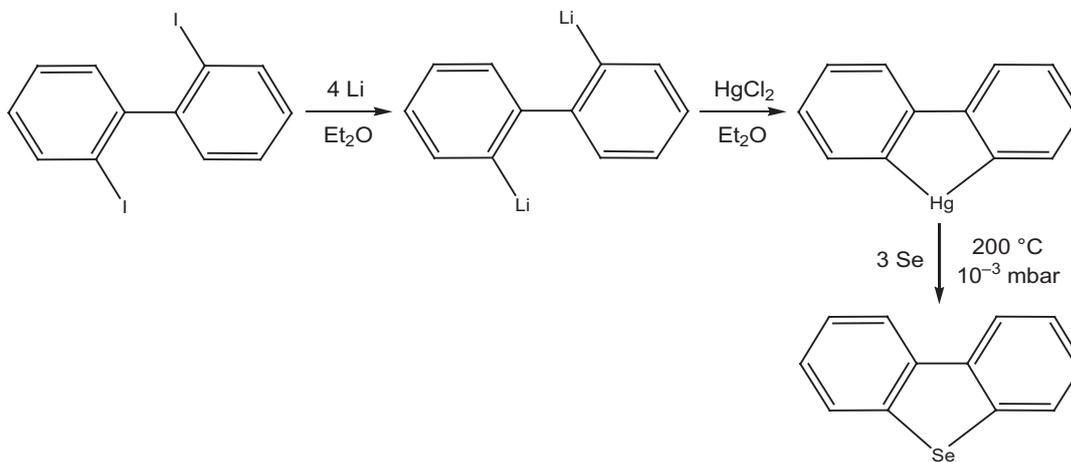


Abbildung 7.2.: Darstellung von Dibenzoselenophen (**45**).

Ausgehend von **44** führt die Umsetzung mit einem Überschuss an elementarem Li-

thium zum 2,2'-Dilithiobiphenyl, welches nach Abfiltrieren des unreaktierten Lithiums direkt mit HgCl_2 umgesetzt wird (Abb. 7.2).^{174,175} Das entstehende farblose Pulver von 2,2'-Biphenyldiyl- λ^2 -Quecksilber wird in einer Festkörperreaktion mit einem Überschuss an elementarem Selen umgesetzt. In der Originalvorschrift aus dem Jahr 1968 aus Heidelberg heißt es hierzu:

*„2,2'-Biphenylylen-Quecksilber wurde mit Selen-Pulver innig gemischt und in einem Säbelkolben i. Vak. auf ca. 330 °C (Metallbad) gebracht. Hierbei destillierte 2,2'-Biphenylylen-Selenid als gelbe Flüssigkeit vom Sdp. 195–197 °C ab, die zu langen gelblichen Nadeln erstarrte.“*¹⁷⁴

Im Zuge der Untersuchungen dieser Arbeit hat sich herausgestellt, dass Ansätze von ca. 1.5 g Gesamtmasse an fein gemörsertem Gemisch aus Quecksilber-Verbindung und Selen und eine Reaktionszeit von 8–9 Stunden zu den besten Ergebnissen führen. Im Feinvakuum (10^{-3} mbar) sublimieren bei 200 °C farblose Kristalle von **45**, die sowohl im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum ($\delta = 450$ ppm in CDCl_3), wie auch im ¹³C-NMR-Spektrum (siehe im Experimentellen Teil unter 14.5.2) keinerlei Verunreinigungen aufweisen. Die in der Original-Vorschrift¹⁷⁴ erwähnten 330 °C sind somit nicht erforderlich.

Die in der Literatur bekannte Kristallstruktur von **45** wurde bei Raumtemperatur ermittelt.¹⁷¹ Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit 16 Einheiten in der Elementarzelle und Zellachsen $a = 19.851(20)$, $b = 21.244(10)$, $c = 8.895(10)$ Å. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kristalle bei 100 K vermessen und die Strukturlösung und -verfeinerung lieferte die Kristallstruktur von **45** in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/c* mit vier Molekülen in der Elementarzelle ($a = 4.612(5)$, $b = 15.330(5)$, $c = 12.397(5)$ Å, $\beta = 92.784(5)^\circ$). Die Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich jedoch nur geringfügig von den Werten der Struktur bei Raumtemperatur. Der einzige Unterschied zeigt sich in der unterschiedlichen Packung der Moleküle, welches sich auch auf die Dichte der Verbindung auswirkt (298 K: $\rho = 1.673$ g cm⁻³,¹⁷¹ 100 K: $\rho = 1.754$ g cm⁻³).

7.2. Das Dibenzo[1,2]diselenin

Im Gegensatz zu biphenSe (**45**) sind in der Literatur nur relativ wenige Untersuchungen zu Dibenzo[1,2]diselenin (**46**, biphenSe₂) bekannt.^{169,176} Die Darstellung von **46** erfolgt

7. Halogenide von Dibenzoselenophen und Dibenzo[1,2]diselenin

nach Abbildung 7.3 durch die Umsetzung von 2,2'-Diiodobiphenyl mit vier Äquivalenten *n*-Butyllithium und anschließender Zugabe von zwei Äquivalenten Selen.

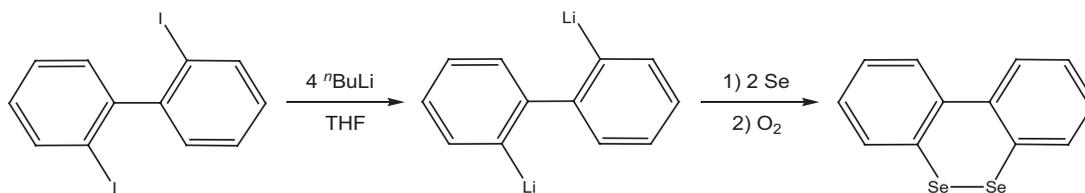


Abbildung 7.3.: Darstellung von Dibenzo[1,2]diselenin (**46**).

Die Zugabe von vier Äquivalenten *n*-Butyllithium in Bezug auf 2,2'-Diiodobiphenyl ist notwendig, da das im ersten Schritt entstehende *n*-Butyliodid, auf Grund höherer Reaktivität, mit einem weiteren Äquivalent *n*-Butyllithium reagiert. Bei dieser Nebenreaktion entsteht But-1-en, Lithiumiodid und Butan. Erst nachdem alles *n*-Butyliodid abreagiert ist, wird die zweite *ortho*-Position lithiiert, wobei sich die Nebenreaktion wiederholt. Mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium verhindert man eine vollständige Lithiierung und erhält nach Zugabe des Selens ein Gemisch aus mehreren unterschiedlichen Selenverbindungen. Über die Bildung des Bis(selenolats) erhält man nach Oxidation durch Luftsauerstoff gezielt **46**. Das ⁷⁷Se-NMR-Spektrum in CDCl₃ enthält eine einzelne Resonanz bei $\delta = 347$ ppm. Diese ist nur leicht verschoben gegenüber der in der Literatur beschriebenen Resonanz von $\delta = 353$ ppm im gleichen Lösungsmittel.¹⁷⁶ Das ¹³C-NMR-Spektrum von **45** (siehe im Experimentellen Teil unter 14.5.3) stimmt ebenso relativ gut mit den Vergleichswerten aus der Literatur überein.

Eine Darstellung von biphenSe analog der beschriebenen Darstellung von biphenSe₂ durch Umsetzung von 2,2'-Dilithiobiphenyl mit nur einem Äquivalent Selen resultierte gemäß den ⁷⁷Se-NMR-Spektren in der Bildung von biphenSe₂ als Hauptprodukt und biphenSe als Nebenprodukt. Neben diesen beiden Produkten wurden auch noch weitere, nicht identifizierte, selenhaltige Verbindungen gebildet, die durch Säulenchromatographie nicht von den beiden Hauptprodukten abgetrennt werden konnten.

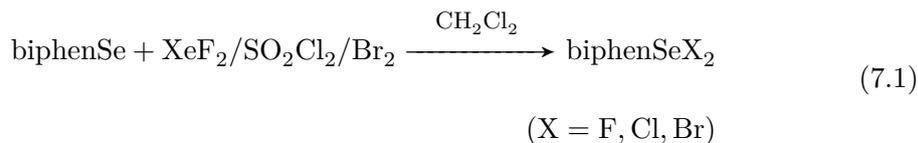
Die Darstellung von 2,2'-Dilithiobiphenyl ausgehend von 2,2'-Diiodobiphenyl ist sowohl durch die Umsetzung mit einem Überschuss an elementarem Lithium wie auch mit vier Äquivalenten *n*-Butyllithium möglich und führte zu ähnlichen Ausbeuten. Bei der Darstellung von **45** ist jedoch, um die Bildung von Alkyl-Quecksilber-Verbindungen

durch eine mögliche Nebenreaktion von Quecksilber(II)chlorid mit unreaktiertem *n*-Butyllithium zu vermeiden, die Verwendung von elementarem Lithium empfehlenswert.

7.3. Halogen-Verbindungen des Dibenzoselenophens

In der Literatur gibt es verschiedene Berichte über Halogen-Verbindungen von Diorganoselenen, von denen auch einige Kristallstrukturen von Diorganoselen(IV)dihalogeniden R_2SeX_2 ($X = F, Cl, Br, I$) beinhalten. Die ältesten Kristallstrukturen dieser Verbindungsklasse stammen aus den Jahren 1941 (Ph_2SeBr_2)¹⁷⁷ und 1942 (Ph_2SeCl_2),¹⁷⁸ wobei letztere im Jahre 2006 berichtigt und neu diskutiert worden ist.¹⁷⁹ Neben zahlreichen Berichten über Organoselenfluoride sind die beiden einzigen bekannten Kristallstrukturen ein Diorganoselen(VI)difluorid¹⁵⁵ und das Diorganoselen(IV)difluorid Me_2SeF_2 aus dieser Arbeit (siehe Kapitel 6). Für Verbindungen des Typs Me_2SeX_2 ($X = Cl, Br, I$) gibt es eine detaillierte Untersuchung zu dem Reaktionsverhalten der Diorganoselene gegenüber den jeweiligen Halogenen.¹⁸⁰ Die Reaktion mit SO_2Cl_2 und Br_2 liefert die entsprechenden Dimethylselen(IV)dihalogenide Me_2SeX_2 ($X = Cl, Br$), während die Reaktion mit Iod zur Bildung des entsprechenden Charge-Transfer-Komplexes $Me_2Se \cdot I_2$ führt. Das gleiche Reaktionsverhalten gegenüber den Halogeniden wurde ebenso beispielhaft bei Bis(2-chloroethyl)selen(IV)dichlorid,¹⁸¹ 2,5-Me₂(CH₂CH)₂SeBr₂,¹⁸² $O(CH_2)_4Se \cdot I_2$,¹⁸³ $(CH_2)_4Se \cdot I_2$ ¹⁸⁴ und $(CH_2Se)_3 \cdot I_2$ ¹⁸⁵ beobachtet und durch die Kristallstrukturen dieser Verbindungen belegt. Charakteristisch für diese Reaktionen ist somit im Fall der Dichloride die Ausbildung eines Dihalogenids mit pseudo-trigonal-bipyramidaler Koordination des Selenatoms und für die Iod-Verbindungen die Ausbildung von Charge-Transfer-Komplexen. Die Dibromide nehmen jedoch eine Sonderstellung ein, da anhand von ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren abhängig von den verwendeten organischen Substituenten Charge-Transfer-Komplexe $R_2Se \cdots Br-Br$ bzw. pseudo-trigonal-bipyramidal koordinierte Verbindungen R_2SeBr_2 vorausgesagt werden.^{186,187}

Im Folgenden wurden die Halogen-Verbindungen (F, Cl, Br, I) von **45** dargestellt und bezüglich ihrer strukturellen Eigenschaften untersucht. Die Darstellungen sind in den Gleichungen 7.1 und 7.2 zusammengefasst.



Die Umsetzungen mit XeF_2 , SO_2Cl_2 und Br_2 führt jeweils zu den entsprechenden Organoselen(IV)dihalogeniden Difluor-2,2'-biphenyldiyl- λ^4 -selan, biphenSeF_2 (**47**), Dichlor-2,2'-biphenyldiyl- λ^4 -selan, biphenSeCl_2 (**48**), und Dibrom-2,2'-biphenyldiyl- λ^4 -selan, biphenSeBr_2 (**49**), welche vollständig charakterisiert werden konnten (NMR-Daten siehe Tab. 7.1). Bei der Umsetzung von **45** mit einem Äquivalent I_2 erhält man nicht das Dihalogenid wie mit den anderen Halogenen, stattdessen erfolgt die bereits zuvor beschriebene Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes $\text{biphenSe}\cdot\text{I}_2$ (**50**).

Tabelle 7.1.: ^{77}Se -NMR-Resonanzen (δ in ppm) der Halogen-Verbindungen von Dibenzoselenophen und Dibenzo[1,2]diselenin in CDCl_3 .

	^{77}Se		^{77}Se
biphenSe (45)	450	biphenSe ₂ (46)	347
biphenSeF ₂ (47)	796 ^a	biphen(SeF ₃) ₂ (52)	1154 ^b
biphenSeCl ₂ (48)	658	—	
biphenSeBr ₂ (49)	581	—	
biphenSe $\cdot\text{I}_2$ (50)	457	biphenSe ₂ $\cdot\text{I}_2$ (53)	356

^a Lsm.: CH_2Cl_2 ; ^{19}F -NMR: $\delta = -61.5$ ($^1J_{\text{F}-^{77}\text{Se}} = 689$ Hz);

^b Lsm.: CH_2Cl_2 ; ^{19}F -NMR: $\delta = +6.4$ (br, F_{ax}), -73.6 (br, $F_{\bar{a}q}$).

Die ^{77}Se -NMR-Resonanzen der Verbindungen **47** ($\delta = 796$ ppm), **48** ($\delta = 658$ ppm) und **49** ($\delta = 581$ ppm) sind wie erwartet mit zunehmender Größe des Halogens hochfeldverschoben. Im ^{19}F -NMR-Spektrum von **47** ist eine einzelne Resonanz für die beiden äquivalenten Fluoratome bei $\delta = -61.5$ ppm zu finden. Sowohl die ^{77}Se - als auch die ^{19}F -NMR-Resonanzen für das Difluorid sind vergleichbar mit den Resonanzen für Diphenylselen(IV)difluorid (^{77}Se -NMR: $\delta = 783$ ppm, ^{19}F -NMR: $\delta = -67.0$ ppm; siehe Tab. 6.1). Im ^{77}Se -NMR-Spektrum von **50** ($\delta = 457$ ppm) ist die Resonanz gegenüber der halogenfreien Verbindung biphenSe ($\delta = 450$ ppm) nur geringfügig zu tieferem Feld

verschoben und deutet somit schon eine adduktartige Anordnung des Iods zum Selen an.

Auf Grund der hohen Empfindlichkeit des Difluorids **47** gegenüber Spuren von Wasser, konnten keine Kristalle dieser Verbindung erhalten werden. Stattdessen lieferte die Strukturaufklärung der farblosen Kristalle, die nach Lagerung einer Lösung von **47** in CH_2Cl_2 bei -32°C für ca. zwei Wochen erhalten wurden, ein Hydrolyseprodukt als HF-Addukt, biphenSeO · HF (**51**). Die Entstehung dieser Verbindung kann analog den Gleichungen für die Hydrolyse von Mes_2SeF_2 und $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{SeF}_2$ (siehe Gl. 6.5–6.9) formuliert werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ und ist in Abbildung 7.4 gezeigt.

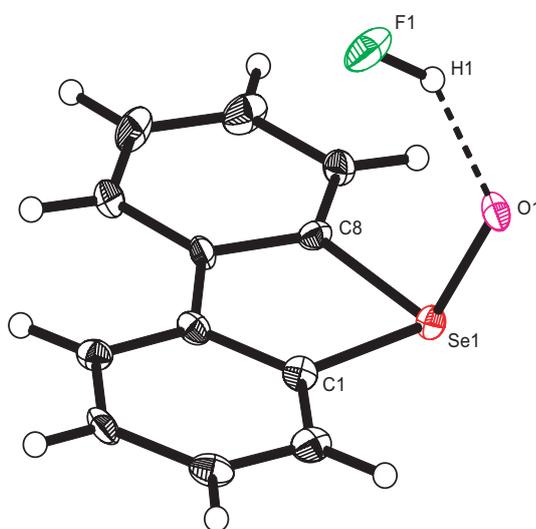


Abbildung 7.4.: Molekülstruktur von biphenSeO · HF (**51**). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Se1–O1 1.694(4), Se1–C1 1.948(6), Se1–C8 1.938(5), H1–F1 0.92(4), O1···H1 1.63(6), C1–Se1–C8 85.6(2), Se1–O1···H1 138(8).

Das Selenatom ist wie in der vergleichbaren Struktur von $\text{Mes}_2\text{SeO} \cdot \text{HF}$ (**18**) pseudo-tetraedrisch koordiniert mit einem Se1–O1-Abstand von 1.694(4) \AA , der etwas länger als der Abstand in **18** (1.674(4) \AA) ist. Die beiden Se–C-Bindungslängen (Se1–C1 1.948(6), Se1–C8 1.938(5) \AA) sind vergleichbar mit den Bindungslängen in **18** (1.941(4), 1.953(5) \AA) und den weiteren dort erwähnten Abständen. Auf Grund des 2,2'-Biphenyldiyl-Substituenten unterscheidet sich jedoch der C1–Se1–C8-Winkel ($85.6(2)^\circ$) deutlich von den bisher diskutierten Phenyl-Derivaten, ist jedoch vergleichbar mit dem Winkel in der Kristallstruktur von biphenSe ($86.7(2)^\circ$).¹⁷¹ Das Sauerstoffatom ist au-

7. Halogenide von Dibenzoselenophen und Dibenzo[1,2]diselenin

ßerdem Teil einer Wasserstoffbrückenbindung mit einem Donor–Akzeptor-Abstand von 2.391(5) Å (O1···H1 1.63(6) Å) und einem Winkel von 138(8)°.

Gelbe bzw. orangefarbene Kristalle des Dichlorids **48** bzw. Dibromids **49** wurden durch langsames Abdampfen der jeweiligen Lösung der Verbindungen in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur erhalten. Während Dichlor-2,2'-biphenyldiyl-λ⁴-selan **48** in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn* mit *Z* = 8 kristallisiert, kristallisiert Dibrom-2,2'-biphenyldiyl-λ⁴-selan **49** in der monoklinen Raumgruppe *P2/c* mit *Z* = 4 (Abb. 7.5). In der asymmetrischen Einheit von **49** befinden sich zwei Moleküle biphenSeBr₂, die jeweils zwei intramolekulare Spiegelebenen haben. Da sich die beiden Moleküle nur minimal voneinander unterscheiden, ist in Abbildung 7.5 nur eines der beiden gezeigt und die Diskussion der Verbindung beschränkt sich im Folgenden ebenso nur auf ein Molekül.

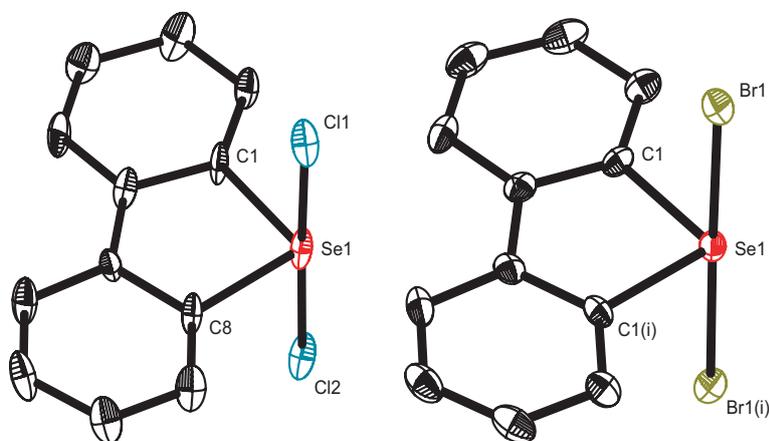


Abbildung 7.5.: Molekülstrukturen von biphenSeCl₂ (**48**, links) und biphenSeBr₂ (**49**, rechts), H-Atome nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: biphenSeCl₂: Se1–C1 1.912(6), Se1–C8 1.929(6), Se1–Cl1 2.368(2), Se1–Cl2 2.430(2), C1–Se1–C8 87.2(3), Cl1–Se1–Cl2 178.41(6); biphenSeBr₂: Se1–C1 1.933(3), Se1–Br1 2.5788(14), C1–Se1–C1(i) 86.82(19), Br1–Se1–Br1(i) 179.08(2); mit *i* = $-x, y, 1\frac{1}{2} - z$.

Die Selen–Kohlenstoff-Abstände (**48**: Se1–C1 1.912(6), Se1–C8 1.929(6) Å; **49**: Se1–C1 1.933(3) Å) und Kohlenstoff–Selen–Kohlenstoff-Winkel (**48**: C1–Se1–C8 87.2(3)°; **48**: C1–Se1–C1(i) 86.82(19)°) sind in beiden Halogenverbindungen ähnlich und vergleichbar mit den Werten in biphenSe und biphenSeO·HF. Die Halogen–Selen–Halogen-Winkel sind in beiden Verbindungen nahezu linear (**48**: 178.41(6)°; **49**: 179.08(2)°) und führen zu der erwarteten pseudo-trigonal-bipyramidalen Koordination

des Selenatoms mit den beiden Halogenatomen in den axialen Positionen und dem freien Elektronenpaar des Selen in der äquatorialen Ebene.

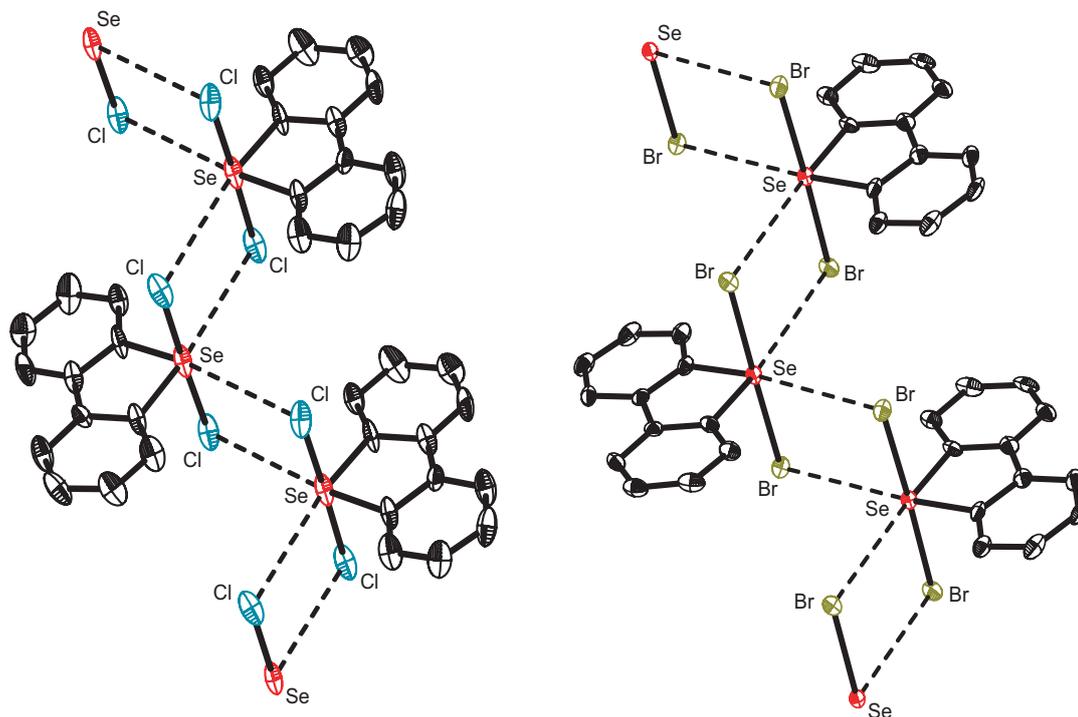


Abbildung 7.6.: Intermolekulare Kontakte in biphenSeCl_2 (**48**, links) und biphenSeBr_2 (**49**, rechts), H-Atome nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [\AA]: $\text{Se}\cdots\text{Cl}$ 3.346(2)/3.378(2), $\text{Se}\cdots\text{Br}$ 3.434(3)/3.491(3).

Während die kürzere Se–Cl-Bindung in **48** ($\text{Se1}-\text{Cl1}$ 2.368(2) \AA) im Bereich der Bindungslängen der bekannten Organoselen(IV)dichloride Ph_2SeCl_2 , $(\text{ClC}_2\text{H}_4)_2\text{SeCl}_2$ und Me_2SeCl_2 (2.31–2.41 \AA)^{178–181} liegt, fällt die längere Se–Cl-Bindung ($\text{Se1}-\text{Cl2}$ 2.430(2) \AA) nicht in diesen Bereich und ist etwas gestreckt. Ebenso wie in der Struktur der Methyl-Verbindung Me_2SeCl_2 sind in der Struktur von **48** sekundäre $\text{Se}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen vorhanden, die kürzer sind als die Summe der VAN DER WAALS-Radien von Selen und Chlor (vdWr SeCl 3.65 \AA)¹¹⁶. Diese intermolekularen Wechselwirkungen ($\text{Se1}\cdots\text{Cl1}$ 3.378(2) und $\text{Se1}\cdots\text{Cl2}$ 3.346(2) \AA) sind deutlich kürzer als in Me_2SeCl_2 (3.41–3.61 \AA)¹⁸⁰ und verbinden die einzelnen Moleküle zu Ketten entlang der *c*-Achse (Abb. 7.6). Zieht man diese Wechselwirkungen in Betracht, so ist das Selenatom verzerrt oktaedrisch koordiniert. Interessanterweise gibt es in den Strukturen der Phenyl-Verbindung Ph_2SeCl_2 und Chloroethyl-Verbindung $(\text{ClC}_2\text{H}_4)_2\text{SeCl}_2$ keine derartigen intermolekularen Kontakte. Durch die erzwungene sterische Konformation

7. Halogenide von Dibenzoselenophen und Dibenzo[1,2]diselenin

durch den organischen Substituenten 2,2'-Biphenyldiyl werden diese Kontakte in **48** ermöglicht. Insbesondere der sehr kleine C–Se–C-Winkel, sowie die planare Konfiguration des biphen-Substituenten, ermöglichen mehr Platz in der Umgebung des Selenatoms um Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen einzugehen. Diese Wechselwirkungen werden durch diesen Substituenten nicht nur ermöglicht, sondern sind sogar stärker, weil kürzer, als in der Methyl-Verbindung. In dieser Verbindung sind am Selenatom vier Substituenten gebunden, die sich unter Einbezug des freien Elektronenpaares des Selenatoms, nach dem VSEPR-Modell im Raum anordnen. Im Falle des biphen-Substituenten sind dabei die Möglichkeiten auf Grund des starren Gerüsts eingeschränkt, wodurch mehr Platz für die übrigen Substituenten bleibt.

Die Se–Br-Bindung in **49** (2.5788(14) Å) ist nur wenig länger als in der analogen Methyl-Verbindung Me_2SeBr_2 (2.546(4) Å).¹⁸⁰ Wie bereits für **48** beschrieben, sind auch im Dibromid sekundäre Wechselwirkungen unterhalb der Summe der VAN DER WAALS-Radien von Selen und Brom (vdWr SeBr 3.75 Å¹¹⁶) zu beobachten (Abb. 7.6). Diese intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den beiden voneinander unabhängigen Molekülen (Se1...Br2 3.491(3) und Se2...Br1 3.434(3) Å) sind, wie auf Grund des größeren Bromatoms im Vergleich zu einem Chloratom zu erwarten, etwas länger als im Dichlorid und führen ebenfalls zu einer kettenförmigen Packung und einer verzerrt oktaedrischen Koordination des Selenatoms.

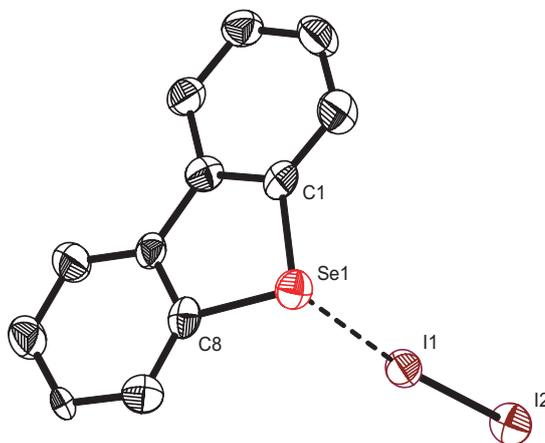


Abbildung 7.7.: Molekülstruktur von $\text{biphenSe} \cdot \text{I}_2$ (**50**), H-Atome nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Se1–C1 1.910(5), Se1–C8 1.913(5), Se1...I1 3.001(6), I1–I2 2.7889(6), C1–Se1–C8 86.6(2), Se1...I1–I2 174.01(2).

Im Gegensatz zu der Dichlorid- und Dibromid-Verbindung (**48** bzw. **49**), führt die

Umsetzung mit elementarem Iod, wie in Gleichung 7.2 beschrieben, zur Ausbildung des Charge-Transfer-Komplexes biphenSe · I₂ (**50**). Die roten Kristalle, die aus dem langsamen Abdampfen einer Lösung in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur entstanden sind, kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ (Abb. 7.7).

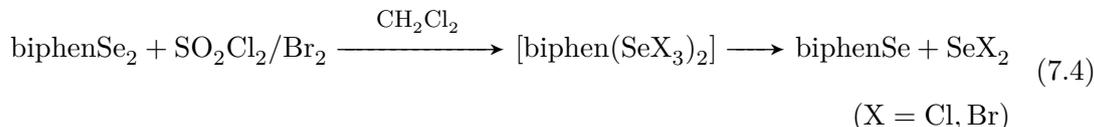
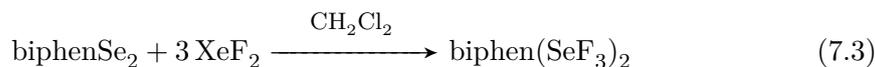
Die beiden Se–C-Bindungen (Se1–C1 1.910(5) und Se1–C8 1.913(5) Å) und der C–Se–C-Winkel (86.6(2)°) sind vergleichbar mit den Werten aus den drei bereits diskutierten Strukturen. Der Se1–I1-Kontakt (3.001(6) Å) ist deutlich länger als die Kontakte in den Charge-Transfer-Komplexen von Me₂Se · I₂ (2.768(4) Å),¹⁸⁰ (CH₂)₄Se · I₂ (2.762(5) Å),¹⁸⁴ O(CH₂)₄Se · I₂ (2.755(4) Å),¹⁸³ (CH₂Se)₃ · I₂ (2.734(1) Å)¹⁸⁵ und C₄H₇NSSe · I₂ (2.726(1) Å).¹⁸⁸ Diese relativ schwache Donorwirkung der biphenSe-Einheit in **50** schwächt wiederum die I1–I2-Bindung (2.7889(6) Å) nicht allzu sehr. Daher ist die I–I-Bindung in diesem Fall wesentlich kürzer verglichen mit den Bindungslängen in den Strukturen von Me₂Se · I₂ (2.916(3) Å),¹⁸⁰ (CH₂)₄Se · I₂ (2.914(4) Å),¹⁸⁴ O(CH₂)₄Se · I₂ (2.956(3) Å),¹⁸³ (CH₂Se)₃ · I₂ (2.944(1) Å)¹⁸⁵ und C₄H₇NSSe · I₂ (2.983(1) Å)¹⁸⁸, und sehr nahe an der Iod–Iod-Bindung im Festkörper (2.715(6) Å).¹⁸⁹ Neben diesem Se · · · I-Kontakt gibt es keine weiteren Wechselwirkungen unterhalb der Summe der VAN DER WAALS-Radien der beiden Elemente (vdWr SeI 3.88 Å¹¹⁶), so dass eine Schichtstruktur entlang der *b*-Achse entsteht. Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung von elementarem Iod mit dem analogen Dibenzotellurophen zur Bildung des Organotellur(IV)diiodids biphenTeI₂, dessen Kristallstruktur die gleiche oktaedrische Koordination des Zentralatoms mit zwei sekundären Wechselwirkungen wie **48** und **49** zeigt.¹⁹⁰

7.4. Halogenverbindungen des Dibenzo[1,2]diselenins

Die Umsetzungen von Dibenzo[1,2]diselenin mit drei Äquivalenten der entsprechenden Halogenide entsprechend den Gleichungen 7.3–7.6 liefert nur mit XeF₂ nachweisbar das instabile 2,2'-Bis(trifluor-λ⁴-selanyl)biphenyl (**52**). Das ⁷⁷Se-NMR-Spektrum aus der Reaktionslösung nach 30 Minuten zeigt eine Hauptresonanz bei $\delta = 1154$ ppm und bereits eine weitere Resonanz bei $\delta = 1072$ ppm, die bereits beginnende Zersetzung belegt. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von **52** kann man verbreiterte Resonanzen für die beiden un-

7. Halogenide von Dibenzoselenophen und Dibenzo[1,2]diselenin

terscheidbaren axialen ($\delta = +6.4$ ppm) und äquatorialen ($\delta = -73.6$ ppm) Fluoratome beobachten (vgl. Tab. 7.1).



Die entsprechenden Trihalogenide aus den Umsetzungen mit SO_2Cl_2 und Br_2 können nicht nachgewiesen werden und zersetzen sich, belegt durch ^{77}Se -NMR-Spektroskopie, zu dem entsprechenden Monoselan biphenSe . Als weiteres Zersetzungsprodukt konnte bei der Umsetzung mit SO_2Cl_2 anhand des ^{77}Se -NMR-Spektrums Se_2Cl_2 ($\delta = 1283$ ppm in CH_2Cl_2 ; 1282 ppm in D_2O^{191}) nachgewiesen werden. Aus einer intermediär gebildeten Selen(II)halogenid-Spezies, 2,2'-Bis(halogenseleno)biphenyl $\text{biphen}(\text{SeCl})_2$, könnte SeCl_2 abgespalten werden, wodurch das Monoselan entsteht. Drei Äquivalente SeCl_2 stehen wiederum im Gleichgewicht mit Se_2Cl_2 und SeCl_4 (Gl. 7.5),¹⁵⁸ letzteres konnte mit Hilfe eines Raman-Spektrums identifiziert werden. Die gleichen Reaktionen könnten auch bei der Umsetzung von biphenSe mit Brom stattgefunden haben, jedoch konnten hierfür keine experimentellen Beweise gefunden werden.

Die Umsetzung nach Gl. 7.6 führte, wie bereits beim Monoselan beobachtet zur Ausbildung eines Charge-Transfer-Komplexes, $\text{biphenSe}_2 \cdot \text{I}_2$ (**53**), welcher mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden konnte. Violette Plättchen der Verbindung erhält man durch langsames Abdampfen einer CH_2Cl_2 -Lösung bei Raumtemperatur. Diese kristallisieren im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ (Abb. 7.8).

Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei unabhängigen Molekülen, die sich jedoch nur in ihren $\text{Se} \cdots \text{I}$ - und $\text{I}-\text{I}$ -Abständen unterscheiden. Verglichen mit **50** ist das Selenatom in einem Molekül ein besserer Donor im Charge-Transfer-Komplex ($\text{Se}2-\text{I}1$ 2.9095(6), $\text{I}1-\text{I}2$ 2.8412(5) Å), im anderen ein etwas schlechterer Donor ($\text{Se}3-\text{I}3$ 3.227(3),

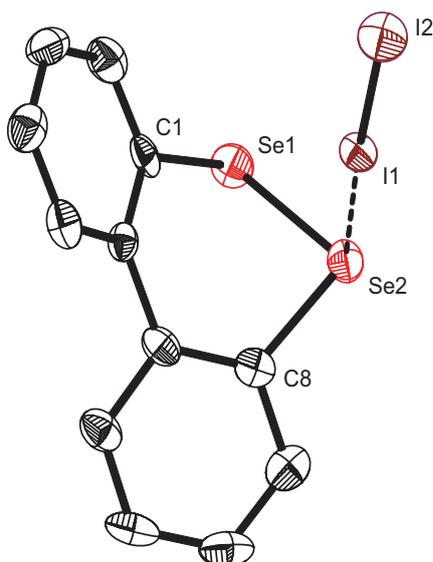


Abbildung 7.8.: Molekülstruktur von $\text{biphenSe}_2 \cdot \text{I}_2$ (**53**), nur eines der beiden unabhängigen Moleküle gezeigt, H-Atome nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Se1–Se2 2.3415(8), Se1–C1 1.917(5), Se2–C8 1.920(5), Se2···I1 2.9095(6), I1–I2 2.8412(5), C1–Se1–Se2 93.27(15), C8–Se2–Se1 93.76(15), Se2···I1–I2 175.71(2).

I3–I4 2.7520(5) Å). Im letzteren Fall ist die Iod–Iod-Bindung nur noch unwesentlich länger als im Festkörper von I_2 (2.715(6) Å).¹⁸⁹ Die Se–Se-Bindungen sind nahezu gleich lang (Se1–Se2 2.3415(8), Se3–Se4 2.3434(8) Å) und nur geringfügig länger als die Bindungen in der Kristallstruktur von biphenSe_2 (2.32–3.23 Å).¹⁹² Bezüglich der Se···I–I-Winkel sind beide vorliegenden Winkel (Se2···I1–I2 175.71(2)°, Se3···I3–I4 174.75(2)°) vergleichbar mit dem Winkel in **50** (174.01(2)°).

Die beiden Sechsringe der 2,2'-Biphenyldiyl-Einheit sind, im Gegensatz zu den Strukturen der Dihalogenide des Monoselans, auf Grund der Diselan-Brücke um 41.4(7)° bzw. 41.7(7)° stärker gegeneinander verdreht. Neben den beiden kürzesten Se···I-Kontakten in der asymmetrischen Einheit, sind eine Reihe weiterer sekundärer Wechselwirkungen kleiner als die Summe der VAN DER WAALS-Radien der Elemente (vdWr SeI 3.88 Å¹¹⁶) zu beobachten (Abb. 7.9). Bis auf das Selenatom Se1, bei welchem nur ein Kontakt vorliegt, haben die weiteren drei Selenatome jeweils zwei Kontakte zu benachbarten Iodatomen, die zwischen 2.91–3.80 Å liegen. Diese Kontakte führen zu einem komplizierten drei-dimensionalen Netzwerk, in völligem Gegensatz zu den isolierten Molekülen in **50**.

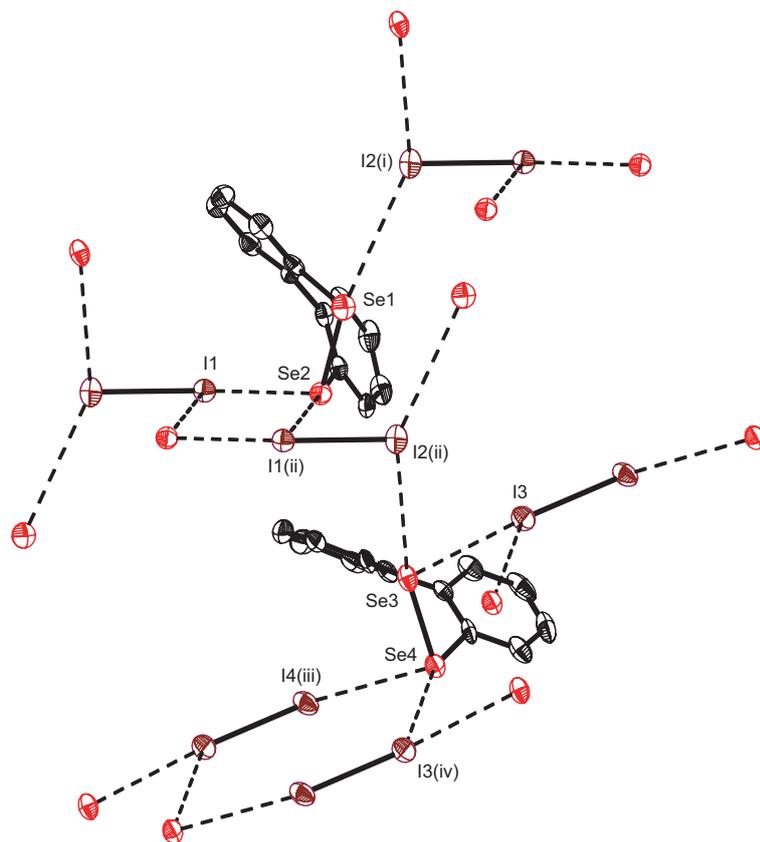


Abbildung 7.9.: Intermolekulare Kontakte in $\text{biphenSe}_2 \cdot \text{I}_2$ (**53**), H-Atome nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å]: $\text{Se1} \cdots \text{I2(i)}$ 3.801(9), $\text{Se2} \cdots \text{I1}$ 2.9095(6), $\text{Se2} \cdots \text{I1(ii)}$ 3.757(10), $\text{Se3} \cdots \text{I2(ii)}$ 3.694(9), $\text{Se3} \cdots \text{I3}$ 3.227(3), $\text{Se4} \cdots \text{I4(iii)}$ 3.435(5), $\text{Se4} \cdots \text{I3(iv)}$ 3.756(13); mit $i = 1 + x, y, z$, $ii = -x, -y, -z$, $iii = -1 + x, y, z$, $iv = -x, -y, -1 - z$.

8. Chalkogenoniumdinitramide und -azide

8.1. Das Dinitramid-Anion

Im Jahr 1971 wurde das Dinitramid-Anion (1,1,3,3-Tetraoxo-1,2,3-triazapropen Anion) erstmals von russischen Wissenschaftlern dargestellt.¹⁹³ Bis zur unabhängigen Wiederentdeckung in den späten 80er Jahren in den USA,¹⁹⁴ wurde es jedoch unter Verschluss gehalten und die Ergebnisse erst später in einer Reihe von Veröffentlichungen zusammengefasst.^{193,195–202} Im Laufe der Jahre wurden verschiedenste neue Aspekte von anderen Arbeitsgruppen hinzugefügt^{55,203–215} und auch erstmals theoretische Untersuchungen veröffentlicht.^{216–218} Neben einigen Untersuchungen zu gewissen Trends in den Strukturen,^{195,219,220} wurden ebenso mögliche Anwendungen für dieses energetische Anion diskutiert.^{221–223}

In den letzten Jahrzehnten sind Triorganochalkogenoniumhalogenide intensiv untersucht worden.^{224–231} Aus dem Arbeitskreis KLAPÖTKE sind eine Vielzahl an Triorganotelluronium/selenonium-halogeniden und -pseudohalogeniden beschrieben worden,^{35,42,142} unter anderem die ionischen Azide $[\text{R}_3\text{Te}]\text{N}_3$ und $[\text{R}_3\text{Se}]\text{N}_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$).^{35,142}

Das in der Literatur angewandte Benennungsschema der Atome im Dinitramid-Anion ist in Abbildung 8.1 dargestellt und wird auch im Folgenden verwendet. Dabei existieren im Allgemeinen (Ausnahmen siehe im Abschnitt 8.6) zwei unterschiedliche Stickstoff–Stickstoff-Bindungen, eine längere N1–N2 und eine kürzere N1–N3. Die beiden Nitrogruppen haben jeweils ein *exo*- (O1 bzw. O3) und ein *endo*-Sauerstoffatom (O2 bzw. O4) und sind im Normalfall gegeneinander verdreht (Abb. 8.1).

Der sogenannte „twist“-Winkel gibt dabei an, um wie viel Grad die Nitrogruppe aus der NNN-Ebene herausgedreht wurde.^{213,219} Eine weitere wichtige Kenngröße für das Dinitramid-Anion ist der sogenannte „bend“-Winkel, der teilweise in der Literatur auch

8. Chalkogenoniumdinitramide und -azide

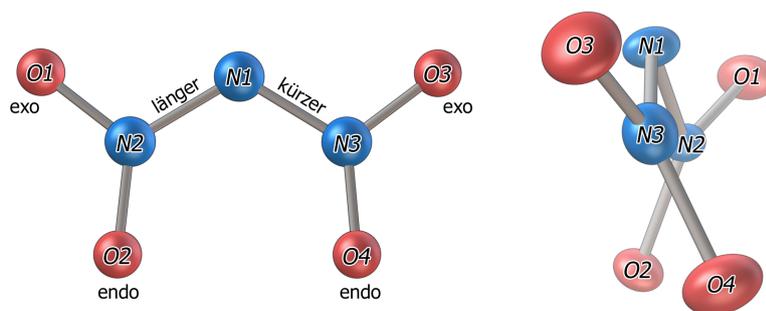


Abbildung 8.1.: Benennungsschema und räumliche Anordnung der Atome im Dinitramid-Anion.

als „tilt“-Winkel bezeichnet wird (Abb 8.2). Dieser beschreibt die Pyramidalisierung des Nitro-Stickstoffatoms, wobei ein Winkel von 0° ideale sp^2 -Hybridisierung und damit eine planare N–NO₂-Gruppe, ein Winkel von 54.8° hingegen ideale sp^3 -Hybridisierung repräsentiert.²¹⁹

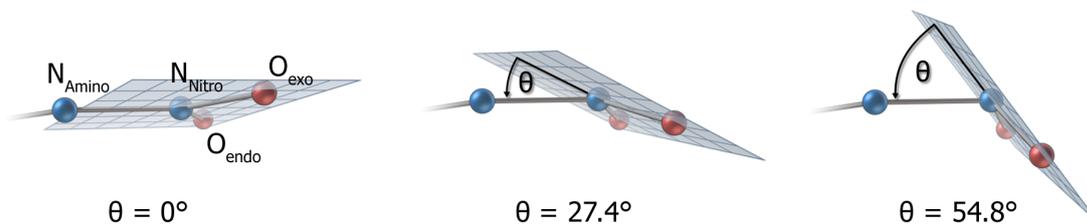


Abbildung 8.2.: Definition des „bend“-Winkels (θ) im Dinitramid-Anion.

Zusätzlich können, um die Geometrien des Anions noch genauer zu bestimmen, noch Angaben über den Pseudo-Torsionswinkel und der O···O-Chelat-Distanz gemacht werden.²¹⁹ Unter dem Pseudo-Torsionswinkel versteht man dabei den Winkel zwischen den beiden nächsten N–O-Bindungen von verschiedenen Nitrogruppen (N2–O2 und N3–O4). Die O···O-Chelat-Distanz gibt den Abstand zwischen den beiden *endo*-Sauerstoffatomen (O2···O4) an.

In ionischen Verbindungen gibt es unterschiedliche Koordinationsmöglichkeiten an das Dinitramid-Anion (Abb. 8.3). Die einzählige Koordination an das zentrale Stickstoffatom (Abb. 8.3 *links*), einzählige Koordination an ein Sauerstoffatom einer Nitrogruppe (*mitte*) und zweizählige Koordination an zwei Sauerstoffatome der gleichen bzw. an unterschiedlichen Nitrogruppen (*rechts*).²¹⁵

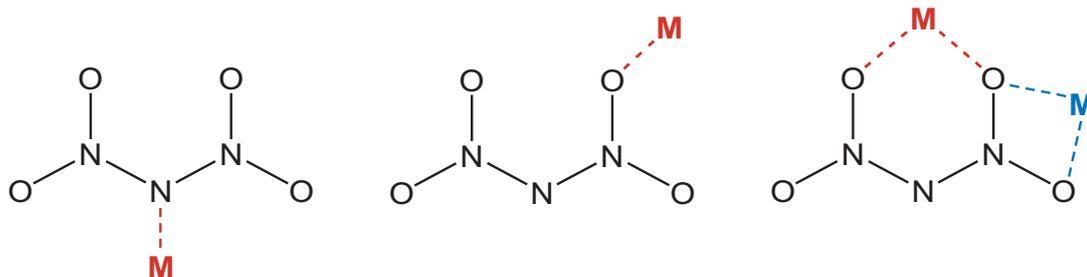


Abbildung 8.3.: Koordinationsmöglichkeiten an das Dinitramid-Anion.

8.2. Silberdinitramid als Dinitramid-Transfer-Reagenz

Silberazid hat sich in sehr vielen Reaktionen, beispielsweise bei der Darstellung der Telluronium- und Selenoniumazide,^{35,142} als hervorragendes Azid-Transfer-Reagenz bewährt, somit bietet sich auch das Silberdinitramid $\text{Ag}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**54**) als Dinitramid-Transfer-Reagenz an. Die bekannten Addukte des Silbersalzes mit Pyridin $[\text{Ag}(\text{py})_2][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ und Acetonitril $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$, welches im Festkörper als $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)_4][\text{Ag}_3[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_4]$ vorliegt, sind relativ einfach darzustellen und wesentlich einfacher handhabbar als das solvatreie Silberdinitramid.⁵⁵

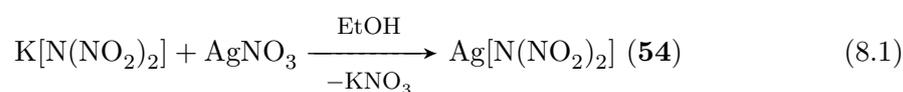
Obwohl die Umsetzungen mit beiden Reagenzien funktionieren, ist die Verwendung von $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ der Verwendung von $[\text{Ag}(\text{py})_2][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ vorzuziehen, nicht nur auf Grund der Tatsache, dass Pyridin eine stärkere Base ist, sondern auch weil es gegenüber Pyridin wesentlich einfacher ist, Acetonitril im Vakuum zu Entfernen. Im Zuge der folgenden Untersuchungen konnte bei den Umsetzungen mit dem Pyridin-Addukt als Nebenprodukt des öfteren Pyridiniumdinitramid $[\text{pyH}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ identifiziert werden. Die bisher unbekannte Kristallstruktur konnte ebenfalls ermittelt werden und ist ausführlich in Abschnitt 8.6 beschrieben. Die, auch in aprotischen Lösungsmitteln, begünstigte Bildung des Pyridinium-Salzes spricht ebenfalls für die Verwendung des Acetonitril-Adduktes. Der Nachteil von $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ ist, dass laut durchgeführten Elementaranalysen verschiedener Ansätze, die Zusammensetzung im Vergleich zu $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)_4][\text{Ag}_3[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_4]$ in vielen Fällen variiert. Somit muss bei jeder Herstellung des Reagenzes die genaue Zusammensetzung dessen ermittelt werden, damit die exakte stöchiometrische Menge zu dem jeweiligen Edukt gegeben werden kann.

Im Zuge der folgenden Untersuchungen zu Dinitramiden wurde festgestellt, dass

8. Chalkogenoniumdinitramide und -azide

die publizierte Struktur von $[\text{Ag}(\text{py}_2)][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ ⁵⁵ fälschlicherweise im triklinen, und nicht im monoklinen Kristallsystem mit den richtigen Zellachsen $a = 6.1066(8)$, $b = 15.8561(16)$, $c = 13.934(2)$ Å und einem Winkel von $\beta = 99.250(12)^\circ$ ($V = 1331.7(3)$ Å³), gelöst und verfeinert worden ist. Durch eine Transformation der publizierten b -Achse gelangt man jedoch ohne Probleme ins richtige Kristallsystem und erhält somit die gebräuchliche Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

Neben den bereits erwähnten verwendeten Addukten des Silberdinitramids $[\text{Ag}(\text{py})_2][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ und $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$, kann auch solvatfreies Silberdinitramid $\text{Ag}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (AgDN, **54**) als Dinitramid-Transfer-Reagenz verwendet werden. Die Umsetzung von Kaliumdinitramid mit Silbernitrat in Ethanol als Lösungsmittel liefert solvatfreies Dinitramid in nahezu quantitativer Ausbeute (Gl. 8.1).⁵⁵



Das solvatfreie Silberdinitramid hat jedoch den Nachteil, dass es extrem lichtempfindlich ist und sich langsam auch unter völligem Lichtausschluss zersetzt. Im Gegensatz dazu, ist vor allem das Pyridin-Addukt kaum lichtempfindlich und kann problemlos über einen gewissen Zeitraum nicht lichtgeschützt aufbewahrt werden. Verbindung **54** dagegen sollte, um eine korrekte Einwaage zu gewährleisten, vor jeder Verwendung in kochendem Ethanol gelöst und heiß filtriert werden, da nach Lagerung bei Raumtemperatur bereits nach wenigen Tagen vereinzelt unlösliche Silberpartikel entstanden sind.

In der Literatur sind bislang keinerlei Empfindlichkeitsdaten der solvatfreien Verbindung bekannt, es wurde lediglich als „durchaus explosiv“ beschrieben.²⁰⁰ Die durchgeführten Tests zeigten, dass **54** auf Grund der *UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods* als unempfindlich gegenüber Schlag (> 40 J) und empfindlich gegenüber Reibung (≥ 240 N) zu klassifizieren ist. Die Sensitivität der mikrokristallinen Substanz gegenüber elektrischer Entladung ist ≥ 1.5 J. Einer DSC-Messung zufolge, beginnt sich **54** ab 120°C ohne vorheriges Schmelzen zu zersetzen (Details zu den Testmethoden im Anhang unter D). Ungefähr 50 mg von **54** auf einer Kupferplatte die mittels eines Bunsenbrenners hochgeheizt wird, verpuffen schlagartig ohne Knall unter Bildung einer grauen Wolke.

Zusätzlich zu den bekannten IR- und NMR-Daten, die alle bestätigt werden können,

ist in Abbildung 8.4 das Raman-Spektrum gezeigt. Die Zuordnung der Banden (vgl. Tabelle in Abb. 8.4) erfolgte nach Vergleich mit Literaturwerten.²¹⁴

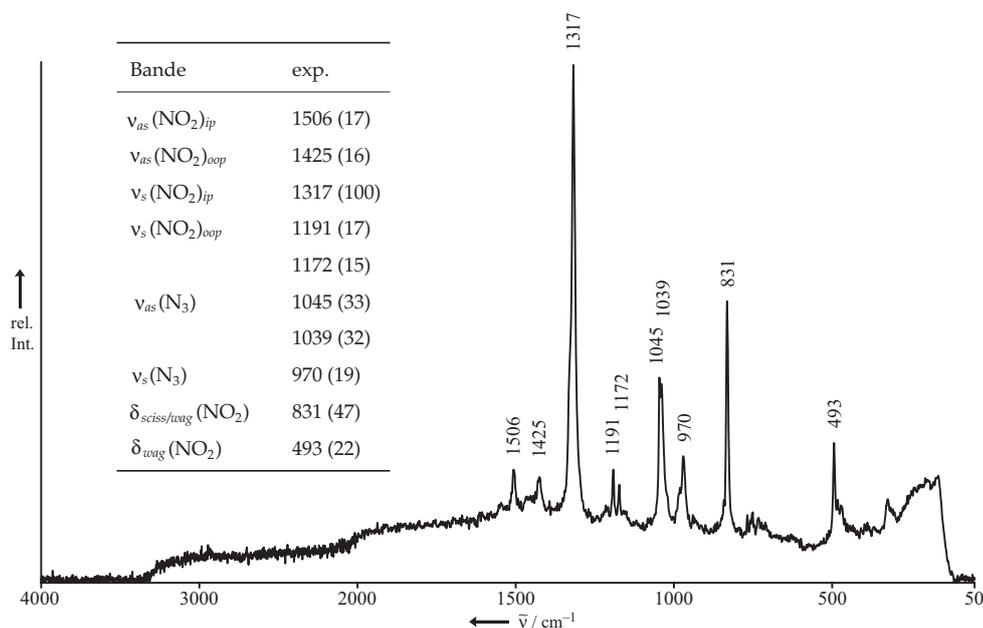


Abbildung 8.4.: Raman-Spektrum von $\text{Ag}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**54**); Tabelle: Zuordnung der Raman-Banden (relative Intensitäten in Klammern, *ip* = in phase, *oop* = out of phase).

Farblose Kristalle der Verbindung konnten nach Überschichten einer Lösung in Ethanol mit *n*-Hexan nach zwei Tagen bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pbca* mit acht Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 8.5). Das Dinitramid-Anion hat C_1 -Symmetrie und daher, wie üblich für ionische Dinitramide, eine längere (N1–N2 1.382(6) Å) und eine kürzere N–N-Bindung (N2–N3 1.364(4) Å). Die „twist“- (14.48° und 16.64°) und „bend“-Winkel (4.83° und 4.84°) sind vergleichbar mit den Winkeln in $\text{Li}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ („twist“: 15.8°, „bend“: 4.6°).²¹³ Der O···O-Chelat-Abstand in **54** (2.539(6) Å) ist minimal kürzer, der Pseudo-Torsionswinkel (30.18°) hingegen leicht größer als in $\text{Li}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (O···O 2.593 Å, Pseudo-Torsionswinkel 29.6°).²¹³

In der Kristallstruktur von **54** liegen alle drei zuvor beschriebenen Koordinationsmöglichkeiten, die unter 8.1 näher erläutert wurden, vor (Abb. 8.6). Das Silberatom ist von fünf Sauerstoffatomen und einem Stickstoffatom koordiniert, dies führt zu einer überkappten, verzerrt quadratisch-planaren Anordnung. Die beiden einzähnigen Kontakte sind einerseits ein Kontakt zum Amin-Stickstoffatom ($\text{Ag}1(i) \cdots \text{N}1$ 2.284(4) Å), und

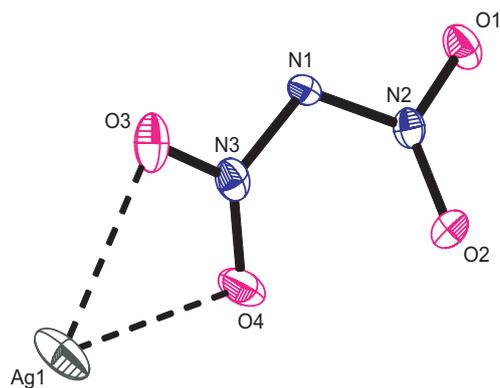


Abbildung 8.5.: Molekülstruktur von $\text{Ag}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**54**). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: N1-N2 1.382(6), N1-N3 1.364(4), N2-O1 1.233(5), N2-O2 1.227(6), N3-O3 1.226(6), N3-O4 1.236(6), $\text{Ag1}\cdots\text{O3}$ 2.562(4), $\text{Ag1}\cdots\text{O4}$ 2.524(4), N2-N1-N3 115.7(4), O1-N2-O2 122.8(4), O3-N3-O4 122.0(5).

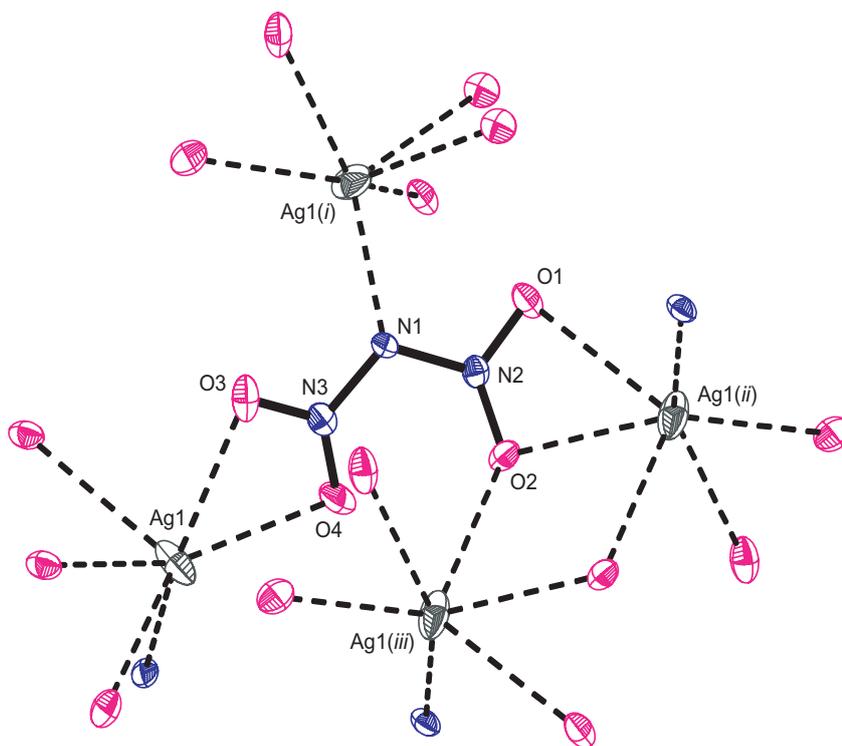
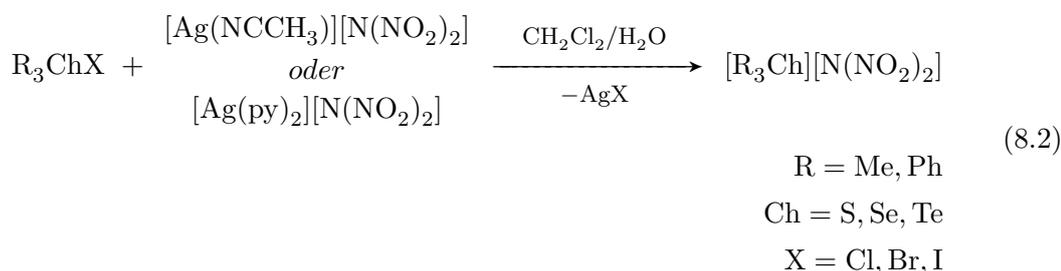


Abbildung 8.6.: Sekundäre Wechselwirkungen in $\text{Ag}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**54**), der besseren Übersichtlichkeit halber nur ausgewählte Atome beschriftet. Ausgewählte Abstände [\AA]: $\text{Ag1}\cdots\text{O3}$ 2.562(4), $\text{Ag1}\cdots\text{O4}$ 2.524(4), $\text{Ag1}(i)\cdots\text{N1}$ 2.284(4), $\text{Ag1}(ii)\cdots\text{O1}$ 2.707(4), $\text{Ag1}(ii)\cdots\text{O2}$ 2.546(3), $\text{Ag1}(iii)\cdots\text{O2}$ 2.845(4), mit $i = -x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; $ii = \frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z$; $iii = \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$.

andererseits ein Kontakt zu einem Sauerstoffatom einer Nitrogruppe ($\text{Ag1}(iii) \cdots \text{O2}$ 2.845(4) Å). Da auch zwei zweizählige Koordinationen zu jeweils zwei Sauerstoffatomen einer Nitrogruppe vorliegen ($\text{Ag1} \cdots \text{O3}$ 2.562(4)/ $\text{Ag1} \cdots \text{O4}$ 2.524(4) Å und $\text{Ag1}(ii) \cdots \text{O1}$ 2.707(4)/ $\text{Ag1}(ii) \cdots \text{O2}$ 2.546(3) Å), sind, bis auf die beiden Stickstoffatome der Nitrogruppen, alle Atome involviert. Diese sekundären Wechselwirkungen, die alle deutlich unterhalb der Summe der AgN bzw. AgO VAN DER WAALS-Radien liegen (vdWr AgN 3.27 Å und vdWr AgO 3.24 Å),¹¹⁶ führen zu einem komplizierten drei-dimensionalen Netzwerk.

8.3. Organotelluronium/selenonium/sulfoniumdinitramide

Die Darstellung der Triorganochalkogenoniumdinitramide $[\text{Me}_3\text{Te}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**55**), $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**58**), $[\text{Me}_3\text{Se}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**56**), $[\text{Ph}_3\text{Se}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**59**), $[\text{Me}_3\text{S}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**57**) und $[\text{Ph}_3\text{S}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**60**) erfolgt aus der Umsetzung der entsprechenden Triorganochalkogenoniumhalogenide mit einem Dinitramid-Transfer-Reagenz in Dichlormethan oder Wasser als Lösungsmittel (Gl. 8.2).



Die Verbindungen **58** und **59** sind leicht gelbliche Feststoffe, die sich langsam bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von zwei Wochen zersetzen, unter Lichtausschluss bei +4°C sind sie jedoch für einige Monate lagerbar. Im Gegensatz zu den beiden Verbindungen mit dem Phenyl-Substituenten, führt das Entfernen des Lösungsmittels für die Verbindungen mit Methyl-Substituenten (**55** und **56**) zu öligen Produkten, die sich wesentlich schneller als die Phenyl-Verbindungen zersetzen. Im Falle der Darstellung mit Hilfe des Pyridin-Adduktes ($[\text{Ag}(\text{py})_2][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$) als Dinitramid-Transfer-Reagenz, kann das anhaftende Pyridin im Hochvakuum (10^{-6} mbar) bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von zwei Tagen vollständig entfernt werden.

8. Chalkogenoniumdinitramide und -azide

Analog der Darstellung der Telluronium- und Selenoniumsalze, können auf die gleiche Weise die entsprechenden Sulfoniumsalze $[\text{Me}_3\text{S}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**57**) und $[\text{Ph}_3\text{S}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**60**) synthetisiert werden. Von den hierfür als Edukte verwendeten Halogenverbindungen, konnte $[\text{Me}_3\text{S}]\text{I}$ nach einer literaturbekannten Vorschrift dargestellt werden,²³² die Darstellung von $[\text{Ph}_3\text{S}]\text{Br}$ war aus älteren Vorschriften jedoch nicht in der gewünschten Reinheit und nur in sehr schlechten Ausbeuten reproduzierbar.^{233–235} Nach einer Literaturvorschrift aus dem Jahre 2004 kann jedoch Triphenylsulfoniumbromid in sehr guter Reinheit und zufriedenstellender Ausbeute durch Umsetzung von Diphenylsulfoxid mit Phenylmagnesiumbromid und einem Überschuss an Trimethylsilylchlorid als Aktivator erhalten werden.²³⁶

Im Gegensatz zu den Verbindungen **55/56** und **58/59** konnten beide Triorganosulfoniumdinitramide als farblose Feststoffe erhalten werden. Beide Salze sind jedoch deutlich instabiler als die zuvor beschriebenen und zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Tagen. Bei -32°C können jedoch **57** und **60** über mehrere Wochen gelagert werden, ohne dass im ^{14}N -NMR-Spektrum Zersetzung zu beobachten ist.

Tabelle 8.1.: ^{125}Te -, ^{77}Se - und ^{14}N -NMR-Resonanzen (δ in ppm) der Triorganochalkogenoniumdinitramide **55–60**.

	Lsm.	^{125}Te	^{77}Se	^{14}N $[\text{N}(\text{NO}_2)_2/\text{N}(\text{NO}_2)_2]$
$[\text{Me}_3\text{Te}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (55)	D_2O	439		$-14/-58(\text{br})$
$[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (58)	CDCl_3	788		$-13/-56(\text{br})$
$[\text{Me}_3\text{Se}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (56)	Aceton- D_6		260	$-11/-58(\text{br})$
	CD_3CN		256	$-11/-55(\text{br})$
$[\text{Ph}_3\text{Se}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (59)	CDCl_3		498	$-12/-56(\text{br})$
$[\text{Me}_3\text{S}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (57)	Aceton- D_6			$-10/-55(\text{br})$
	D_2O			$-14/-59(\text{br})$
$[\text{Ph}_3\text{S}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (60)	CDCl_3			$-11/-58(\text{br})$

Der salzartige Zustand von **55–60** kann durch die spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen belegt werden (Übersicht Tab. 8.1). In den ^{14}N -NMR-Spektren beobachtet man zwei Resonanzen für das Anion. Während für die Nitrogruppe eine scharfe Resonanz zwischen $\delta = -11$ und -14 ppm beobachtet wird, findet man die Re-

sonanz für den Amid-Stickstoff teilweise sehr verbreitert im Bereich zwischen $\delta = -55$ und -59 ppm. Diese Verschiebungen sind vergleichbar mit den Literaturwerten der Alkali-Salze des Dinitramids (Nitrogruppe: $\delta = -12$ bis -14 ppm; Amid-Stickstoff: $\delta = -58$ bis -62 ppm; alle gemessen in D_2O)²⁰³ und führen zu der Schlussfolgerung, dass in Lösung alle Verbindungen komplett dissoziiert vorliegen. Im ^{125}Te -NMR-Spektrum findet man die Resonanz des Triphenyltelluronium-Kations in **58** bei $\delta = 788$ ppm (CDCl_3). Die Resonanz für das Trimethyltelluronium-Kation in **55** ist gegenüber dieser zu höherem Feld verschoben ($\delta = 439$ ppm, D_2O). Den gleichen Trend beobachtet man in den ^{77}Se -NMR-Spektren der Selenonium-Kationen (**59**: $\delta = 498$ ppm, CDCl_3 ; **56**: $\delta = 260/256$ ppm, Aceton- D_6/CD_3CN). Wie erwartet sind alle Resonanzen der Kationen relativ ähnlich zu den Resonanzen der Edukte ($[\text{Ph}_3\text{Te}]\text{Cl}$ $\delta = 759$ ppm, CDCl_3 ; $[\text{Me}_3\text{Te}]\text{Cl}$ $\delta = 441$ ppm, D_2O ; $[\text{Ph}_3\text{Se}]\text{Cl}$ $\delta = 481$ ppm, CDCl_3 ; $[\text{Me}_3\text{Se}]\text{I}$ $\delta = 251$ ppm, D_2O) und ebenso vergleichbar mit ähnlichen Chalkogenonium-Verbindungen, wie beispielsweise die, im Arbeitskreis KLAPÖTKE bereits früher dargestellten, ionischen Azide $[\text{Ph}_3\text{Te}]\text{N}_3$ ($\delta = 795$ ppm, CDCl_3), $[\text{Me}_3\text{Te}]\text{N}_3$ ($\delta = 456$ ppm, D_2O),³⁵ $[\text{Ph}_3\text{Se}]\text{N}_3$ ($\delta = 510$ ppm, CDCl_3) und $[\text{Me}_3\text{Se}]\text{N}_3$ ($\delta = 251$ ppm, D_2O).¹⁴² Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen zeigen die erwarteten Resonanzen für die Phenyl- bzw. Methylgruppen und sind im Experimentellen Teil (Abschnitt 14.6) aufgelistet und zugeordnet.

Die ionischen Dinitramid-Verbindungen wurden auch mittels Schwingungsspektroskopie (IR und Raman) charakterisiert. Die charakteristischen Banden für das Dinitramid-Anion sind in Tabelle 8.3 am Ende dieses Abschnitts aufgeführt. Einige der fundamentalen Schwingungsbanden zeigen Aufspaltungen die auf geringfügige Fehlorderungen und Symmetrieabweichungen der strukturell variablen Nitrogruppe zurückzuführen sind. Des Weiteren sind die Schwingungsspektren der Feststoffe vom jeweiligen Gegenion abhängig. Der Vergleich zwischen den experimentell erhaltenen Werten mit zuvor beobachteten und berechneten Werten^{195,214} führt im Großen und Ganzen zu einer zufrieden stellenden Übereinstimmung.

Kristalle von **58** konnten durch langsames Abdampfen einer Lösung in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. In erster Näherung treten die Moleküle als Kationen-Anionen-Paare auf mit einer zweizähligen Koordination des Telluratoms zu zwei Sauerstoffatomen einer Nitrogruppe (Abb. 8.7).

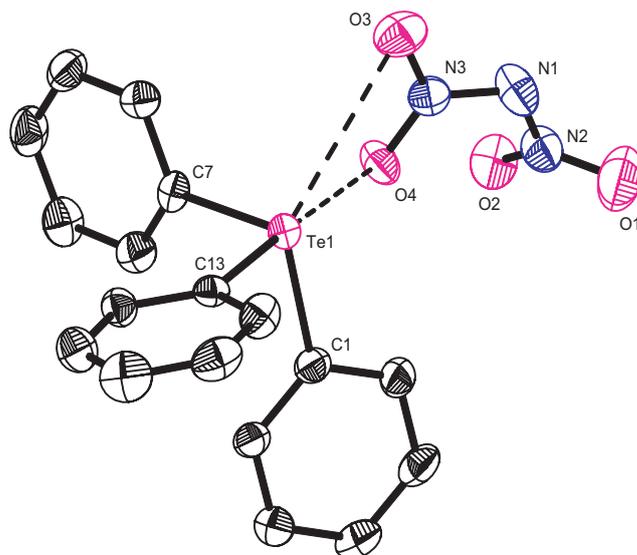


Abbildung 8.7.: Molekülstruktur von $[Ph_3Te][N(NO_2)_2]$ (**58**), H-Atome nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $Te1-C1$ 2.112(4), $Te1-C7$ 2.121(4), $Te1-C13$ 2.112(4), $Te1 \cdots O3$ 3.493(3), $Te1 \cdots O4$ 2.952(6), $C1-Te1-C7$ 98.83(14), $C1-Te1-C13$ 93.59(15), $C7-Te1-C13$ 97.67(14), $O3 \cdots Te1 \cdots O4$ 38.03(7).

Die intermolekularen $Te \cdots O$ -Kontakte sind mit 3.493(3) ($Te1 \cdots O3$) und 2.952(6) \AA ($Te1 \cdots O4$) deutlich kürzer als die Summe der VAN DER WAALS-Radien der Elemente (vdWr TeO 3.6 \AA ¹¹⁶). Die Tellur-Kohlenstoff-Bindungen sind im Bereich zwischen 2.11 und 2.12 \AA und, ebenso wie die C–Te–C-Winkel, in sehr guter Übereinstimmung mit bekannten Triphenyltelluronium-Kationen.^{35,226} Zieht man lediglich die Tellur-Kohlenstoff-Bindungen in Betracht, so ergibt sich die typische trigonal-pyramidale Anordnung (AX_3E) um das zentrale Telluratome. Neben den beiden bereits erwähnten intermolekularen Kontakten aus der asymmetrischen Einheit existieren zwei weitere Kontakte zu Dinitramid-Anionen ebenfalls kürzer als die Summe der VAN DER WAALS-Radien. Diese $Te \cdots O$ -Abstände sind 3.414(1) ($Te1 \cdots O1(i)/Te1(ii) \cdots O1(iii)$) und 3.089(9) \AA ($Te1 \cdots O3(ii)/Te1(ii) \cdots O3$) und in Abbildung 8.8 gezeigt.

Mit diesen weiteren Kontakten ergibt sich eine verzerrte, überkappt-oktaedrische Koordination des Telluratoms (Koordinationszahl sieben), sofern man das freie Elektronenpaar des Telluratoms nicht berücksichtigt. Die vorliegenden intermolekularen Kontakte führen zu einer drei-dimensionalen Schichtstruktur.

Im Gegensatz zum Telluronium-Salz **58**, besteht das Selenonium-Salz **59** aus iso-

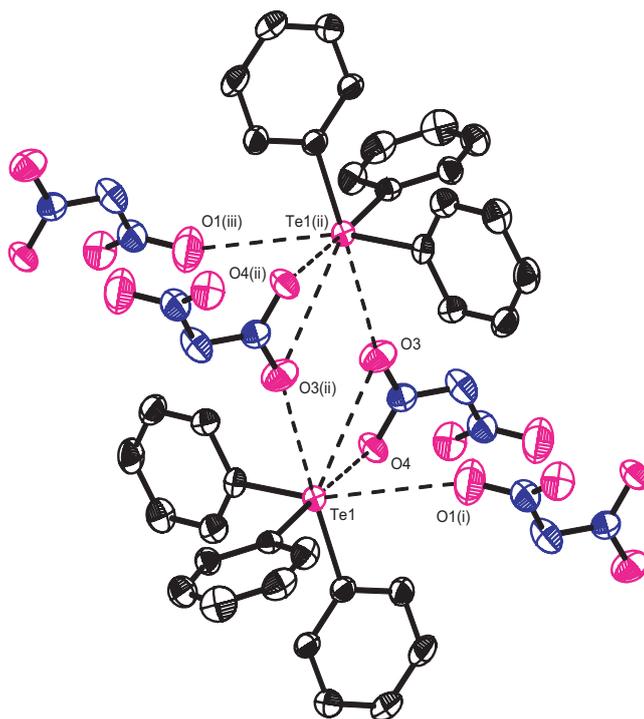


Abbildung 8.8.: Intermolekulare Kontakte in $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**58**), H-Atome nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å]: $\text{Te1} \cdots \text{O1}(i)/\text{Te1}(ii) \cdots \text{O1}(iii)$ 3.414(1), $\text{Te1} \cdots \text{O3}(ii)/\text{Te1}(ii) \cdots \text{O3}$ 3.089(9); mit $i = 1-x, -y, 1-z$; $ii = -x, -y, 1-z$; $iii = -1 + x, y, z$.

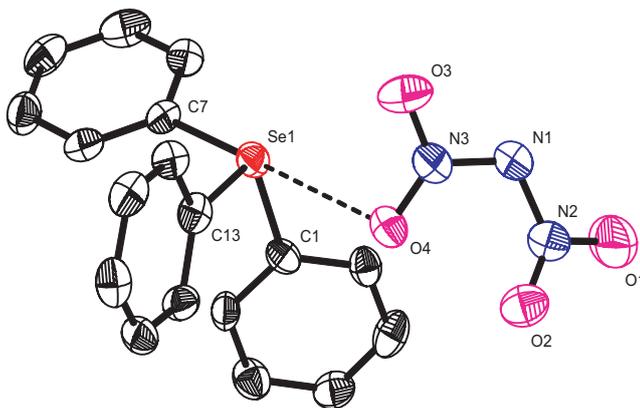


Abbildung 8.9.: Molekülstruktur von $[\text{Ph}_3\text{Se}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**59**), H-Atome nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $\text{Se1}-\text{C1}$ 1.927(4), $\text{Se1}-\text{C7}$ 1.930(4), $\text{Se1}-\text{C13}$ 1.919(4), $\text{Se1} \cdots \text{O4}$ 2.979(4), $\text{C1}-\text{Se1}-\text{C7}$ 98.02(16), $\text{C1}-\text{Se1}-\text{C13}$ 103.41(16), $\text{C7}-\text{Se1}-\text{C13}$ 101.03(16).

8. Chalkogenoniumdinitramide und -azide

lierten Kationen-Anionen-Paaren mit nur einem einzähnigen Selen-Sauerstoff-Kontakt (Abb. 8.9). Die Verbindung kristallisiert ebenso im monoklinen Kristallsystem in der gleichen Raumgruppe ($P2_1/n$) verglichen mit der entsprechenden Telluronium-Verbindung. Die Selen-Kohlenstoff-Bindungslängen sind zwischen 1.92–1.93 Å lang und vergleichbar mit den Bindungslängen im Triphenylselenoniumazid $[\text{Ph}_3\text{Se}]\text{N}_3$ (1.915(4) Å).¹⁴² Der intermolekulare Selen-Sauerstoff-Abstand ($\text{Se1} \cdots \text{O4}$ 2.979(4) Å) ist maßgeblich kürzer als die Summe der SeO VAN DER WAALS-Radien (vdWr SeO 3.4 Å¹¹⁶). Diese sekundäre Wechselwirkung führt zu einer verzerrt trigonal-bipyramidalen Anordnung (AX_4E) um das Selenatom.

Tabelle 8.2.: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für das Dinitramid-Anion in $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**58**) und $[\text{Ph}_3\text{Se}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**59**).

Parameter	58	59
twist (N2)	33.9	23.5
twist (N3)	14.9	19.7
bend (N2)	6.6	6.2
bend (N3)	5.8	5.4
O...O	2.585	2.551
torsion	45.9	41.2

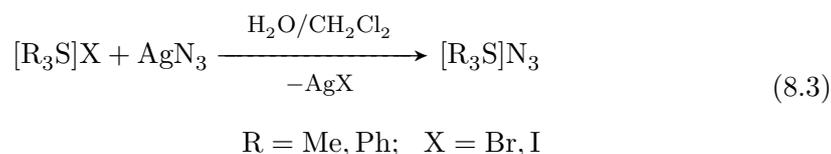
In den beiden Kristallstrukturen von **58** und **59** weist das Dinitramid-Anion die erwartete Geometrie ohne intramolekularer Symmetrie, d. h. C_1 -Symmetrie, auf. Die einzig bisher bekannten Beispiele für eine intramolekulare Symmetrie sind $\text{Li}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$,²¹³ $\text{Li}[\text{N}(\text{NO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (aus dieser Arbeit, siehe Abschnitt 8.6; beides Beispiele mit C_2 -Symmetrie) und 3,3-Dinitroazetidinium²¹² (Spiegelebene). Die „twist“-Winkel der Nitrogruppen in **58** und **59** reichen von 19.7–33.9°, die „bend“-Winkel sind im Bereich zwischen 5.4–6.6° und der minimale O...O-Kontakt zwischen den Nitrogruppen ist 2.585 (**58**) bzw. 2.551 Å (**59**) (siehe Tab. 8.2). Diese Werte sind vergleichbar mit den Werten von Ammoniumdinitramid (ADN).²¹³

Tabelle 8.3.: Zuordnung der beobachteten Schwingungsbanden für das Dinitramid-Anion in den Triorganochalkogenoniumdinitramiden **55–60** (*ip* = in phase, *oop* = out of phase).

	55		56		57		58		59		60	
	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR
$\nu_{as}(\text{NO}_2)_{ip}$	1569				1575	1582w 1572m	1574	1572m	1579	1579		1579m
$\nu_{as}(\text{NO}_2)_{oop}$	1425	1406m	1426	1528vs 1431vs	1424	1505vs	1421	1499vs	1448	1499vs	1448	1504vs
$\nu_s(\text{NO}_2)_{ip}$	1329		1328	1343s	1332	1334m	1331	1319s	1328	1320s	1328	1425s
$\nu_s(\text{NO}_2)_{oop}$	1191	1206w		1179vs	1189	1198vs	1162	1196vs	1185	1196vs	1185	1174vs
$\nu_{as}(\text{N}_3)$	1024			1022vs	1044	1045m	1024	1009vs	1025	1009vs	1025	1064m
$\nu_s(\text{N}_3)$				979s				991vs		991vs		993s
$\nu_{sciss}(\text{NO}_2)_{ip}$				908w	952	940s		919s		918s		923m
$\delta_{rock}(\text{NO}_2)/$	827		825	828m	828	826m	825	822m	827	822m	827	830m
$\delta_{sciss}(\text{NO}_2)_{oop}$				761s		755vs		747vs		738vs		743vs
$\delta_{wag}(\text{NO}_2)_{ip}$	473	477m	483	470w	476	477m	464	478m	471	478m	471	478m
		470s			470s	470s		471s		470s		470s
$\delta_{wag}(\text{NO}_2)_{oop}$		456m			457m	457m		457m		457m		457m

8.4. Organosulfoniumazide

Die Umsetzung von Triorganosulfoniumhalogeniden $[\text{R}_3\text{S}]\text{X}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) mit einem Äquivalent Silberazid liefert das entsprechende Trimethylsulfoniumazid $[\text{Me}_3\text{S}]\text{N}_3$ (**61**) bzw. Triphenylsulfoniumazid $[\text{Ph}_3\text{S}]\text{N}_3$ (**62**) in nahezu quantitativer Ausbeute (Gl. 8.3). Beide Verbindungen sind farblose Feststoffe, die beim Kontakt mit der Bunsenbrennerflamme unter Rußbildung verbrennen und vollständig durch NMR-Spektroskopie, IR- und Raman-Spektroskopie, Massenspektrometrie, sowie im Falle von **62** durch Einkristallstrukturanalyse, charakterisiert werden konnten.



In den Schwingungsspektren der Azide sind die für ionische Azide charakteristischen Banden zu beobachten. Die antisymmetrischen Streckschwingungen der Azidgruppen ($\nu_{as}\text{N}_3$) sind im IR-Spektrum mit hoher Intensität bei $2054/2023/1986 \text{ cm}^{-1}$ (**61**) bzw. $2036/2012/1993 \text{ cm}^{-1}$ (**62**) zu beobachten. In den Raman-Spektren ist nur im Falle von **61** mit sehr geringer Intensität bei 2034 cm^{-1} diese Schwingung zu beobachten, für **62** kann in diesem Bereich keine Schwingungsbande beobachtet werden. Die symmetrische Streckschwingung ($\nu_s\text{N}_3$) kann ebenfalls zugeordnet werden und liegt in den Raman-Spektren mit hoher (**61**) bzw. mittlerer Intensität (**62**) bei 1322 cm^{-1} (**61**) bzw. 1321 cm^{-1} (**62**) und ist nur geringfügig verschoben gegenüber der des Azid-Ions in NaN_3 (1344 cm^{-1}).²³⁷

Tabelle 8.4.: ^{14}N -NMR-Resonanzen (δ in ppm) der Triorganosulfoniumazide $[\text{Me}_3\text{S}]\text{N}_3$ (**61**) und $[\text{Ph}_3\text{S}]\text{N}_3$ (**62**).

	Lsm.	^{14}N ($\text{N}_\beta/\text{N}_{\alpha/\gamma}$)
$[\text{Me}_3\text{S}]\text{N}_3$ (61)	D_2O	$-133/-282$
$[\text{Ph}_3\text{S}]\text{N}_3$ (62)	CDCl_3	$-130/-277$

Gelöst in D_2O (**61**) bzw. CDCl_3 (**62**) findet man für beide Verbindungen in den ^{14}N -NMR-Spektren lediglich zwei Signale bei $\delta = -133$ und -282 ppm (**61**) bzw. $\delta =$

–130 und –277 ppm (**62**), wie für ein ionisches Azid-Anion erwartet (Tab. 8.4). Daher ist anzunehmen, dass in Lösung die Verbindungen komplett dissoziiert in Sulfonium-Kationen und Azid-Anionen vorliegen, da für kovalent gebundene Azide drei Resonanzen im ^{14}N -NMR-Spektrum erwartet werden.

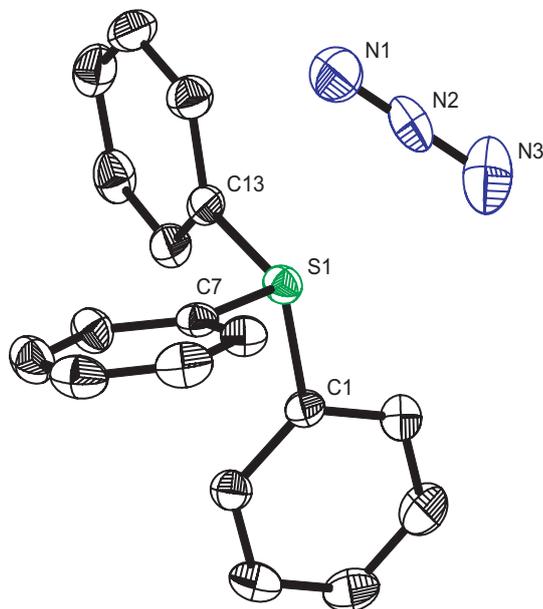


Abbildung 8.10.: Molekülstruktur von $[\text{Ph}_3\text{S}]\text{N}_3$ (**62**), H-Atome nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: S1–C1 1.776(3), S1–C7 1.780(3), S1–C13 1.787(3), N1–N2 1.140(4), N2–N3 1.179(4), N1–N2–N3 179.4(3), C1–S1–C7 104.83(12), C1–S1–C13 104.61(12), C7–S1–C13 104.50(12).

Farblose Kristalle von **62** konnten durch Überschichten einer Lösung in Dichlormethan mit *n*-Hexan und anschließender Lagerung bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von fünf Tagen erhalten werden. Diese kristallisierten im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Molekülen in der asymmetrischen Einheit (Abb. 8.10). Ebenso wie bei den zuvor besprochenen Telluronium- und Selenonium-Salzen, weist das Schwefelatom eine ähnliche Koordinationssphäre auf und das Zentralatom ist trigonal-pyramidal koordiniert (AX_3E). Die drei S–C-Bindungslängen (S1–C1 1.776(3), S1–C7 1.780(3) und S1–C13 1.787(3) \AA) und C–S–C-Winkel (C1–S1–C7 104.83(12) $^\circ$, C1–S1–C13 104.61(12) $^\circ$ und C7–S1–C13 104.50(12) $^\circ$) sind nahezu identisch und vergleichbar mit typischen Werten eines Triphenylsulfonium-Kations wie z. B. $[\text{Ph}_3\text{S}]\text{Br}$, dessen Struktur als Monohydrat im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls ermittelt werden konnte (S–C 1.77–1.78 \AA , C–S–C 103–106 $^\circ$). Das Azidion ist fast perfekt line-

ar (N1–N2–N3 179.4(3)°) mit leicht unterschiedlichen N–N-Bindungslängen (N1–N2 1.140(4) und N2–N3 1.179(4) Å). Die Bindungslängen sind im Bereich der Bindungslängen in [Ph₃Te]N₃ (1.16/1.81 Å) und etwas länger verglichen mit den Bindungslängen in [Ph₃Se]N₃ (1.02/1.05 Å).^{35,142} Im Gegensatz zu den Strukturen von [Ph₃Te]N₃ und [Ph₃Se]N₃ liegen in **62** intramolekulare Kontakte nur sehr geringfügig (0.05 Å) unterhalb der Summe der VAN DER WAALS-Radien von Schwefel und Stickstoff (vdWr SN 3.35 Å¹¹⁶) vor, die aus diesem Grund nicht in der Diskussion berücksichtigt werden.

Bei der Auswahl der Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnte unter dem Mikroskop ein unterschiedlicher Habitus von wenigen Kristallen festgestellt werden. Eine separat durchgeführte Strukturanalyse dieser Kristalle lieferte ein Nebenprodukt der Umsetzung von [Ph₃S]Br mit AgN₃ und wird im Abschnitt 10.1 ausführlich behandelt.

8.5. Umsetzungen von Organoxonium-Salzen mit Azid- und Dinitramid-Reagenzien

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenso die Umsetzung von Trimethyloxoniumtetrafluoroborat mit Silberdinitramid/Silberazid durchgeführt. Es konnte jedoch kein Hinweis für die Bildung eines Trimethyloxoniumdinitramids/azids erbracht werden. Im ¹⁴N-NMR-Spektrum einer Reaktionslösung des Dinitramid-Salzes wurden mehrere Resonanzen beobachtet, wobei die Hauptresonanzen bei $\delta = -22$ (NO₂-Gruppe) und -181 ppm zu finden waren, diese aber nicht weiter zugeordnet werden können. Die analoge Umsetzung von [Me₃O][BF₄] mit Silberazid resultiert in der Bildung von HN₃ als Hauptprodukt, welches durch ¹⁴N-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden kann ($\delta = -136$ (N_β), -177 (N_γ), -324 (N_α) ppm; Lösung in CH₃CN). Bezugnehmend auf dieses Ergebnis könnte aus der Reaktion des Oxonium-Salzes mit Silberdinitramid unter Umständen Dinitramin HN(NO₂)₂ entstehen. Für diese Verbindung konnte jedoch kein Hinweis gefunden werden. Um einen Hinweis auf Dinitramin zu finden, wurde die Umsetzung von CF₃SO₃H als sehr starke Säure mit K[N(NO₂)₂] in Dichlormethan als Lösungsmittel durchgeführt. Das ¹⁴N-NMR-Spektrum der Lösung zeigt mehrere Resonanzen, von denen jedoch keine mit den gefundenen Resonanzen aus der Umsetzung von [Me₃O][BF₄] mit [Ag(py)₂][N(NO₂)₂] übereinstimmt. Stattdessen konnten HNO₃ ($\delta = -41$ oder -51 ppm) und N₂O ($\delta = -148$ (NNO), -232 (NNO) ppm) als Hauptprodukte identifiziert werden,

welche durch Zersetzung des eventuell intermediär gebildeten Dinitramins entstehen und bereits theoretisch vorhergesagt wurden.²³⁸ Abschließend bleibt für die versuchte Darstellung dieser Oxonium-Salze zusammenzufassen, dass kein Produkt der Umsetzung von $[\text{Me}_3\text{O}][\text{BF}_4]$ mit Silberdinitramid/azid identifiziert werden konnte, wahrscheinlich aber die Bildung der protonierten Spezies $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$, wie sie mit HN_3 bei der entsprechenden Umsetzung mit Silberazid nachgewiesen werden konnte, nicht ausgeschlossen werden kann.

8.6. Lithiumdinitramid und Pyridiniumdinitramid

Die beiden Verbindungen $\text{Li}[\text{N}(\text{NO}_2)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**63**) und $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**64**) wurden als Nebenprodukte der vorhergehenden Reaktionen erhalten und konnten mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Verbindung **63** wurde bei der Darstellung von **55** erhalten. Das Vorhandensein des Lithiumatoms in der Struktur ist mit einer Verunreinigung im eingesetzten Edukt $[\text{Me}_3\text{Te}]\text{Cl}$ (dessen Darstellung erfolgte durch die Umsetzung von TeCl_4 mit MeLi) zu erklären und konnte durch ^7Li -NMR-Spektroskopie ($\delta = -0.99$ ppm) ebenfalls belegt werden. Farblose Kristalle von **63** wurden durch langsames Abdampfen einer Lösung in Aceton bei Raumtemperatur erhalten. Verbindung **64** wurde bei der Synthese des Dinitramid-Transfer-Reagenzes $[\text{Ag}(\text{py})_2][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ durch Protonierung von Pyridin erhalten. Farblose Kristalle dieser Verbindung wurden durch langsames Abdampfen einer Lösung in Dichlormethan bei Raumtemperatur erhalten. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich deutlich in ihren Kation-Anion-Kontakten und werden im Folgenden mit der Kristallstruktur von wasserfreiem Lithiumdinitramid bzw. der Kristallstruktur von Ammoniumdinitramid verglichen.

In **63** liegt ein verzerrt oktaedrisch koordiniertes Li^+ -Kation vor. Dieses ist chelatartig von zwei Sauerstoffatomen des Dinitramid-Anions und vier weiteren Wassermolekülen umgeben (Abbildung 8.11) Genau wie in der wasserfreien Verbindung $\text{Li}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ ²¹³ liegt das Lithiumatom auf einer zweizähligen Drehachse die auch durch das Amid-Stickstoffatom des Dinitramid-Anions geht. Diese beiden Fälle sind bisher die einzigen Beispiele von C_2 -Symmetrie in Dinitramiden. In allen anderen bekannten Strukturen hat das Anion C_1 -Symmetrie, außer in 3,3-Dinitroazetidinium, in diesem geht eine Spiegelebene durch das Dinitramid-Anion.²¹²

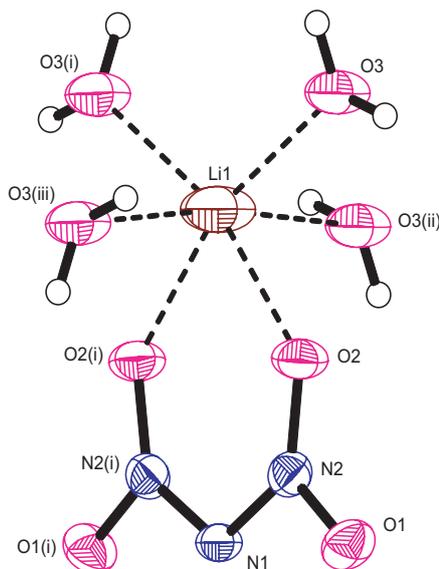


Abbildung 8.11.: Molekülstruktur von $\text{Li}[\text{N}(\text{NO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**63**). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: N1-N2 1.3707(18), N2-O1 1.2403(18), N2-O2 1.229(2), $\text{Li1} \cdots \text{O2}$ 2.054(4), $\text{Li1} \cdots \text{O3}$ 1.960(4), $\text{Li1} \cdots \text{O3(ii)}/\text{Li1} \cdots \text{O3(iii)}$ 2.490(3), N2-N1-N2(i) 117.0(2), O1-N2-O2 122.19(16), N1-N2-O1 110.81(15), N1-N2-O2 126.98(16); mit $i = -x, y, 1\frac{1}{2} - z$, $ii = -x, 1 - y, 1 - z$, $iii = x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$.

Die Li–O-Abstände zu den Wassermolekülen sind 1.960(4) (Li1–O3) und 2.490(3) Å (Li1–O3(ii)) und der Abstand zwischen dem Lithium-Kation und den Sauerstoffatomen des Dinitramid-Anions ist 2.054(4) Å. In $\text{Li}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ sind fünf Li–O-Abstände im Bereich von 2.028(5) und 2.200(2) Å vorhanden, die ausschließlich Kontakte zu den Sauerstoffatomen des Dinitramids sind. Aus diesem Grund basiert die Packung in der Kristallstruktur von $\text{Li}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ auf Li–O_{Dinitramid}-Bindungen. Im Gegensatz dazu erlaubt das Vorhandensein von Wassermolekülen in **63** die Bildung von nahezu linearen Wasser-Dinitramid O–H \cdots O-Wasserstoffbrücken, die wiederum durch Translation eine C(5)-Kette^{239,240} entlang der *a*-Achse ausbilden (Abb. 8.12).

Das Dinitramid-Anion ist nahezu planar mit einem „twist“-Winkel von 2.0°, deutlich kleiner als der „twist“-Winkel in $\text{Li}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (15.8°).²¹³ Die Dinitramid-Einheit hat einen kleineren „bend“-Winkel verglichen mit der Struktur des wasserfreien Salzes (4.6°) und der O \cdots O-Chelat-Abstand ist ungefähr gleich dem in $\text{Li}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (2.576(2) Å gegenüber 2.593 Å). Der Pseudo-Torsionswinkel zwischen den beiden nächsten N–O-Bindungen von verschiedenen Nitrogruppen ist in **63** (4.4°) wesentlich kleiner als in

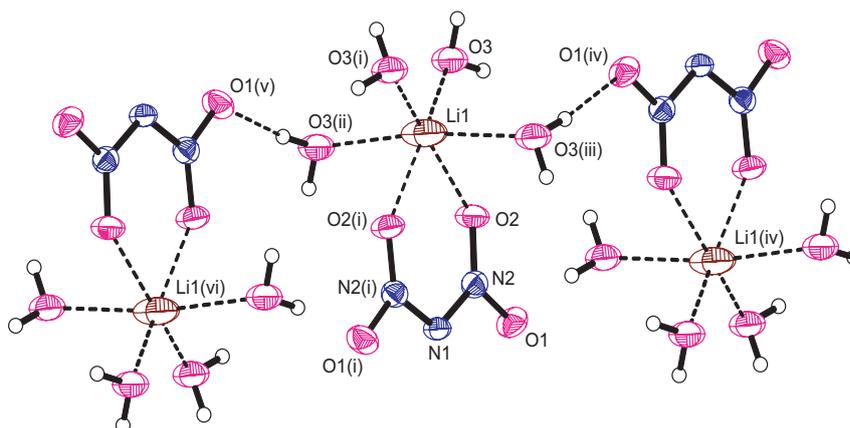


Abbildung 8.12.: Intermolekulare Kontakte in $\text{Li}[\text{N}(\text{NO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**63**); mit $i = -x, y, 1\frac{1}{2} - z$, $ii = -x, 1 - y, 1 - z$, $iii = x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$, $iv = \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 2 - z$, $v = -\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$, $vi = -\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$.

$\text{Li}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (29.6°). In der Struktur von **63** führen gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen zu einem zwei-dimensionalen Netzwerk in der (001)-Ebene.

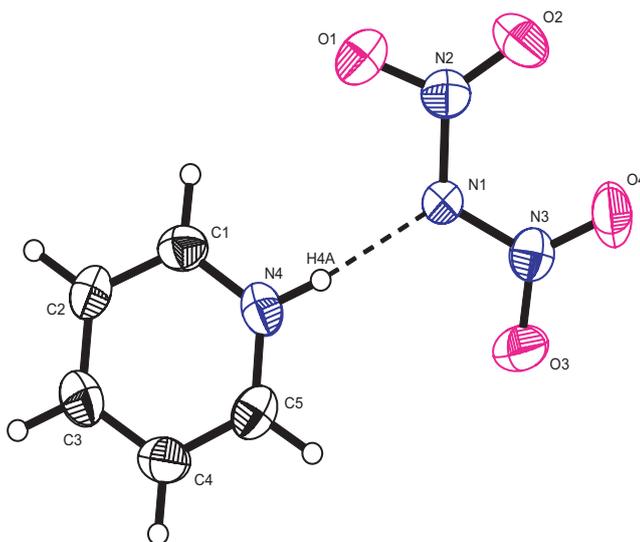


Abbildung 8.13.: Molekülstruktur von $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (**64**). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: N1-N2 1.386(2), N1-N3 1.372(2), N2-O1 1.2326(19), N2-O2 1.217(3), N3-O3 1.2312(18), N3-O4 1.2150(19), $\text{N1} \cdots \text{H4A}$ 2.794(5), N2-N1-N3 117.01(16), O1-N2-O2 123.34(19), O3-N3-O4 123.56(18), $\text{N4-H4A} \cdots \text{N1}$ 170.46(12).

Im Gegensatz zur Koordination des Dinitramid-Anions in **63**, liegt in **64** ein intermolekularer sekundärer Kontakt zum zentralen Stickstoffatom des Anions über eine $\text{N-H} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindung vor (Abb. 8.13). Das Dinitramid-Anion hat

8. Chalkogenoniumdinitramide und -azide

C_1 -Symmetrie mit N–N- und N–O-Abständen, die vergleichbar sind mit anderen Dinitramid-Anionen.^{213,214}

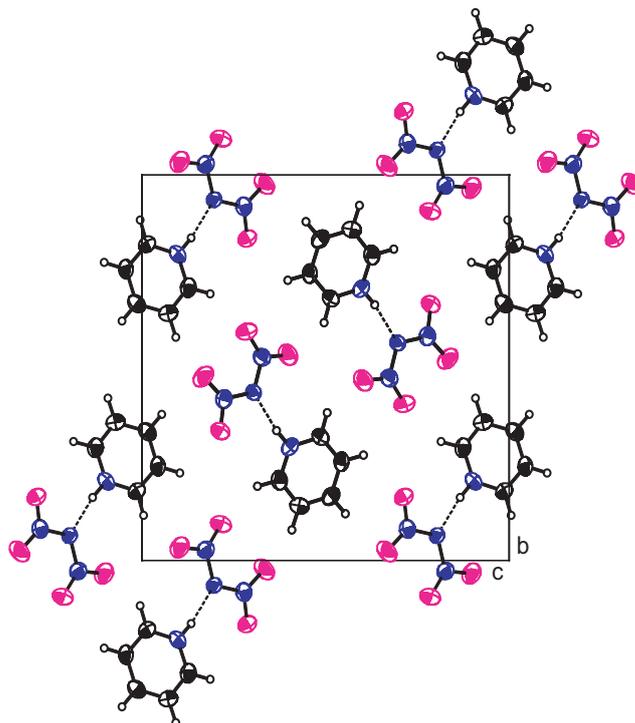


Abbildung 8.14.: Elementarzelle von $[C_5H_6N][N(NO_2)_2]$ (**64**). Blick entlang der a -Achse.

Die „twist“- und „bend“-Winkel sprechen, wie schon bei **63** beobachtet, für eine relative planare Anordnung („twist“-Winkel: 4.8° und 5.9° ; „bend“-Winkel: 1.5° und 0.4°) und unterscheiden sich bedeutsam von denen in Ammoniumdinitramid („twist“-Winkel: 25.6° und 20.8° ; „bend“-Winkel: 5.1° und 5.3°).²¹³ Der $O \cdots O$ -Abstand ist etwas kleiner verglichen mit dem Ammoniumsalz ($2.532(4)$ Å gegenüber 2.591 Å), der Pseudo-Torsionswinkel hingegen ist beträchtlich kleiner (9.6° gegenüber 37.9°).

Das Stickstoffatom N4 im Kation von **64** fungiert in der Wasserstoffbrückenbindung als Donor, Stickstoffatom N1 im Anion als Akzeptor. Dies führt zu einer nahezu linearen N–H \cdots N-Wechselwirkung (171°) mit einem Donor–Akzeptor-Abstand von $2.794(2)$ Å. Da in dieser Struktur keine weiteren Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, besteht die Struktur aus isolierten Kation-Anion-Paaren mit keinen nennenswerten Wechselwirkungen zwischen diesen Paaren. Im Gegensatz dazu liegt in der Struktur von Ammoniumdinitramid, auf Grund von umfangreichen Wasserstoffbrückenbindungen, in denen alle vier

Protonen des Ammonium-Kations involviert sind, ein multidimensionales Netzwerk vor. Die Wasserstoffbrückenbindungen gehen tetraedrisch von den Ammonium-Kationen aus und finden ausschließlich in den Sauerstoffatomen, und nicht im zentralen Stickstoffatom des Dinitramid-Anions, geeignete Akzeptoren. Die $H \cdots O$ -Abstände sind im Bereich von 2.153–2.230 Å.

Das Packungsmotiv besteht aus Schichten die parallel zur bc -Ebene verlaufen mit unterschiedlichen Orientierungen der Kation-Anion-Paare und einem Abstand entlang der a -Achse von 3.7 Å zwischen den Schichten. Schwache $C-H \cdots O$ -Kontakte führen zu einem zweidimensionalen Netzwerk, welches in der $(10\bar{3})$ -Ebene liegt.

Tabelle 8.5.: Wasserstoffbrückenbindungen in $Li[N(NO_2)_2] \cdot 2H_2O$ (**63**) und $[C_5H_6N][N(NO_2)_2]$ (**64**); Abstände in Å, Winkel in °, D = Donoratom, A = Akzeptoratom, $i = -x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + 1\frac{1}{2}$; $ii = x, y + 1, z$.

	D–H⋯A	D–H	H⋯A	D⋯A	D–H⋯A
63	O3–H1⋯O1(<i>i</i>)	0.89(3)	1.96(3)	2.852(2)	173(2)
	O3–H2⋯O1(<i>ii</i>)	0.79(3)	2.27(3)	2.998(3)	154(2)
64	N4–H4A⋯N1	0.88(3)	1.92(3)	2.794(2)	171(2)

8. Chalkogenoniumdinitramide und -azide

9. Kovalente Tellur(IV)dinitramide

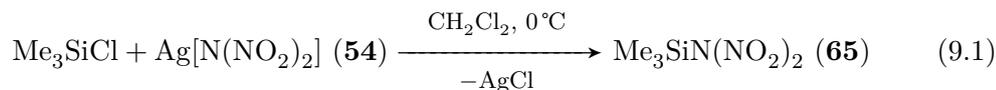
9.1. Das Trimethylsilyldinitramid als Dinitramid-Transfer-Reagenz

Als Alternative zu Silberazid als Azid-Transfer-Reagenz hat Trimethylsilylazid Me_3SiN_3 vielfältige Verwendungsmöglichkeiten und einige Vorteile gegenüber diesem.²⁴¹ Ebenso haben sich beispielsweise Me_3SiCN und Me_3SiCF_3 als sehr gut geeignete Reagenzien für den Transfer einer Cyanid- bzw. Trifluormethylgruppe herausgestellt.^{242–249} Generell ist festzuhalten, dass für die Verwendung der jeweiligen Silbersalze die Ausgangsverbindungen als Chloride, Bromide, oder Iodide vorliegen sollten. Der dabei als Nebenprodukt entstehende schwerlösliche Niederschlag AgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) muss von der Reaktionslösung abgetrennt werden, was sich auf Grund der oftmals bestehenden Temperatur-, Feuchtigkeits- oder Luftempfindlichkeit, als präparativ aufwendig darstellt. Des Weiteren muss bei der Handhabung der meisten lichtempfindlichen Silbersalze, insbesondere auch des äußerst schlag- und reibeempfindlichen Silberazids, auf gewisse Risiken geachtet werden. Die Umsetzung mit dem käuflichen, im Gegensatz zu Silberazid wesentlich weniger gefährlichem, Trimethylsilylazid hingegen liefert als Nebenprodukt nur Trimethylsilylfluorid, welches sehr leicht im Vakuum entfernt werden kann.

Neben den unter Abschnitt 8.2 genannten Silberdinitramid-Transfer-Reagenzien, würde die Verwendung der bisher unbekanntenen Verbindung Trimethylsilyldinitramid $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{NO}_2)_2$ (**65**) ebenso diese Vorteile mit sich bringen. Die Darstellung von **65** erfolgt durch die Umsetzung von Trimethylsilylchlorid mit Silberdinitramid in Dichlormethan als Lösungsmittel (Gl. 9.1). Direkt nach Zugabe von AgDN kann man die Bildung

9. Kovalente Tellur(IV)dinitramide

von AgCl als Niederschlag beobachten und nach einer Stunde bei 0 °C deuten auch die NMR-Spektren auf die Bildung von **65** hin.

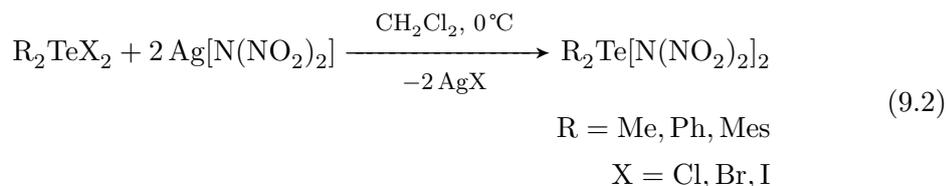


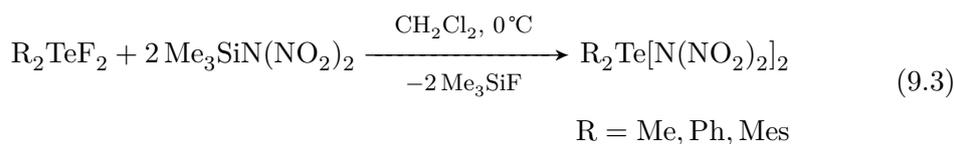
Die leicht-gelbliche Lösung zeigt im ^{14}N -NMR-Spektrum zwei Resonanzen bei $\delta = -24$ und -101 ppm (Lösungsmittel CH_2Cl_2). Im Gegensatz zu Silberdinitramid ist die Resonanz für den Amid-Stickstoff deutlich zu höherem Feld verschoben. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum ($\delta = 6.8$ ppm) liegt die Resonanz zwischen den Resonanzen für Me_3SiCN ($\delta = -12.3$ ppm) und Me_3SiN_3 ($\delta = 15.9$ ppm),²⁵⁰ und ist deutlich verschieden von der Resonanz von Me_3SiCl ($\delta = 30.2$ ppm).²⁵⁰ Das Silyl-Dinitramid **65** ist in Lösung für mindestens sechs Stunden haltbar; versucht man die Lösung bei 0 °C einzuengen, so erhält man einen braunen viskosen Rückstand, der nicht mehr in Lösung gebracht werden kann. Eine Isolierung von **65** war daher nicht möglich, die Verwendung als Dinitramid-Transfer-Reagenz ist jedoch erfolgreich und wird im nächsten Abschnitt untersucht.

9.2. Diorganotellur(IV)bis(dinitramide)

Nachdem kovalente Organotellur(IV)azide und -cyanide bereits früher im Arbeitskreis charakterisiert worden sind,^{32,34,37,41,42,140,141,251,252} erschien es durchaus reizvoll erste kovalente Organotellur(IV)dinitramide darzustellen und deren Stabilität zu untersuchen. In der Literatur gibt es einen strukturell charakterisierten Metall-Dinitramid-Komplex in welchem eine Koordination vom Metall zum zentralen Stickstoffatom vorliegt.²¹⁵ In *fac*- $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{N}(\text{NO}_2)_2$ beträgt der Re–N-Abstand 2.223(10) Å und die Zersetzungsprodukte einer Photolysereaktion in Lösung sind *fac*- $\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{NO}_3$ und N_2O als Hauptprodukte.

Für die Darstellung kovalenter Diorganotellur(IV)bis(dinitramide) gibt es zwei mögliche Routen, die in den Gleichungen 9.2 und 9.3 veranschaulicht sind.





Für die Umsetzung nach Gleichung 9.2 werden als Ausgangsverbindungen die entsprechenden Dichloride, Dibromide, oder Diiodide benötigt. Die Reaktion dieser Halogenide mit Silberdinitramid oder dessen Addukten führt zur Bildung des entsprechenden Silberhalogenids AgX (X = Cl, Br, I) und $\text{R}_2\text{Te}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$ (R = Me: **66**, Ph: **67**, Mes: **68**). Die zweite Möglichkeit ist die Umsetzung eines Diorganotellur(IV)difluorids R_2TeF_2 mit dem unter 9.1 vorgestellten Trimethylsilyldinitramid **65**. Laut ^{125}Te -NMR-Spektren führen beide Reaktionswege zu den gleichen Produkten, wodurch nachgewiesen werden konnte, dass **65** als *in situ* generiertes Dinitramid-Transfer-Reagenz geeignet ist. In ^{19}F -NMR-Spektren der Reaktionslösungen aus diesen Umsetzungen konnte als Hauptresonanz die Resonanz von Me_3SiF ($\delta = -158.4$ ppm in CDCl_3) beobachtet werden. Die Resonanzen im ^{125}Te -NMR-Spektrum der Verbindungen in CDCl_3 (**66**: $\delta = 1295$ ppm, **67**: $\delta = 1286$ ppm und **68**: $\delta = 1334$ ppm; siehe Tab. 9.1) sind bei tieferem Feld als die Resonanzen der entsprechende Difluoride zu beobachten (Me_2TeF_2 : $\delta = 1232$, Ph_2TeF_2 : $\delta = 1128$ und Mes_2TeF_2 : $\delta = 1206$ ppm).⁴¹ In den ^{14}N -NMR-Spektren ist die Resonanz der Nitrogruppe unverändert im Bereich von $\delta = -16$ bis -20 ppm wie auch bei den ionischen Dinitramiden, die Resonanz des Amid-Stickstoffatoms ist jedoch deutlich gegenüber den ionischen Verbindungen zu höherem Feld verschoben und liegt, wie auch für **65**, im Bereich von $\delta = -101$ bis -105 ppm. Im Gegensatz zu den Resonanzen der Nitrogruppen sind die Amid-Resonanzen jedoch deutlich verbreitert mit Linienbreiten über 550 Hz zu beobachten. Setzt man Mes_2TeF_2 mit einem leichten Überschuss an *in situ* generiertem **65** um, so beobachtet man im ^{125}Te -NMR-Spektrum (siehe Abb. 9.1) in CH_2Cl_2 hauptsächlich die Resonanz für **68** ($\delta = 1334$ ppm) und Mes_2TeF_2 ($\delta = 1205$ (t) ppm). Daneben sind ebenso Resonanzen zu finden für $\text{Mes}_2\text{TeCl}_2$ ($\delta = 813$ ppm), welches durch Reaktion mit, bei der Darstellung von **65** nicht abreagiertem, Me_3SiCl zu erklären ist, und die beiden gemischten Produkte $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{F})[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ ($\delta = 1269$ (d) ppm) und $\text{Mes}_2\text{Te}(\text{Cl})[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ ($\delta = 1048$ ppm). IR- und Raman-Spektren von **66–68** wurden ebenso aufgenommen und zeigen, wie zu erwarten, ähnliche Schwingungsbanden wie die ionischen Verbindungen und sind im Experimentellen Teil (14.7) aufgelistet.

Während sich die Methyl-Verbindung innerhalb von wenigen Stunden zersetzt, sind

9. Kovalente Tellur(IV)dinitramide

Tabelle 9.1.: ^{125}Te - und ^{14}N -NMR-Resonanzen (δ in ppm, Lösungsmittel CDCl_3) der Diorganotellur(IV)bis(dinitramide) **66–68**.

	^{125}Te	^{14}N [$\text{N}(\text{NO}_2)_2/\text{N}(\text{NO}_2)_2$]
$\text{Me}_2\text{Te}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$ (66)	1295	–20/–104(br)
$\text{Ph}_2\text{Te}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$ (67)	1286	–18/–105(br)
$\text{Mes}_2\text{Te}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$ (68)	1334	–16/–101(br)

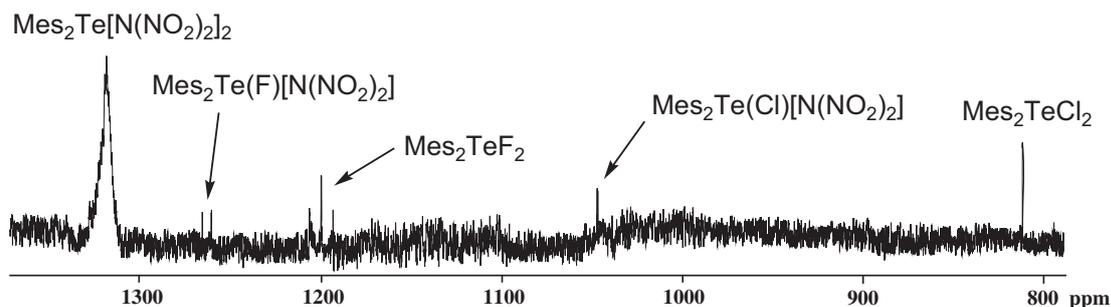


Abbildung 9.1.: ^{125}Te -NMR-Spektrum der Umsetzung von Mes_2TeF_2 mit einem Unterschuss an *in situ* generiertem $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{NO}_2)_2$ (**65**) (sehr verdünnte Lsg. in CH_2Cl_2).

die Phenyl- und Mesityl-Verbindungen deutlich stabiler. Eine Lagerung bei Raumtemperatur unter Inertgas-Atmosphäre zeigt gemäß den ^{125}Te -NMR-Spektren auch nach zwei Wochen keine Anzeichen von Zersetzung. Über einen Zeitraum von zwei Monaten, zersetzen sich jedoch auch diese beiden Verbindungen zu nicht identifizierten Produkten, wahrscheinlich sauerstoffhaltigen Spezies wie die entsprechenden Diorganotellur(IV)oxide R_2TeO . In den ^{14}N -NMR-Spektren konnte als Zersetzungsprodukt neben Salpetersäure auch N_2O (^{14}N -NMR in CDCl_3 : $\delta = -148, -232$ ppm) eindeutig nachgewiesen werden.

Bei der Darstellung, wie auch bei der Charakterisierung, ist zu beachten, dass sich die Stabilität der kovalenten Dinitramide von der Stabilität der ionischen Dinitramide unterscheidet. So sind die kovalent gebundenen Dinitramide merklich instabiler als die ionischen Dinitramide, übereinstimmend mit den Stabilitätsunterschieden der jeweiligen ionischen bzw. kovalenten Nitrate und Nitrite.²²² Der wahrscheinliche Grund für die Instabilität einer kovalenten Dinitramid-Einheit ist das Resultat aus der sterischen Hinderung der beiden Nitrogruppen, die im ionischen Dinitramid wesentlich geringer ausfällt, wie auch aus der verhältnismäßig hohen Elektronegativität der *N,N*-Dinitrogruppe.

Aus diesen Gründen zersetzen sich die wenigen bisher beschriebenen Alkyldinitramine unterhalb von 70°C und sind extrem schlagempfindlich.²²² Außerdem wirkt sich im Dinitramin das Fehlen eines zusätzlichen Elektrons, das im Dinitramid-Anion zur Resonanzstabilisierung beiträgt, sehr ungünstig aus. Der Bruch an der empfindlichsten, das heisst schwächsten Bindung, im kovalenten Dinitramid, der N–N-Bindung, ist auf die geringere Bindungsordnung gegenüber dem Dinitramid-Anion zurückzuführen.²⁰⁵

Abschließend kann festgestellt werden, dass die ersten kovalenten Organotellur(IV)bis(dinitramide) erfolgreich dargestellt und charakterisiert werden konnten. Die diskutierten Ergebnisse deuten allesamt auf zwei kovalent gebundene Dinitramid-Einheiten an das Tellur hin, ein letztendlicher Beweis über eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht erbracht werden. Sämtliche Versuche, die drei hier dargestellten Vertreter von $R_2Te[N(NO_2)_2]_2$ zu kristallisieren, scheiterten.

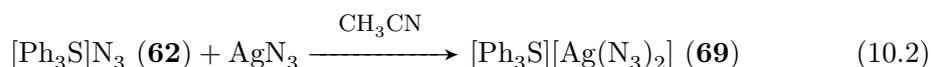
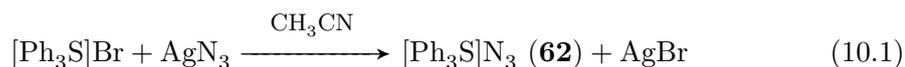
9. Kovalente Tellur(IV)dinitramide

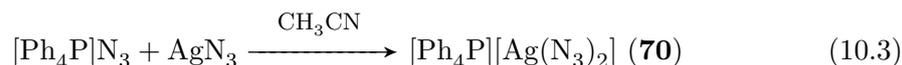
10. Silber-Stickstoff-Verbindungen

10.1. Das binäre Silber-Stickstoff-Anion Diazidoargentat(I)

Die Darstellung und Charakterisierung von zahlreichen binären Übergangsmetall-Aziden wurde in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefasst.^{14,72–74,253} Neben den Kristallstrukturen der wohlbekannten neutralen Azide der Münzmetalle, CuN_3 , $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ und AgN_3 ,^{254–260} gibt es mit dem schon sehr lange bekannten, extrem empfindlichen, explosiven Silbernitrid Ag_3N eine weitere binäre Silber-Stickstoff-Verbindung.^{261,262} Die binären Goldazide AuN_3 und $\text{Au}(\text{N}_3)_3$ sind bisher unbekannt,^{263,264} wobei von der Existenz von AuN_3 vor längerer Zeit berichtet wurde, aber keine weiteren Informationen verfügbar sind.²⁶⁵ Demgegenüber sind anionische binäre Komplexe von Kupfer^{266,267} und Gold^{263,264,266,268–270} besser beschrieben. Der einzige, etwas fragwürdige Bericht über ein mögliches Diazidoargentat beschreibt die Hochdruck-Reaktion von Cäsiumazid mit Silberazid, wobei das Produkt durch IR-Spektroskopie charakterisiert worden ist.²⁷¹ Ein weiteres Silber-Pseudohalogenid-Anion, das Dicyanoargentat $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, wurde vor kurzem dargestellt und unter anderem auch kristallographisch charakterisiert.³⁵

Die Umsetzung von Triphenylsulfoniumbromid mit Silberazid wurde bereits unter Abschnitt 8.4 beschrieben und liefert das entsprechende Triphenylsulfoniumazid **62** (Gl. 10.1). Neben diesem Produkt wurde überraschenderweise, durch die Folgereaktion aus Gleichung 10.2, das silberhaltige Anion Diazidoargentat, $[\text{Ag}(\text{N}_3)_2]^-$ (**69**), als Nebenprodukt erhalten.





Bei der Zugabe von AgN_3 zu einer farblosen Lösung von $[\text{Ph}_3\text{S}]\text{Br}$, wird diese Lösung augenblicklich rötlich und AgBr fällt als Niederschlag aus. Die gleiche Reaktion mit zwei Äquivalenten AgN_3 führt nicht ausschließlich zum Diazidoargentat-Salz, stattdessen erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels einen hellroten Feststoff, welcher aus einem Gemisch von $[\text{Ph}_3\text{S}]\text{N}_3$ und **69** besteht. Die rötliche Farbe ist das Ergebnis eines weiteren unbekanntes Nebenprodukts, welches zwar unter dem Mikroskop als tiefrote Kristalle identifiziert werden konnte, jedoch nicht für eine Kristallstrukturanalyse geeignet war.

Um die Bildung von Diazidoargentat weiter zu untersuchen, wurden verschiedene Kationen erprobt. Die Umsetzung von Tetraphenylphosphoniumazid mit einem Äquivalent Silberazid (Gl. 10.3) liefert $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}(\text{N}_3)_2]$ (**70**) mit Ausbeuten zwischen 30–40 %. Durch Rühren der Reaktionslösung unter Lichtausschluss für mindestens zwei Tage bei Raumtemperatur, erhält man eine farblose Lösung von **70** mit einem erheblichen Anteil an grauem Niederschlag. Dieser besteht wahrscheinlich aus AgN_3 und anderen Verbindungen, die jedoch nicht weiter untersucht wurden. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **70** als farblosen Feststoff. Eine zweistufige Umsetzung von $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{Cl}$ mit zwei Äquivalenten AgN_3 analog der Darstellung von **69** (Gl. 10.1/10.2) liefert auch das Diazidoargentat-Salz **70**. Beide Salze verbrennen lautlos in der Bunsenbrennerflamme und sind, wahrscheinlich aufgrund der relativ großen Kationen, nicht explosiv. Auf ähnlichem Wege wurden weitere Diazidoelement-Anionen, wie beispielsweise $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2]^-$ und $[\text{H}(\text{N}_3)_2]^-$ erhalten.^{266,272}

Farblose Kristalle von **69** wurden durch Überschichten einer Acetonitril-Lösung mit *n*-Hexan nach einigen Tagen bei Raumtemperatur erhalten. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe *Cc* mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Diazidoargentat-Anion $[\text{Ag}(\text{N}_3)_2]^-$ ist in Abbildung 10.1 dargestellt.

Die beiden Azidgruppen sind fast linear (N1-N2-N3 $178.3(7)^\circ$ und N4-N5-N6 $176.2(7)^\circ$) mit jeweils zwei leicht unterschiedliche N–N-Bindungen; etwas längeren $\text{N}_\alpha\text{--N}_\beta$ -Bindungslängen (N1--N2 $1.183(7)$ und N4--N5 $1.194(8)$ Å) gegen-

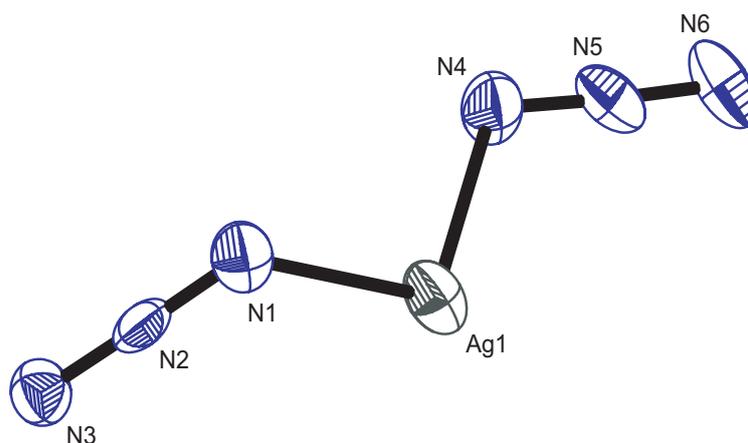


Abbildung 10.1.: Molekülstruktur des Anions in $[Ph_3S][Ag(N_3)_2]$ (**69**). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $Ag1-N1$ 2.331(5), $Ag1-N4$ 2.291(5), $N1-N2$ 1.183(7), $N2-N3$ 1.171(7), $N4-N5$ 1.194(8), $N5-N6$ 1.153(8), $N1-N2-N3$ 178.3(7), $N4-N5-N6$ 176.2(7), $N1-Ag1-N4$ 115.93(18).

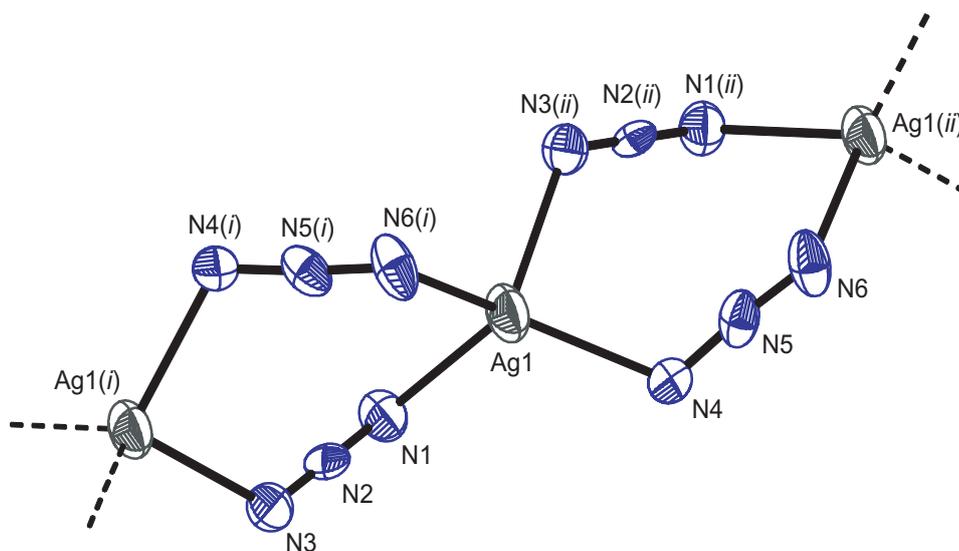


Abbildung 10.2.: Koordination des Silberatoms in $[Ph_3S][Ag(N_3)_2]$ (**69**). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $Ag1-N6(i)$ 2.298(5), $Ag1-N3(ii)$ 2.322(5), $N1-Ag1-N6(i)$ 91.19(18), $N4-Ag1-N3(ii)$ 90.36(18), $N3(ii)-Ag1-N6(i)$ 104.9(2), $N3(ii)-Ag1-N1$ 122.51(18), $N4-Ag1-N6(i)$ 135.1(2); mit $i = x, 2 - y, \frac{1}{2} + z$; $ii = x, 2 - y, -\frac{1}{2} + z$.

10. Silber-Stickstoff-Verbindungen

über den N_β – N_γ -Bindungslängen ($N2$ – $N3$ 1.171(7) und $N5$ – $N6$ 1.153(8) Å). Diese Erkenntnis stimmt mit den bekannten Strukturen von $AgN_3 \cdot 2AgNO_3$ ²⁷³ und $[(PPh_3)_2Ag(\mu-N_3)_2Ag(PPh_3)_2]$ ²⁷⁴ überein, steht aber im Gegensatz zur Struktur von AgN_3 , in dem eine symmetrische Azid-Gruppe vorliegt.²⁵⁹ Das Silberatom in **69** ist verzerrt tetraedrisch von vier Stickstoffatomen mit annähernd gleich langen Ag–N-Bindungen (Abb. 10.2) koordiniert.

Die Bindungslängen ($Ag1$ – $N1$ 2.331(5), $Ag1$ – $N4$ 2.291(5), $Ag1$ – $N6(i)$ 2.298(5) und $Ag1$ – $N3(ii)$ 2.322(5) Å) sind vergleichbar mit den Bindungslängen in den Kristallstrukturen von AgN_3 (2.559 Å),²⁵⁹ $AgN_3 \cdot 2AgNO_3$ (2.278–2.503 Å)²⁷³ und $[(PPh_3)_2Ag(\mu-N_3)_2Ag(PPh_3)_2]$ (2.294 und 2.451 Å).²⁷⁴ Alle N–Ag–N-Winkel sind zwischen 90° ($N4$ – $Ag1$ – $N3(ii)$) und 135° ($N4$ – $Ag1$ – $N6(i)$). Das Motiv der verbrückenden μ^2 -Azid-Anionen, das auch in der Kristallstruktur von $Ag_2(N_3)_2(C_2H_8N_2)$ beobachtet wurde,²⁷⁵ führt zu unendlichen Ketten entlang der *c*-Achse.

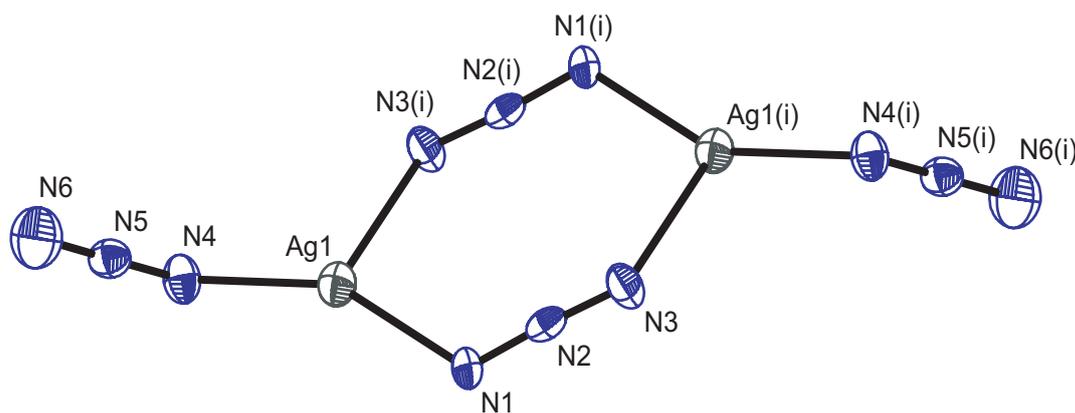


Abbildung 10.3.: Koordination des Silberatoms in $[Ph_4P][Ag(N_3)_2]$ (**70**). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $Ag1$ – $N1$ 2.179(4), $Ag1$ – $N4$ 2.139(4), $N1$ – $N2$ 1.195(6), $N2$ – $N3$ 1.173(6), $N4$ – $N5$ 1.180(6), $N5$ – $N6$ 1.154(6), $Ag1$ – $N3(i)$ 2.485(5), $N1$ – $N2$ – $N3$ 176.1(5), $N4$ – $N5$ – $N6$ 176.8(6), $N1$ – $Ag1$ – $N4$ 152.07(17), $N1$ – $Ag1$ – $N3(i)$ 101.00(15), $N4$ – $Ag1$ – $N3(i)$ 103.70(16); mit $i = 1 - x, 1 - y, -z$.

Farblose Kristalle von **70** wurden durch Lagerung einer Lösung in Acetonitril bei Raumtemperatur erhalten. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, in der Raumgruppe $P2/n$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Anion besteht aus isolierten dimeren $[N_3Ag(\mu-N_3)_2AgN_3]$ -Einheiten und ist in Abbildung 10.3 dargestellt.

Wie bereits zuvor bei **69** beobachtet, sind in **70** ebenfalls beide Azid-Einheiten

nahezu linear (N1–N2–N3 176.1(5)° und N4–N5–N6 176.8(6)°) mit etwas längeren N_α – N_β -Bindungen (N1–N2 1.195(6) und N4–N5 1.180(6) Å) gegenüber den N_β – N_γ -Bindungen (N2–N3 1.173(6) und N5–N6 1.154(6) Å). Die Ag–N-Bindungen bestehen aus zwei etwas kürzeren (Ag1–N1 2.179(4) und Ag1–N4 2.139(4) Å) und einer etwas längeren Bindung (Ag1–N3(*i*) 2.485(5) Å) verglichen mit den Werten in **69**. Im Gegensatz zur polymeren Struktur des Anions im Sulfonium-Salz, liegt im Phosphonium-Salz nur ein weiterer Silber–Stickstoff-Kontakt vor, der eine dimere Einheit zur Folge hat; dies ist mit ziemlicher Sicherheit auf das größere Kation zurückzuführen. Da die Kristallstrukturen von $[\text{Cu}(\text{N}_3)_2]^-$ und $[\text{Au}(\text{N}_3)_2]^-$ bisher nicht bekannt sind, kann kein Vergleich mit diesen erfolgen. In der Kristallstruktur des Au(III)-Azid-Anions in $[\text{Ph}_4\text{As}][\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ liegen isolierte $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^-$ -Einheiten mit typischen N–N-Abständen für kovalente Azidgruppen vor.^{264,269} Die Kristallstruktur dieses Anions mit einem kleineren Kation ($[\text{Me}_4\text{N}]^+$) hingegen besteht aus polymeren Schichten des Anions mit $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakten.²⁶⁸ In der bereits bekannten Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ ist das Kupferatom von vier Stickstoffatomen in einer quadratisch-planaren Konfiguration, und von zwei weiteren Stickstoffatomen mit etwas kürzeren Abständen umgeben; dies führt insgesamt zu einer verzerrten oktaedrischen Koordination des Zentralatoms.^{257,258}

Im ^{14}N -NMR-Spektrum von **70** sind zwei Resonanzen bei $\delta = -132$ und -285 ppm sichtbar, die das typische Muster einer ionischen Azid-Verbindung darstellen, und keine drei erwarteten Resonanzen für eine kovalente Azid-Spezies. Das Raman-Spektrum bestätigt ebenfalls die Anwesenheit einer ionischen Spezies, da die charakteristische Bande für die symmetrische N_3 -Schwingung bei 1328 cm^{-1} erkennbar ist. Unter Berücksichtigung der diskutierten Kristallstrukturen kommt man zu dem Schluss, dass die Resonanzen für eine ionische Verbindung sinnvoll zu erklären sind, wenn in Lösung eine ähnliche Bindungssituation wie im Festkörper vorliegt. In der Kristallstruktur von **69** (Abb. 10.2) sind die N_α - und N_γ -Stickstoffatome nicht unterscheidbar, wodurch nur eine Resonanz für die beiden terminalen Stickstoffatome im ^{14}N -NMR-Spektrum zu beobachten sein sollte, und experimentell auch so gefunden wurde. Im Falle von **70** (Abb. 10.3) sind zwei verschiedene Azidgruppen vorhanden, wodurch man fünf Resonanzen im ^{14}N -NMR-Spektrum erwarten würde, die jedoch nicht beobachtet werden konnten. Das Phosphonium-Salz **70** zeigt eine Resonanz im ^{109}Ag -NMR-Spektrum ($\delta = 453$ ppm in CDCl_3 , $\delta = 479$ ppm in CD_3CN), die im Bereich der Resonanz für das

vergleichbare Dicyanoargentat-Salz $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ($\delta = 593 \text{ ppm}$ in CDCl_3)³⁵ und einigen anderen Argentat(I)-Salzen im Festkörper ist.^{276,277}

Weitere durchgeführte Umsetzungen mit anderen Kationen, Tetramethylammonium und Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium (= PNP), lieferten nicht die entsprechenden Diazidoargentat-Salze $\text{Kat}[\text{Ag}(\text{N}_3)_2]$ ($\text{Kat} = [\text{Me}_4\text{N}]^+$, $[\text{PNP}]^+$). Da alle Reaktionen unter den gleichen Bedingungen (Temperatur, Lösungsmittel und Reaktionszeit) durchgeführt wurden, scheint es, dass die Reaktionen nachhaltig von der Größe des Kations abhängen. Während das $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ -Kation zu klein zu sein scheint, verhindert auch das sterisch sehr anspruchsvolle $[\text{PNP}]^+$ -Kation die Bildung des gewünschten Salzes.

10.2. Das Bis[acetonitrilsilber(I)]hexafluorosilikat

In der Literatur findet man Berichte über von Acetonitril koordinierte Silberkationen mit einem Hexafluoro-Anion, wie z. B. $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)_2][\text{WF}_6]$, strukturelle Untersuchungen dieser Verbindungen sind jedoch bisher nicht bekannt.²⁷⁸⁻²⁸⁰ Die in Gleichung 5.1 (Kapitel 5.2) beschriebene Umsetzung von SeF_4 mit AgF in Acetonitril als Lösungsmittel wurde für ungefähr eine Stunde bei Raumtemperatur in einem Glasgefäß unter Inertgas-Atmosphäre gelagert. Dabei entstehen farblose Kristalle, die sich sofort beim Entfernen aus der Mutterlauge an Luft zersetzen. Die Strukturbestimmung eines Einkristalles lieferte als Ergebnis $\text{Poly}[\mu^4\text{-hexafluorosilikato-bis[acetonitrilsilber(I)}]$, $[\text{Ag}_2(\text{SiF}_6)(\text{CH}_3\text{CN})_2]_\infty$ (**71**), und ist in Abbildung 10.4 gezeigt.

Die Bildung des Hexafluorosilikat-Anions resultiert aus der Reaktion von SeF_4 mit Glas in der Gegenwart von Silberkationen. Das bereits im Abschnitt 8.2 diskutierte Silber-Addukt $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$, das im Festkörper die Zusammensetzung $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)_4][\text{Ag}_3[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_4]$ hat,⁵⁵ enthält ebenso an Silber koordiniertes Acetonitril. Im $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)_4]^+$ -Kation ist das Silberatom tetraedrisch von vier Acetonitrilmolekülen umgeben. In **71** ist das Silberatom an ein Acetonitrilmolekül gebunden und von vier Fluoratomen des Hexafluorosilikat-Anions umgeben. Während der $\text{Ag}-\text{N}$ -Abstand ($2.178(5) \text{ \AA}$) etwas kürzer als in $[\text{Ag}(\text{NCCH}_3)_4]^+$ ($2.259(3) \text{ \AA}$)⁵⁵ ist, sind die Bindungslängen innerhalb des Acetonitrilmoleküls wie erwartet ($\text{N1}-\text{C1}$ $1.119(9)$, $\text{C1}-\text{C2}$ $1.445(11) \text{ \AA}$) und vergleichbar mit den Bindungslängen im tetraedrisch koordinierten Ka-

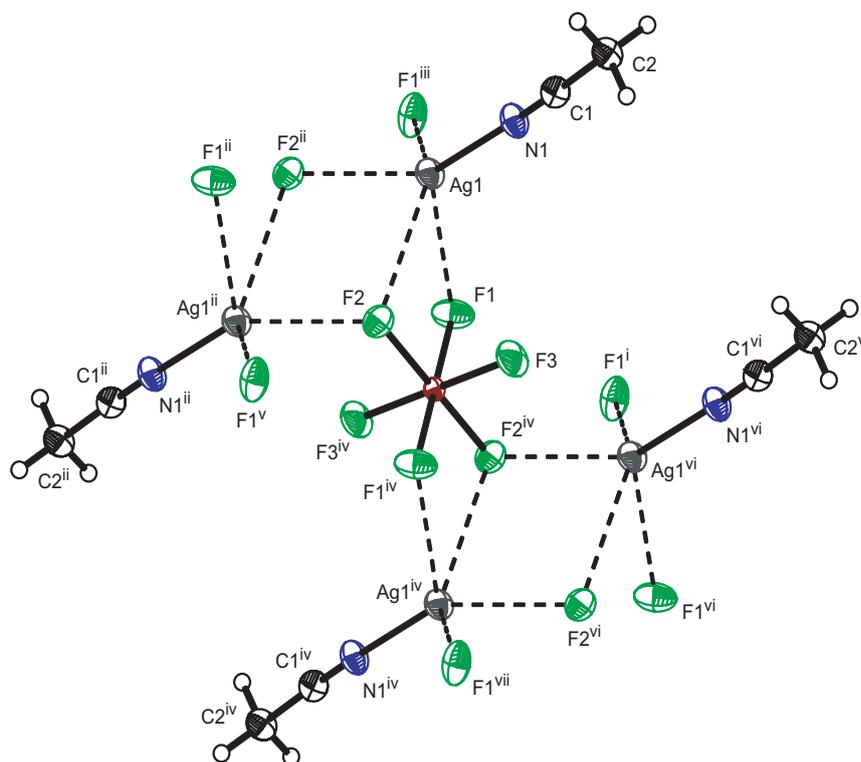


Abbildung 10.4.: Molekülstruktur von $[Ag_2(SiF_6)(CH_3CN)_2]_\infty$ (**71**). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $Ag1-N1$ 2.178(5), $N1-C1$ 1.119(9), $C1-C2$ 1.445(11), $Ag1 \cdots F1$ 2.471(3), $Ag1 \cdots F2$ 2.706(3), $Ag1 \cdots F1(iii)$ 2.409(3), $Ag1 \cdots F2(ii)$ 2.402(3), $Ag1-N1-C1$ 177.1(4), $N1-C1-C2$ 178.7(6); mit $i = 1 - x, \frac{1}{2} + y, 1\frac{1}{2} - z$; $ii = 1 - x, -1 - y, 2 - z$; $iii = 1 - x, y - \frac{1}{2}, 1\frac{1}{2} - z$; $iv = 1 - x, -y, 2 - z$; $v = x, -\frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; $vi = x, 1 + y, z$; $vii = x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

tion (1.123(4), 1.449(4) \AA ⁵⁵). Die $Ag \cdots F$ -Kontakte sind im Bereich zwischen 2.402(3) bis 2.706(3) \AA und deutlich unterhalb der Summe der Silber–Fluor VAN DER WAALS-Radien (vdWr AgF 3.19 \AA ¹¹⁶). Durch diese Wechselwirkungen ist das Silberatom verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert mit Kontakten zwischen $Ag1$ und $F1/F2$, sowie deren symmetrieäquivalenten Atomen, aber keinen $Ag1 \cdots F3$ -Kontakten.

10. Silber-Stickstoff-Verbindungen

11. Donorstabilisierte Organotellurfluoride und -azide

11.1. Der Donorstabilisierende Substituent

2-Dimethylaminomethylphenyl

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Organotellur-Verbindungen mit intramolekularen Te...N-Wechselwirkungen untersucht.^{281–296} Diese koordinierenden Substituenten stabilisieren Tellurenylhalogenide RTeX (X = F, Cl, Br, I), die im Allgemeinen zu Disproportionierungsreaktionen neigen. Eine Stabilisierung dieser Verbindungen kann entweder durch die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Substituenten oder durch die Verwendung von koordinierenden Gruppen wie zum Beispiel 2-Dimethylaminomethylphenyl (2-Me₂NCH₂C₆H₄ = R) erfolgen. Ausgehend vom Ditelan (2-Me₂NCH₂C₆H₄Te)₂ erhält man durch Chlorierung mit SO₂Cl₂ oder Bromierung mit Br₂ die entsprechenden Organotellur(IV)trihalogenide RTeX₃ (X = Cl, Br), wovon die Kristallstruktur von 2-Me₂NCH₂C₆H₄TeBr₃ ermittelt wurde.²⁸⁴ In der Literatur sind bis vor diesen Arbeiten jedoch noch keine Tellur(IV)-Verbindungen mit diesem speziellen Substituenten bekannt, die Fluoratome oder Azidgruppen besitzen. Die Reduktion von RTeCl₃ und RTeBr₃ liefert die entsprechenden Tellurenylhalogenide, die in einigermaßen zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten werden konnten.²⁹⁴

Aus unserer Arbeitsgruppe sind zahlreiche Beiträge zur Herstellung von Tellur(IV)aziden aus den entsprechenden Tellur(IV)fluoriden als Ausgangsverbindungen bekannt.^{32–34,37,140,141} Unter diesen Verbindungen sind beispielsweise Tellurhalogenide und -pseudohalogenide, die entweder sterisch anspruchsvolle oder donorstabilisierende Substituenten, wie z. B. Tris(dimethylphenylsilyl)methyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2,4,6-Tritertbutylphenyl und 2-Dimethylaminomethylphenyl, enthalten. Des Weiteren

finden sich in diesen Studien erste Hinweise auf die Existenz des Tellurenylfluorids $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeF}$,^{39,297,298} dessen Existenz, obwohl in einer neueren Untersuchung als sehr instabil vorausgesagt,¹⁴³ später zweifelsfrei bewiesen werden konnte.²⁵¹

11.2. Bis(2-dimethylaminomethylphenyl)tellur(IV)difluorid/azid

Die Fluorierung von $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$ mit einem Äquivalent XeF_2 liefert das entsprechende Tellur(IV)difluorid $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeF}_2$ (**72**) (Abb. 11.1).

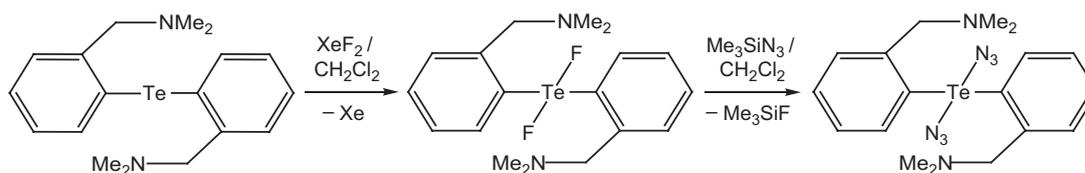


Abbildung 11.1.: Darstellung von Bis(2-dimethylaminomethylphenyl)tellur(IV)difluorid (**72**) und -azid (**73**).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet man eine einzelne Resonanz bei $\delta = -127.3$ ppm und ein Triplett im ^{125}Te -NMR-Spektrum bei $\delta = 1285$ ppm. Die Kopplungskonstante $^1J_{\text{Te-F}} = 969$ Hz ist deutlich größer als für Diaryltellur(IV)difluoride (300–600 Hz).¹⁴¹ Der farblose, feuchtigkeitsempfindliche Feststoff ist bei $+4^\circ\text{C}$ nur ein paar Tage lagerbar bevor, belegt anhand von ^{19}F -NMR-Spektren, langsame Zersetzung zu mehreren nicht identifizierbaren Produkten stattfindet.

Die Umsetzung von **72** mit zwei Äquivalenten Me_3SiN_3 führt, wie in Abbildung 11.1 gezeigt, zum entsprechenden Tellur(IV)diazid $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (**73**). Die Resonanz im ^{125}Te -NMR-Spektrum für **73** liegt bei $\delta = 1092$ ppm und ist gegenüber der Resonanz des entsprechenden Difluorids um etwa 200 ppm zu hohem Feld verschoben. Im ^{14}N -NMR-Spektrum sind die Resonanzen für alle Stickstoffatome zu beobachten ($\delta = -134$ (N_β), -207 (N_γ), -296 (N_α) ppm); wie bei den meisten kovalenten Aziden ist insbesondere die Resonanz für N_α stark verbreitert. Der Feststoff verbrennt lautlos beim Kontakt mit der Bunsenbrennerflamme und zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur. Im ^{125}Te -NMR-Spektrum beobachtet man die Resonanz eines Zersetzungsproduktes bei $\delta = 1160$ ppm, die wahrscheinlich einer gemischten Sauerstoff-Tellurazid-Spezies zuzuordnen ist.

11.3. 2-Dimethylaminomethylphenyltellur(IV)trifluorid/azid

Das Tellur(IV)trifluorid 2-Me₂NCH₂C₆H₄TeF₃ (**74**), ein Disproportionierungsprodukt des Tellurenylfluorids 2-Me₂NCH₂C₆H₄TeF, ²⁵¹ kann durch die Umsetzung des Tellurenyliodids 2-Me₂NCH₂C₆H₄TeI mit XeF₂ dargestellt werden. Das dabei entstehende Iod kann jedoch nicht von **74** abgetrennt werden. Die bessere Reaktion um das Produkt in guter Reinheit zu erhalten ist daher die in Abbildung 11.2 dargestellte Umsetzung von (2-Me₂NCH₂C₆H₄Te)₂ mit XeF₂. Nach dieser Reaktion erhält man reines **74** in nahezu quantitativer Ausbeute.

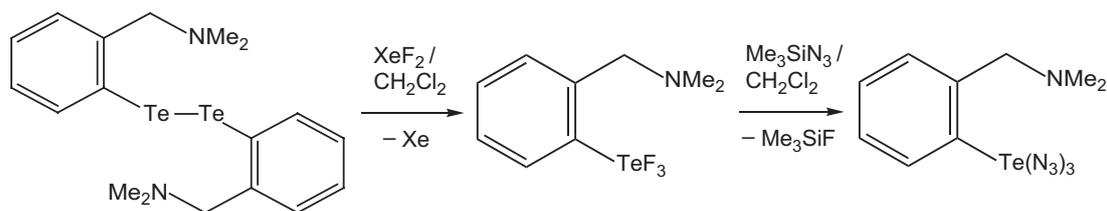


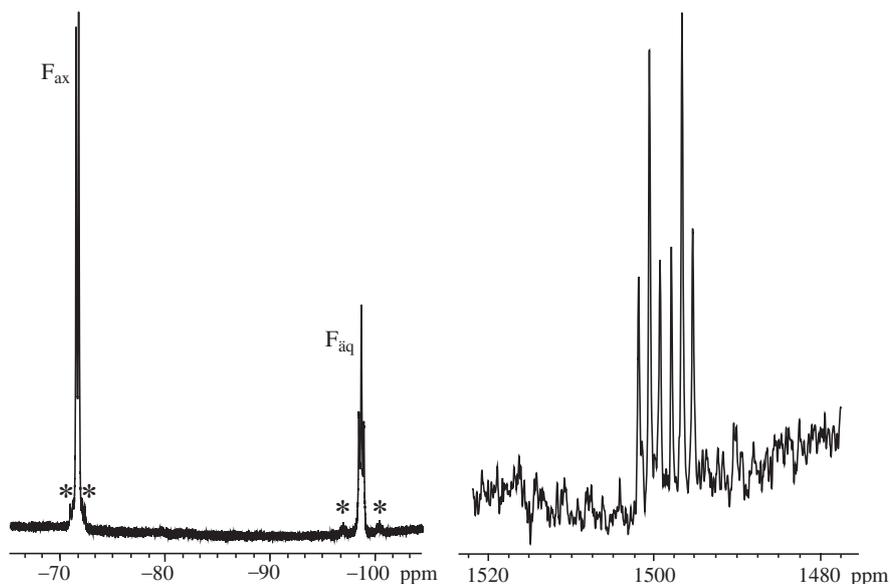
Abbildung 11.2.: Darstellung von 2-Dimethylaminomethylphenyltellur(IV)trifluorid (**74**) und -azid (**75**).

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von **74** treten, auf Grund der pseudo-trigonal-bipyramidalen Struktur, zwei Resonanzen für die axialen Fluoratome (F_{ax}) und das äquatoriale Fluoratom (F_{äq}) im Verhältnis 2:1 auf (NMR-Resonanzen Tab. 11.1, Abb. 11.3). Die axialen Fluoratome erscheinen als Dublett bei $\delta = -71.4$ ppm und das äquatoriale Fluoratom als Triplett bei $\delta = -98.0$ ppm ($^1J_{F-F} = 91$ Hz). Beide Resonanzen sind gegenüber der entsprechenden Selen-Verbindung RSeF₃ (F_{ax}: $\delta = -30.8$ ppm, F_{äq}: $\delta = -43.9$ ppm)¹⁴³ zu höherem Feld verschoben. Im ¹²⁵Te-NMR-Spektrum beobachtet man eine Resonanz bei $\delta = 1496$ ppm (Selen-Verbindung $\delta = 1079$ ppm), die zu einem Dublett von Triplets aufgespalten ist (Abb. 11.3). Die Kopplungskonstanten betragen 1280 Hz ($^1J_{Te-F_{äq}}$) und 411 Hz ($^1J_{Te-F_{ax}}$) und werden bestätigt durch ¹²⁵Te-Satelliten im ¹⁹F-NMR-Spektrum.

Geeignete Kristalle von **74** erhält man durch Lagerung einer Lösung in Aceton bei +4°C über einen längeren Zeitraum. Diese kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ mit *Z* = 4 (Abb. 11.4). Die Moleküle treten als isolierte Monomere auf ohne nennenswerte intermolekulare Wechselwirkungen unterhalb der Summe der VAN DER WAALS-Radien von Tellur und Fluor (vdWr TeF 3.53 Å).¹¹⁶

Tabelle 11.1.: ^{125}Te -, ^{19}F - und ^{14}N -NMR-Resonanzen (δ in ppm) der donorsubstituierten Tellur(IV)fluoride und -azide in CDCl_3 ($R = 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$).

	^{125}Te	^{19}F	^{14}N ($\text{N}_\beta/\text{N}_\gamma/\text{N}_\alpha$)
R_2TeF_2 (72)	1285	-127.3	
$\text{R}_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (73)	1092		-134/-207/-296(br)
RTeF_3 (74)	1496	-71.4/-98.7	
$\text{RTe}(\text{N}_3)_3$ (75)	1280		-139/-197/-288(br)

**Abbildung 11.3.:** ^{19}F -NMR-Spektrum von $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeF}_3$ (**74**), ^{125}Te -Satelliten sind mit einem Stern markiert (links) und ^{125}Te -NMR-Spektrum (rechts).

Dies ist im Gegensatz zu $\text{C}_2\text{F}_5\text{TeF}_3$, welches im Festkörper eine *cis*-Fluor verbrückte Polymerstruktur aufweist.²⁹⁹ Verbindung **74** ist der „Cambridge Structural Database“³⁰⁰ zufolge neben der mehr als 20 Jahre alten Kristallstruktur von $\text{C}_2\text{F}_5\text{TeF}_3$ das einzig strukturell charakterisierte Tellur(IV)trifluorid. Kristalle von **74** sind in perfluoriertem Öl bei Raumtemperatur haltbar, zersetzen sich jedoch rasch wenn sie aus der Lösung genommen werden.

Das Telluratom ist durch das Aminomethyl-Stickstoffatom koordiniert und bildet durch diesen Kontakt einen fünfgliedrigen Heterozyklus mit einem fünffach koordinierten Telluratom und einer vierfach koordinierten Aminogruppe aus. Der $\text{Te1} \cdots \text{N1}$ -Abstand ist mit $2.405(4)$ Å vergleichbar mit dem Abstand in $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeBr}_3$

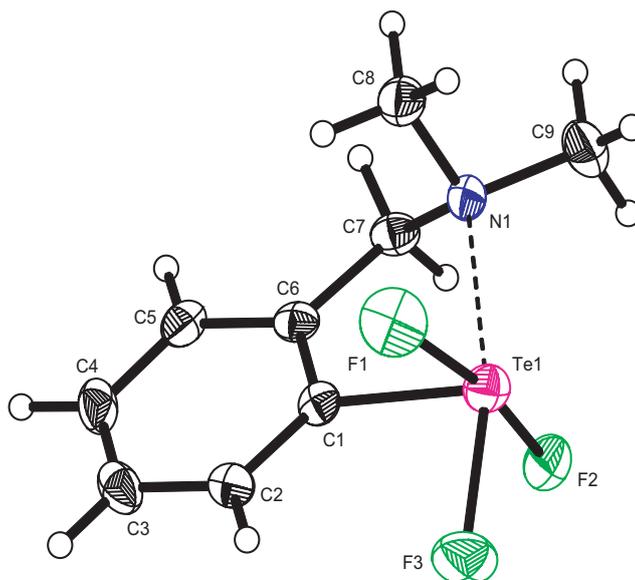


Abbildung 11.4.: Molekülstruktur von 2-Me₂NCH₂C₆H₄TeF₃ (**74**). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Te1–F1 1.986(3), Te1–F2 1.986(3), Te1–F3 1.945(2), Te1–C1 2.099(4), Te1···N1 2.405(4), F1–Te1–F2 168.29(10), F1–Te1–F3 88.72(10), F2–Te1–F3 89.43(12), N1···Te1–F3 163.19(11), N1···Te1–F1 94.09(13), N1···Te1–F2 84.46(11), C1–Te1···N1 75.19(12), C7–N1···Te1 105.0(2).

(2.42 Å)²⁹⁴ und in zufriedenstellender Übereinstimmung mit dem Abstand in der berechneten Struktur (2.523 Å) (siehe im Anhang unter C). Die axialen Te–F-Bindungen (Te1–F1/Te1–F2 1.986(3) Å, berechnet 2.008/1.998 Å) sind geringfügig länger als die äquatoriale Te1–F3-Bindung (1.945(2) Å, berechnet 1.932 Å) und vergleichbar mit der Bindungslänge in (CH₂)₄TeF₂ (2.019(3) Å).^{140,251} Die Koordinationssphäre um das Telluratome ist, in Bezug auf C1–Te1···N1 (75.19(12)° gegenüber 76.1(5)°) und N1···Te1–F3 (163.19(11)° gegenüber 167.4(3)°), ähnlich wie in 2-Me₂NCH₂C₆H₄TeBr₃.²⁹⁴ Die Te1–C1-Bindungslänge (2.099(4) Å) ist in guter Übereinstimmung mit typischen Bindungslängen aus Tellur(IV)derivaten, die in der Größenordnung von 2.10–2.16 Å sind.^{37,41,294,301}

Die Umsetzung von **74** mit drei Äquivalenten Me₃SiN₃ führt zum entsprechenden Tellur(IV)triazid 2-Me₂NCH₂C₆H₄Te(N₃)₃ (**75**) (Abb. 11.2). Die Resonanz im ¹²⁵Te-NMR-Spektrum für **75** liegt bei δ = 1280 ppm und ist, wie bereits beim Tellur(IV)diazid **73** beobachtet, gegenüber der Resonanz des entsprechenden Trifluorids um etwa 200 ppm zu hohem Feld verschoben. Im ¹⁴N-NMR-Spektrum sind die Resonanzen für alle Stick-

stoffatome zu beobachten ($\delta = -139$ (N_β), -197 (N_γ), -288 (N_α) ppm), wobei auch in diesem Fall insbesondere die Resonanz für N_α stark verbreitert ist. Der Feststoff verbrennt unter leisem Zischen beim Kontakt mit der Bunsenbrennerflamme und zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur. Neben der Resonanz von **75** im ^{125}Te -NMR-Spektrum beobachtet man nach einer Woche Lagerung in Lösung eine zweite Resonanz bei $\delta = 1345$ ppm. Da gleichzeitig im ^{14}N -NMR-Spektrum die Resonanzen für eine weitere Azidgruppe zu beobachten sind, könnte sich ein ähnliches Tellurazid gebildet haben, welches wahrscheinlich neben einer Azidgruppe auch Sauerstoff enthält.

11.4. Ein Telluronium-Salz und ein monomeres Organotellur(IV)oxid

In der Literatur gibt es nicht allzu viele Beispiele für Kristallstrukturen von Organotellur(IV)oxiden wie beispielsweise Ph_2TeO , $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeO}$ und $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$.^{302–310} Diese Strukturen haben jedoch alle gemeinsam, dass sie als Dimere, Tetramere oder Polymere mit $[\text{Te}(\mu\text{-O})]_n$ -Einheiten ($n = 2, 4, \infty$) vorkommen. Im Folgenden wird neben einer monomeren Kristallstruktur eines Organotellur(IV)oxids auch die Kristallstruktur der protonierten Verbindung, eines Organotelluronium-Salzes, präsentiert und diskutiert.

Die Verbindung $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ (**76**) wurde als Hydrolyseprodukt des entsprechenden Diazids **73**, nachdem dieses für ca. ein halbes Jahr in Dichlormethan in einem nicht ganz geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur gelagert wurde, erhalten. Die protonierte Spezies von **76**, Bis[bis(2-dimethylaminomethylphenyl)hydroxytelluronium]-hexafluorosilikat Chloroform-Tetrasolvat $[(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeOH}]_2[\text{SiF}_6] \cdot 4\text{CHCl}_3$ (**77**), entstand durch Lagerung einer Lösung des Difluorids **72** über einen Zeitraum von drei Monaten in einem Glasgefäß bei $+4^\circ\text{C}$. Die Anwesenheit des Siliciumatoms in der Struktur resultiert aus einer langsamen Reaktion des Organotellur(IV)difluorids **72** mit Glas. Abbildung 11.5 zeigt die Entstehung der beiden Hydrolyseprodukte.

Das Organohydroxytelluronium-Salz **77** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle (Abb. 11.6). Zwei intramolekulare Wechselwirkungen zwischen dem Aminomethyl-Stickstoffatom und dem Telluratome ($\text{Te1} \cdots \text{N1}$ 2.719(3) und $\text{Te1} \cdots \text{N2}$ 2.557(2) Å) erzeugen zwei fünf-

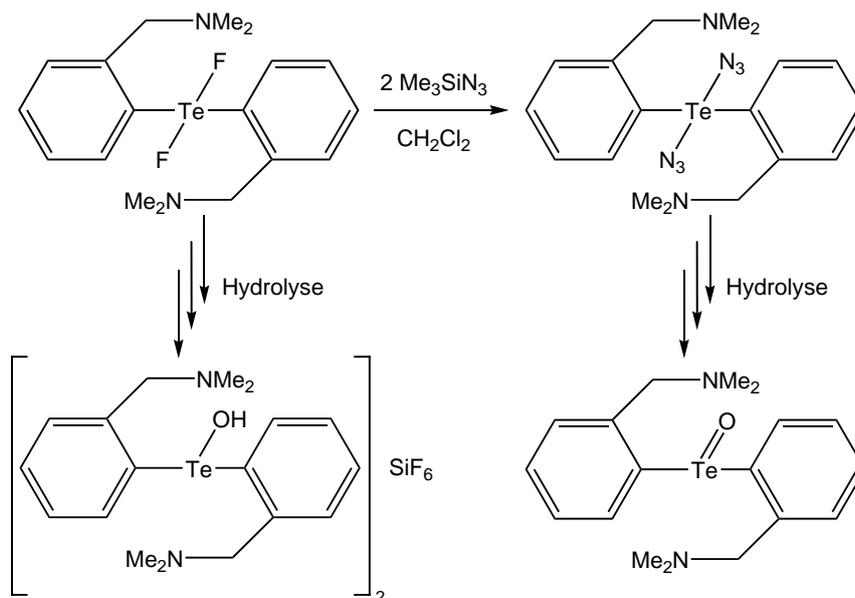


Abbildung 11.5.: Entstehung von $[(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeOH}]_2[\text{SiF}_6]$ (**77**) und $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ (**76**) als Hydrolyseprodukte des entsprechenden Fluorids bzw. Azids.

gliedrige Ringe mit einer vierfach koordinierten Amin-Einheit. Der Te1–O1-Abstand ist mit 1.9612(17) Å etwas länger als die berechnete Bindungslänge in $[\text{Ph}_2\text{TeOH}]^+$ (1.937 Å).³¹¹ Die Wasserstoffbrückenbindung O1–H1...F1 verknüpft das Kation mit dem Anion und hat einen Donor–Akzeptor-Abstand von 2.696(2) Å. Das Telluratom ist des Weiteren von einer intermolekularen sekundären Te1–F2(*i*)-Wechselwirkung (2.890(2) Å) koordiniert, die deutlich unterhalb der Summe der Tellur–Fluor VAN DER WAALS-Radien liegt (vdWr TeF 3.53 Å¹¹⁶).

Die Te–C-Abstände (Te1–C1 2.132(2) und Te1–C10 2.123(2) Å) sind vergleichbar mit den Bindungslängen in **74** und der C1–Te1–C10-Winkel (93.44(8)°) ist etwas geweitet gegenüber dem Winkel in Ph_2TeO (91.8°)³¹⁰. Das Telluratom in **77** ist durch die drei sekundären Wechselwirkungen verzerrt oktaedrisch koordiniert.

Das Organotellur(IV)oxid **76** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle und ist in Abbildung 11.7 gezeigt. Die Moleküle existieren als diskrete Monomere mit keinerlei intermolekularen Wechselwirkungen unterhalb der Summe der Tellur–Sauerstoff VAN DER WAALS-Radien (vdWr TeO 3.58 Å¹¹⁶). Dies steht im Gegensatz zu den bekannten Strukturen der Organotellur(IV)oxide (Ph_2TeO ,³¹⁰ $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeO}$ ^{304,305} und $\text{OC}(\mu\text{-NtBu})_2\text{TeO}$ ³⁰⁶), die als

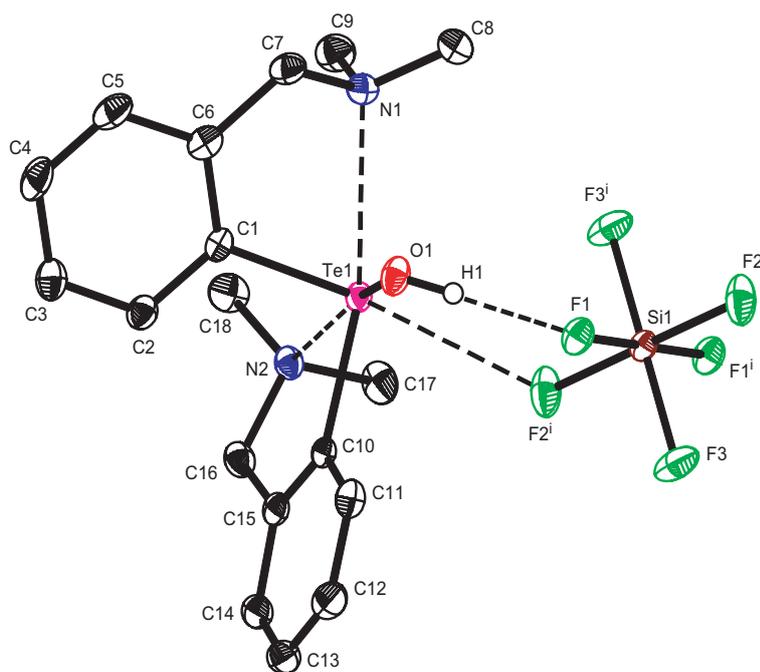


Abbildung 11.6.: Molekülstruktur von $[(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeOH}]_2[\text{SiF}_6] \cdot 4\text{CHCl}_3$ (**77**), H-Atome und Solvat-Moleküle nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Te1-O1 1.9612(17), Te1-C1 2.132(2), Te1-C10 2.123(2), $\text{Te1}\cdots\text{N1}$ 2.719(3), $\text{Te1}\cdots\text{N2}$ 2.557(2), $\text{Te1}\cdots\text{F2}(i)$ 2.890(2), $\text{O1}\cdots\text{F1}$ 2.696(2), C1-Te1-C10 93.44(8), C1-Te1-O1 87.35(7), C10-Te1-O1 92.46(9), $\text{N1}\cdots\text{Te1}\cdots\text{N2}$ 111.17(6), Te1-O1-H1 110(2), $\text{O1-H1}\cdots\text{F1}$ 177(3); mit $i = 2 - x, -y, 2 - z$.

Dimere mit zwei unterschiedlichen Te–O-Abständen, einer charakteristischen Doppelbindung und einer verlängerten koordinativen Bindung, vorliegen und $(\text{TeO})_2$ -Ringe mit verbrückten Sauerstoffatomen bilden. Im Fall von $(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ liegt eine polymere $(\text{TeO})_\infty$ -Kette mit zwei leicht unterschiedlichen Te–O-Abständen vor.³⁰³ Der Te–O-Abstand in **76** (1.8293(10) Å) ist gegenüber der berechneten Bindungslänge in monomerem Ph_2TeO (1.814 Å)³¹¹ leicht verlängert aber deutlich kürzer verglichen mit den Werten für die Tellur–Sauerstoff-Doppelbindung aus den Kristallstrukturen von Ph_2TeO (1.871(2) Å)³¹⁰ und $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{TeO}$ (1.872(2)/1.87(1) Å).^{304,305} Auf Grund des verbrückenden Charakters der Sauerstoffatome in diesen Verbindungen ist der Doppelbindungscharakter vermindert. Dies erklärt die längeren Te–O-Bindungen im Vergleich zu der Bindungslänge in **76** und, wie bereits zuvor in der Diskussion der Struktur von **77** beschrieben, im Vergleich zur berechneten Bindungslänge in monomerem Ph_2TeO . Die beiden intramolekularen $\text{Te}\cdots\text{N}$ -Kontakte von 2.755(6) Å ($\text{Te1}\cdots\text{N1}$) und 2.565(4) Å

11.4. Ein Telluronium-Salz und ein monomeres Organotellur(IV)oxid

(Te1...N2), die etwas länger als der Kontakt in 2-Me₂NCH₂C₆H₄TeF₃ (**74**, 2.405(4) Å), und etwas kürzer als die Kontakte in (2-Me₂NCH₂C₆H₄)₂Te (3.048 und 3.145 Å)²⁸⁹ sind, stabilisieren das Telluratome. Diese beiden Kontakte, deutlich kürzer als die Summe der VAN DER WAALS-Radien (vdWr TeN 3.61 Å),¹¹⁶ sind wahrscheinlich der Grund für die monomere Struktur von **76**.

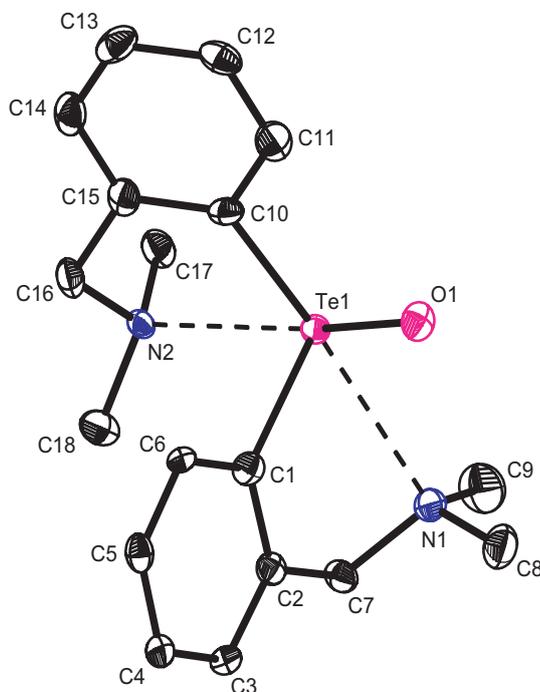


Abbildung 11.7.: Molekülstruktur von (2-Me₂NCH₂C₆H₄)₂TeO (**76**), H-Atome nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Te1–O1 1.8293(10), Te1–C1 2.118(5), Te1–C10 2.134(5), Te1...N1 2.755(6), Te1...N2 2.566(5), C1–Te1–C10 97.7(2), C1–Te1–O1 92.60(18), C10–Te1–O1 89.69(19), O1–Te1...N1 82.40(13), O1–Te1...N2 159.66(17).

Die Te–C-Bindungen sind im üblichen Bereich für Tellur–Kohlenstoff-Bindungen (Te1–C1 2.117(5)/Te1–C10 2.135(5) Å gegenüber 2.099(4) Å in **74** und 2.12–2.20 Å in (C₆F₅)₂TeO^{304,305}). Der C1–Te1–C10-Winkel (97.78(18)°) ist gegenüber den Winkeln in Ph₂TeO (91.8°)³¹⁰ und (C₆F₅)₂TeO (88.2(1)° und 88.6(5)°^{304,305}) etwas geweitet. Dies kann ebenfalls als Resultat der beiden intramolekularen Kontakte betrachtet werden. Berücksichtigt man das freie Elektronenpaar des Telluratoms, so erhält man eine verzerrt-oktaedrische Koordination des Telluratoms. Die Koordination der beiden Aminomethyl-Stickstoffatome erzeugt wiederum zwei fünfgliedrige Heterozyklen mit vierfach koordinierter Amin-Einheit. Ein Blick auf die Elementarzelle entlang der

a -Achse ist in Abbildung 11.8 gezeigt. Die Packung in der Struktur von **76** kann am besten als eine Schichtstruktur entlang der 2_1 -Schraubenachse in der $[010]$ -Richtung aufgefasst werden.

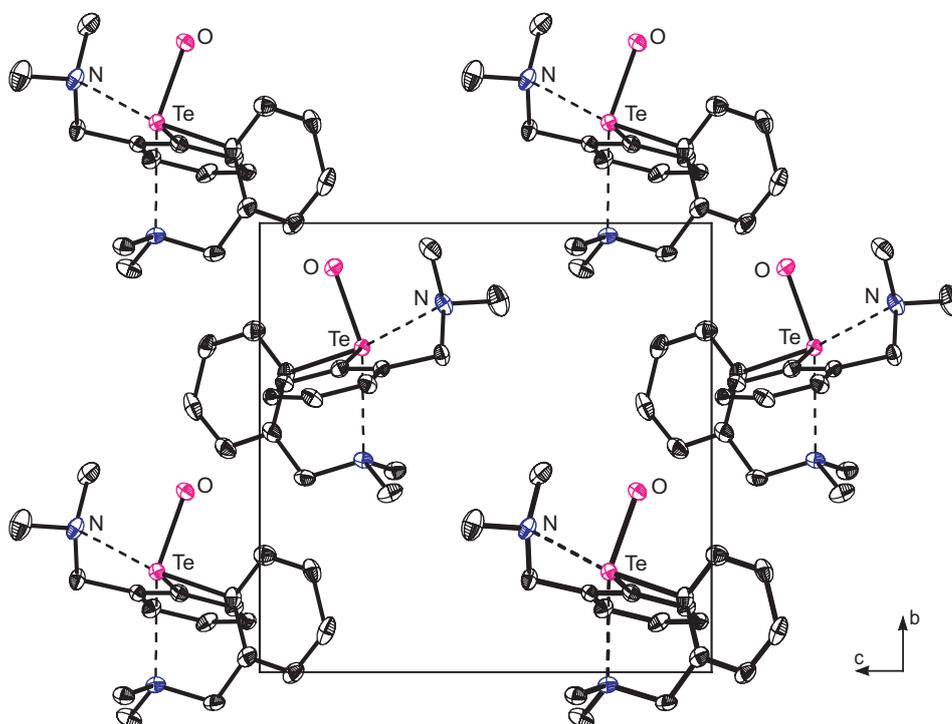


Abbildung 11.8.: Elementarzelle von $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ (**78**) entlang der a -Achse, H-Atome nicht gezeigt und der Übersichtlichkeit halber nur bestimmte Atome beschriftet.

Im ^{125}Te -NMR-Spektrum konnte nach der Strukturbestimmung die Resonanz von **76** ($\delta = 1160$ ppm in CDCl_3) durch Messung einer Lösung der Kristalle ermittelt werden.

11.5. Ein ungewöhnliches Organotellur(VI)oxofluorid

Bei der Fluorierung von $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$ mit einem Äquivalent XeF_2 entsteht den ^{19}F -NMR-Spektren zufolge eine weitere TeF -Spezies in kleinen Mengen. Die Fluorierung des Monotellans mit zwei Äquivalenten XeF_2 führt zu den gleichen Resonanzen im ^{19}F -NMR-Spektrum, jedoch in besserer Ausbeute. Dem Bereich der Resonanzen und der kleinen Linienbreite nach zu urteilen, handelt es sich hierbei um ein Tellur(VI)fluorid. Neben weiteren bereits bekannten Tellur(VI)-Verbindungen,^{38,144,312-320} sollte $\text{trans-Ph}_2\text{TeF}_4$ am ähnlichsten zu dem erwarteten Produkt der Reaktion von $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$

mit zwei Äquivalenten XeF_2 sein. Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn man das Tellur(IV)difluorid **72** mit einem weiteren Äquivalent XeF_2 umsetzt. Versuche das Produkt zu isolieren bzw. aufzureinigen waren nicht erfolgreich, wobei weitere Nebenprodukte der Reaktion durch mehrmaliges Waschen der Substanz mit CCl_4 entfernt werden konnten. Auf Grund der bekannten Empfindlichkeit von Tellur(VI)fluoriden gegenüber Glasgefäßen, wurden die gesamte Handhabung der Verbindung in PFA-Gefäßen durchgeführt. Das ^{19}F - (triplett und dublett) bzw. ^{125}Te -NMR-Spektrum (dublett von triplets) ist in Abbildung 11.9 dargestellt und beide sprechen für eine R_2TeXF_3 -Spezies wobei der Substituent X beispielsweise eine OR-Gruppe oder Cl sein könnte. Beide Resonanzen treten in einem Verhältnis von 2:1 auf und werden begleitet von ^{125}Te - und ^{123}Te -Satelliten. Die Kopplungskonstanten ($^2J_{\text{F-F}} = 66.2 \text{ Hz}$ und $^1J_{\text{F-}^{125}\text{Te}} = 2520/2950 \text{ Hz}$) sind in einem Bereich, der charakteristisch für Tellur(VI)fluoride ist.^{38,313,315,318}

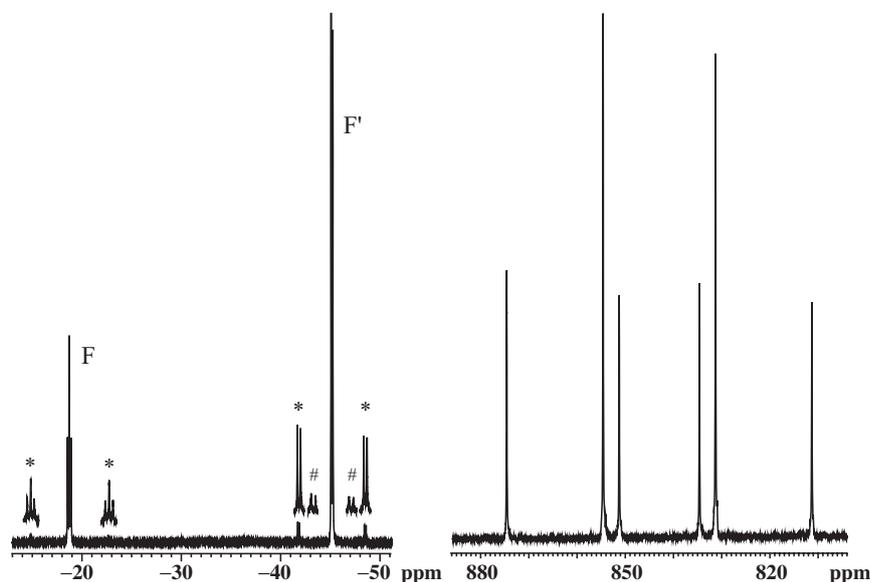


Abbildung 11.9.: ^{19}F -NMR-Spektrum von $[(2\text{-Me}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeOF}_3]_2[\text{SiF}_6]$ **78** mit den beiden Resonanzen F (triplett) und F' (dublett), die ^{125}Te (^{123}Te)-Satelliten sind mit einem Stern (Doppelkreuz) markiert (links); ^{125}Te -NMR-Spektrum (rechts).

Die Umsetzung wurde in einem PFA-Gefäß durchgeführt, jedoch konnten, nachdem eine Aceton/Dichlormethan-Lösung mehrere Tage in einem Glasgefäß aufbewahrt wurde, farblose Kristalle isoliert werden. Diese Kristalle erweisen sich als sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und zersetzen sich, nachdem sie aus der Mutterlauge entfernt werden, sehr schnell. Sie halten sich jedoch in perfluoriertem Öl ausreichend lange, um geeigne-

te Kristalle für eine Strukturbestimmung auszuwählen. Die Strukturbestimmung liefert eine neuartige kationische Tellur(VI)-Verbindung als gemischtes Dichlormethan/Aceton-Solvat, $[(2\text{-Me}_2\text{N(H)CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeOF}_3]_2[\text{SiF}_6] \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.5}/(\text{Me}_2\text{CO})_{0.46}$ (**78**), das in Abbildung 11.10 gezeigt ist.

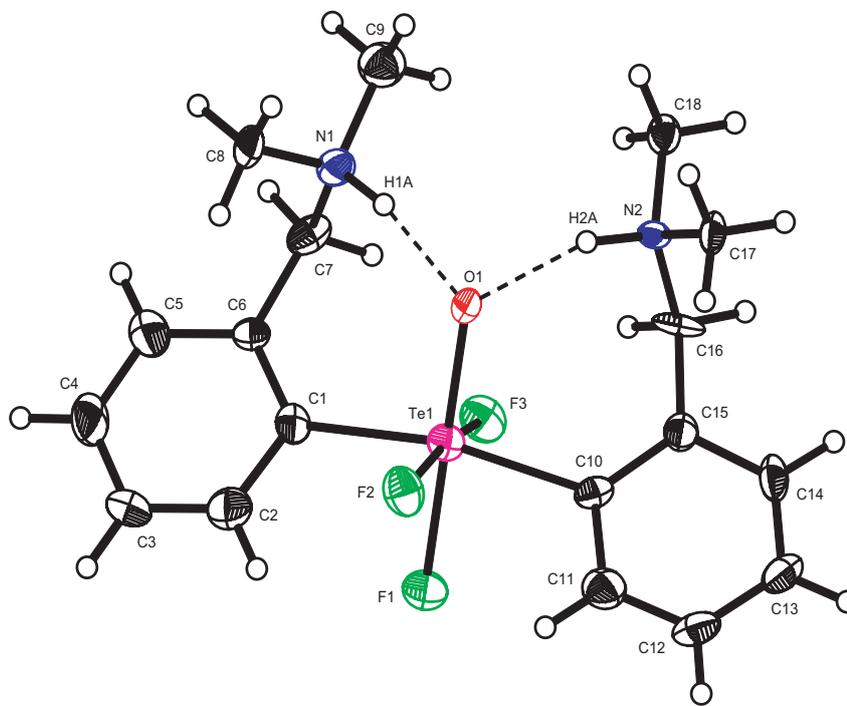


Abbildung 11.10.: Kation aus der Molekülstruktur von $[(2\text{-Me}_2\text{N(H)CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeOF}_3]_2[\text{SiF}_6]$ (**78**), Solvat-Moleküle nicht gezeigt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Te1–O1 1.832(3), Te1–F1 1.948(3), Te1–F2 1.923(3), Te1–F3 1.911(3), Te1–C1 2.108(5), Te1–C10 2.117(5), O1···H1A 1.712(1), O1···H2A 1.792(5), C1–Te1–C10 169.0(2), C1–Te1–O1 96.42(17), C10–Te1–O1 94.32(16), F1–Te1–F2 83.95(12), F1–Te1–F3 85.80(12), F2–Te1–F3 169.73(11), F1–Te1–O1 177.583(14), F2–Te1–O1 93.75(13), F3–Te1–O1 96.51(13), N1–H1A···O1 155.58(4), N2–H2A···O1 153.56(4).

Das Hexafluorosilikat-Anion entsteht aus der Reaktion von HF, dessen Vorhandensein anhand von ^{19}F -NMR-Spektren belegt werden konnte, mit Glas. In der Nähe der Stickstoffatome wurden im Laufe des Strukturverfeinerungsprozesses Wasserstoffatome gefunden, die eine positive Ladung für die beiden Stickstoffatome bedeuten. In der asymmetrischen Einheit befindet sich außerdem fehlgeordnetes Dichlormethan und Aceton, die beide mit Besetzungszahlen kleiner eins verfeinert worden sind. Die Te–F-Bindungen (Te1–F1 1.948(3), Te1–F2 1.923(3), Te1–F3 1.911(3) Å) sind etwas kürzer als die Bindungen in $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeF}_3$ (**74**) und etwas länger als

im Tellur(VI)tetrafluorid *trans*-Ph₂TeF₄ (1.900(2)/1.896(2) Å).³⁸ Während die Te–C-Bindungen in **78** (Te1–C1 2.108(5) und Te1–C10 2.117(5) Å) länger im Vergleich zu den Te–F-Bindungen, und auch etwas länger als die Te–C-Bindungen in *trans*-Ph₂TeF₄ (2.088(3) Å³⁸), sind, ist der Te1–O1-Abstand (1.832(3) Å) etwas kürzer als die Te–F-Bindungen. Dies resultiert in einer leicht verzerrten oktaedrischen Koordination des Telluratoms mit keinen Tellur–Stickstoff-Kontakten wie in der Struktur von **74** und anderen bereits diskutierten vergleichbaren Strukturen von Tellur(IV)-Verbindungen mit dem Dimethylaminomethyl-Substituenten. Zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen mit Donor–Akzeptor-Abständen von 2.587(1) Å (O1···N1) bzw. 2.658(7) Å (O1···N2) stabilisieren die Konformation mit den beiden Amino-Stickstoffatomen in der Nähe des Sauerstoffatoms wie in Abbildung 11.10 gezeigt.

Die Grundeinheit der Struktur besteht, wie bereits aus den NMR-Spektren abgeleitet, aus einer R₂TeXF₃-Einheit mit R = 2-Me₂NCH₂C₆H₄ und X = O. Die Bildung dieser Verbindung kann durch die Reaktion von R₂TeF₄ mit Spuren von Feuchtigkeit und vorhandenem HF erklärt werden. Das ursprünglich gebildete (2-Me₂NCH₂C₆H₄)₂TeF₄ scheint zu instabil zu sein um nachgewiesen werden zu können, im Gegensatz zu dem vergleichsweise stabilen Tellur(VI)tetrafluorid Ph₂TeF₄.³⁸ Als Ergebnis bleibt festzuhalten, dass der koordinierende Substituent 2-Me₂NCH₂C₆H₄ die Oxidation zu Tellur(VI) begünstigt, aber diese Verbindungen auf der anderen Seite auch wesentlich hydrolyseempfindlicher gegenüber Spuren von Wasser sind.

12. Zusammenfassung

Wenn in einer Sintflut alle wissenschaftlichen Kenntnisse zerstört würden und nur ein Satz an die nächste Generation von Lebewesen weitergereicht werden könnte, welche Aussage würde die größte Information in den wenigsten Worten enthalten?

(Richard P. Feynman³²¹)

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue, zum Teil extrem feuchtigkeitsempfindliche oder energetische, Chalkogen- und Silber-Verbindungen dargestellt und charakterisiert. Dabei gelang die Darstellung der binären Selen(IV)azide $\text{Se}(\text{N}_3)_4$, $[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$ und $[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ aus den entsprechenden Fluoriden als Ausgangsverbindungen. Das neutrale Selen(tetra)azid ist thermisch instabil und sehr explosiv, die Anionen sind hingegen besser handhabbar, insbesondere wenn sie mit großen Gegenionen ($[\text{PNP}]^+ =$ Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-Kation) kombiniert werden. Alle Verbindungen konnten bei tiefer Temperatur mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie, sowie Raman-Spektroskopie identifiziert werden. Bei Raumtemperatur zersetzen sie sich rasch unter Bildung von Stickstoff und elementarem Selen. Die Zersetzung von $\text{Se}(\text{N}_3)_4$ findet bereits bei -50°C statt und resultierte in einem schwarz-rot-gelbem NMR-Röhrchen, dessen Farben auf das Produkt bzw. die entstehenden Zersetzungsprodukte zurückzuführen sind (Abb. 12.1).

Die Umsetzung von SeF_4 mit vier Äquivalenten Me_3SiCN lieferte nicht das gewünschte Selen(IV)tetracyanid $\text{Se}(\text{CN})_4$. Die Produkte der reduktiven Zersetzung des Tetracyanids, die auch Berechnungen zufolge begünstigt ist, konnten jedoch als das Selen(II)dicyanid $\text{Se}(\text{CN})_2$ und Dicyan identifiziert werden. Eine Recherche in der Literatur ergab, dass es zwei ältere Berichte über die Kristallstruktur des Selendicyanids gibt, diese sich aber teilweise bedeutsam widersprechen. Aus diesem Grund wurde die Kris-

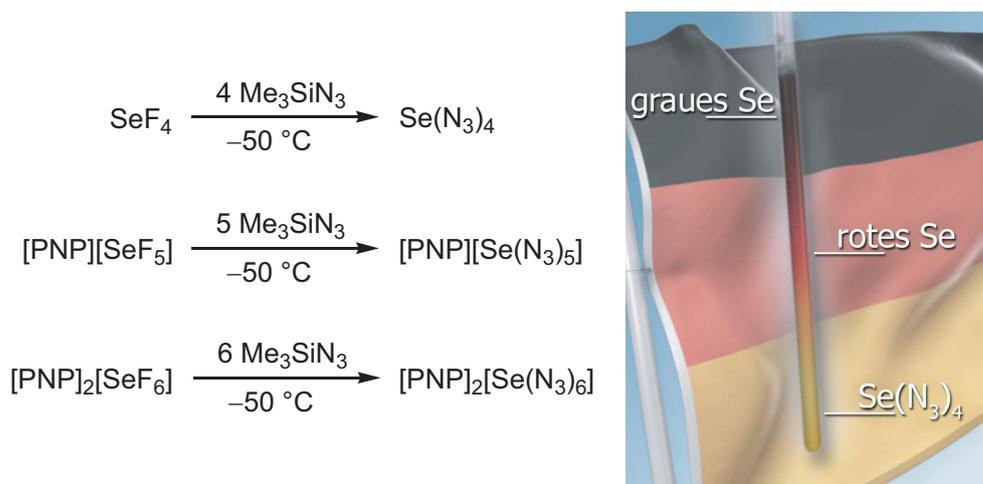


Abbildung 12.1.: Darstellung der binären Selen(IV)azide $\text{Se(N}_3)_4$, $[\text{Se(N}_3)_5]^-$ und $[\text{Se(N}_3)_6]^{2-}$ (links) und Zersetzung im NMR-Röhrchen von $\text{Se(N}_3)_4$ (rechts).

tallstruktur von Se(CN)_2 , die von starken intermolekularen Wechselwirkungen geprägt ist, erneut bestimmt und sämtliche bestehende Unklarheiten und falsche Darstellungen ausgeräumt (Abb. 12.2).

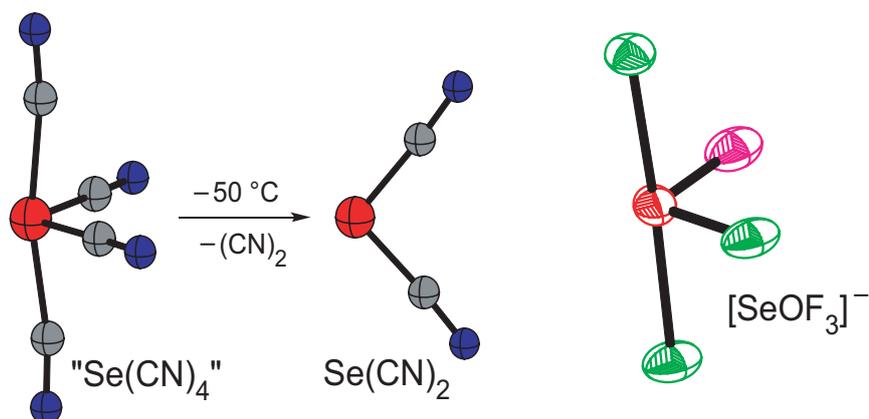


Abbildung 12.2.: Zersetzung von Se(CN)_4 zu Se(CN)_2 (links) und Molekülstruktur von $[\text{SeOF}_3]^-$ (rechts).

Die als Edukte für die Synthese der binären Selen(IV)azid-Verbindungen verwendeten binären Selen(IV)fluoride $[\text{SeF}_5]^-$ und $[\text{SeF}_6]^{2-}$ wurden mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert und die Ergebnisse mit bestehenden Werten aus der Literatur verglichen. Zusätzlich konnte eine Kristallstruktur des bisher nur schwingungsspektroskopisch charakterisierten Selen(IV)oxofluorid-Anions $[\text{SeOF}_3]^-$ erhalten werden und diese anschlie-

ßend mit den bekannten Strukturen von $[\text{SOF}_3]^-$ und $[\text{TeOF}_3]^-$ sowie der berechneten Struktur von $[\text{SeOF}_3]^-$ verglichen werden (Abb. 12.2).

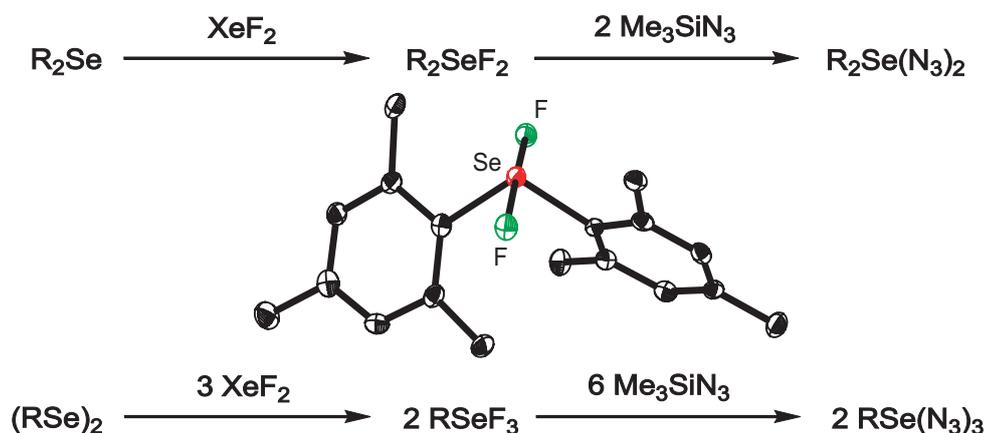


Abbildung 12.3.: Darstellung der Organoselen(IV)fluoride und -azide.

Die extrem feuchtigkeitsempfindlichen Organoselen(IV)difluoride R_2SeF_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}, \text{Ph}, \text{Mes} (= 2, 4, 6\text{-}(\text{Me})_3\text{C}_6\text{H}_2), \text{Tipp} (= 2, 4, 6\text{-}(i\text{-Pr})_3\text{C}_6\text{H}_2), 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$) und -trifluoride $\text{R}'\text{SeF}_3$ ($\text{R}' = \text{Me}, i\text{-Pr}, \text{Ph}, \text{Mes}, \text{Tipp}, \text{Mes}^* = 2, 4, 6\text{-}(t\text{-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2, 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$) konnten aus den entsprechenden Mono- bzw. Diselenanen dargestellt und spektroskopisch charakterisiert werden. Eine erste Kristallstruktur eines Organoselen(IV)difluorids konnte mit Mes_2SeF_2 erhalten werden. Neben dieser Struktur konnten auch Zersetzungsprodukte dieser Verbindung ($\text{Mes}_2\text{SeO} \cdot \text{HF}$ und $[\text{Mes}_2\text{SeOH}]_2[\text{SiF}_6]$) analysiert werden und belegen die extreme Empfindlichkeit dieser Verbindungsklasse. Des Weiteren wurden die ersten Organoselen(IV)diazide $\text{R}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{Ph}, \text{Mes}, 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$) und -triazide $\text{R}'\text{Se}(\text{N}_3)_3$ ($\text{R}' = \text{Me}, i\text{-Pr}, \text{Ph}, \text{Mes}, \text{Tipp}, \text{Mes}^*, 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$) dargestellt; diese sind nur bei niedrigen Temperaturen haltbar und zersetzen sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur sofort unter Stickstoffbildung. Daher war die Charakterisierung dieser neuartigen Organoselen(IV)azide auf NMR-Spektroskopie bei niedrigen Temperaturen sowie Tieftemperatur-Raman-Spektroskopie beschränkt (Abb. 12.3).

Die Umsetzungen von Dibenzoselenophen (biphenSe) mit Halogenen bzw. Halogen-Donatoren ($\text{XeF}_2, \text{SO}_2\text{Cl}_2, \text{Br}_2$ und I_2) lieferten die entsprechenden Organoselen(IV)dihalogenide $\text{biphenSeF}_2, \text{biphenSeCl}_2$ und biphenSeBr_2 , sowie das Charge-Transfer-Addukt $\text{biphenSe} \cdot \text{I}_2$. Neben einer NMR-spektroskopischen Charakterisierung,

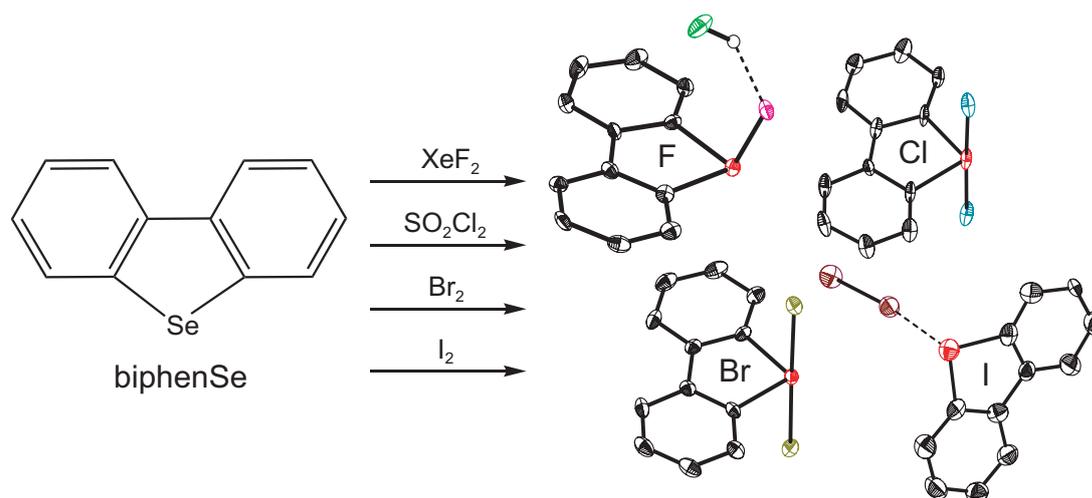


Abbildung 12.4.: Halogenierungsreaktionen von biphenSe.

konnten die Kristallstrukturen des Dichlorids, Dibromids und des Iod-Adduktes erhalten und hinsichtlich intermolekularer Wechselwirkungen untersucht werden. Vom extrem feuchtigkeitsempfindlichen Difluorid konnte die Kristallstruktur eines Hydrolyprodukts, biphenSeO · HF, als HF-Addukt erhalten werden (Abb. 12.4). Analog zu diesen Umsetzungen wurde auch untersucht, wie sich Dibenzo[1,2]diselenin (biphenSe₂) gegenüber Halogenverbindungen verhält. Dabei kam man zu dem Ergebnis, dass nur im Fall der Umsetzung mit XeF₂ eine Organoselen(IV)trihalogenid-Verbindung, biphen(SeF₃)₂, nachgewiesen werden kann, die jedoch sehr instabil ist und sich relativ schnell zersetzt. Die Umsetzungen mit SO₂Cl₂ und Br₂ lieferten keine Hinweise auf die entsprechenden Trihalogenide, stattdessen zersetzten sich diese unter Bildung von SeX₂ bzw. Se₂X₂ (X = Cl, Br) und dem Monoselen biphenSe. Wie schon bei der Umsetzung des Monoselens kommt es auch bei der Umsetzung von biphenSe₂ mit I₂ zur Ausbildung eines Charge-Transfer-Adduktes (biphenSe₂ · I₂). Dieses zeigt in der Kristallstruktur eine Vielzahl an intermolekularen Kontakten zwischen Selen und Iod.

Die Darstellung der Triorganochalkogenoniumdinitramid-Salze, [Ph₃Te][N(NO₂)₂], [Me₃Te][N(NO₂)₂], [Ph₃Se][N(NO₂)₂], [Me₃Se][N(NO₂)₂], [Ph₃S][N(NO₂)₂], und [Me₃S][N(NO₂)₂], erfolgte durch Umsetzung der jeweiligen Halogenid-Salze mit Silberdinitramid als Dinitramid-Transfer-Reagenz. In den Kristallstrukturen von [Ph₃Te][N(NO₂)₂] und [Ph₃Se][N(NO₂)₂] liegen unterschiedliche Koordinationen an das Dinitramid-Anion vor. Während in der Struktur des Selenonium-Salzes nur ein

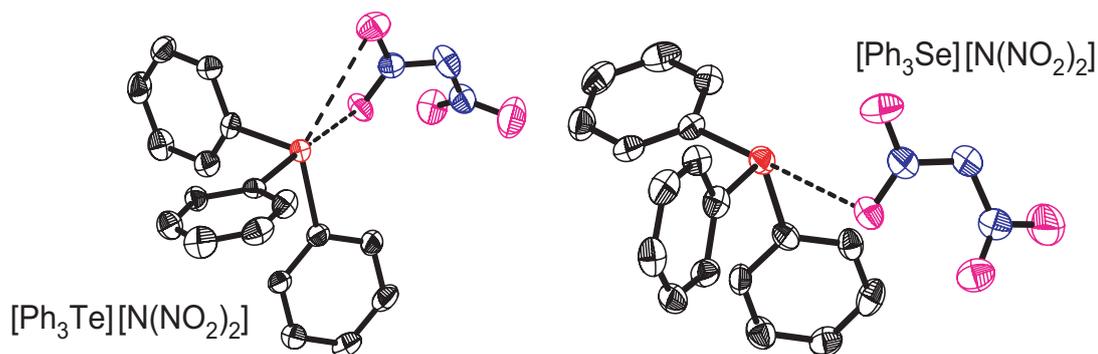


Abbildung 12.5.: Molekülstrukturen von $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (links) und $[\text{Ph}_3\text{Se}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (rechts).

einzigster intermolekularer Kontakt vorliegt, ist die Koordination des Dinitramid-Anions im Telluronium-Salz etwas komplizierter, da neben den beiden Kontakten in der asymmetrischen Einheit noch Kontakte zu weiteren Dinitramid-Anionen vorliegen (Abb. 12.5). Interessante Unterschiede in der Koordination an das Dinitramid-Anion liegen auch in den Kristallstrukturen der, als Nebenprodukt erhaltenen, Dinitramid-Salze $\text{Li}[\text{N}(\text{NO}_2)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{C}_5\text{H}_6\text{N}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ vor. Die neuen Organosulfoniumazide $[\text{Ph}_3\text{S}]\text{N}_3$ und $[\text{Me}_3\text{S}]\text{N}_3$ konnten synthetisiert werden und die Kristallstruktur der Phenyl-Verbindung ermittelt werden. Neben diesen ionischen Dinitramid-Verbindungen gelang es auch erste kovalente Tellur(IV)-Dinitramid-Verbindungen $\text{R}_2\text{Te}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Mes}$) darzustellen und mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Dabei konnten die Produkte sowohl durch Umsetzung der entsprechenden Chloride R_2TeCl_2 mit Silberdinitramid, als auch durch Umsetzung der entsprechenden Fluoride R_2TeF_2 mit Trimethylsilyldinitramid $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{NO}_2)_2$ erhalten werden. Das bisher unbekannte Trimethylsilyldinitramid konnte im Zuge dieser Arbeit dargestellt, identifiziert und *in situ* als Dinitramid-Transfer-Reagenz verwendete werden, eine Isolierung war aber nicht möglich, da das Dinitramid in reiner Form nicht stabil ist.

Im Zuge der Untersuchungen zu den ionischen Dinitramiden konnte die Kristallstruktur des solvatfreien Silberdinitramids $\text{Ag}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ aufgeklärt werden (Abb. 12.6, links); bisher waren nur die Strukturen von zwei Silberdinitramid-Solvaten bekannt. In dieser Struktur ist das Silberatom von fünf Stickstoffatomen und einem Sauerstoffatom umgeben, welche zu einem komplizierten drei-dimensionalen Netzwerk führen. Neben dem Raman-Spektrum konnten ebenso vollständige Empfindlichkeitsdaten dieser Ver-

12. Zusammenfassung

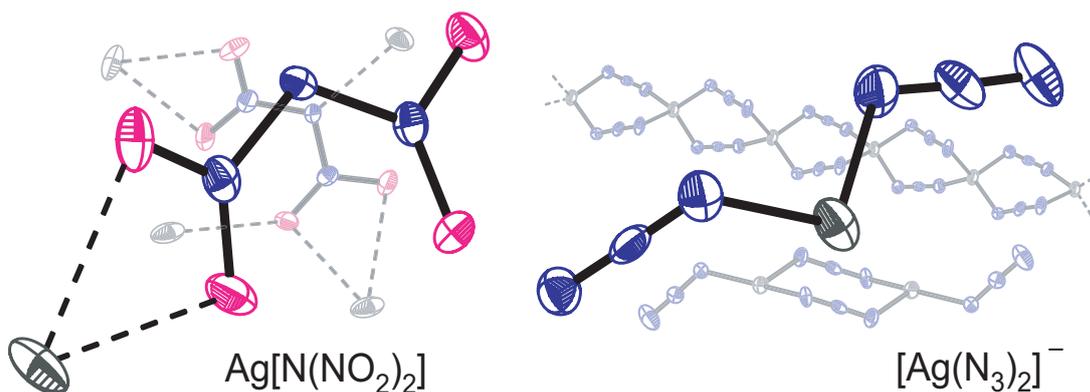


Abbildung 12.6.: Molekülstrukturen von $\text{Ag}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (links) und $[\text{Ag}(\text{N}_3)_2]^-$ (rechts).

bindung erhalten werden, die das Dinitramid als nicht allzu empfindlich einordnen lassen. Im Zuge der Untersuchungen zu ionischen Sulfoniumaziden wurde eine neuartige binäre Silber-Azid-Verbindung erhalten, die anschließend auch gezielt dargestellt und unter anderem mittels ^{109}Ag -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden konnte. Das Diazidoargentat(I)-Anion $[\text{Ag}(\text{N}_3)_2]^-$ konnte als $[\text{Ph}_3\text{S}]^+$ - und $[\text{Ph}_4\text{P}]^+$ -Salz erhalten werden und zeigt, abhängig von der Größe des Kations, unterschiedliche Silber-Stickstoff-Kontakte im Festkörper. Während in der Kristallstruktur von $[\text{Ph}_3\text{S}][\text{Ag}(\text{N}_3)_2]$ das Anion als polymere Kette existiert, liegen in der Struktur von $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}(\text{N}_3)_2]$ isolierte Dimere vor (Abb. 12.6, rechts).

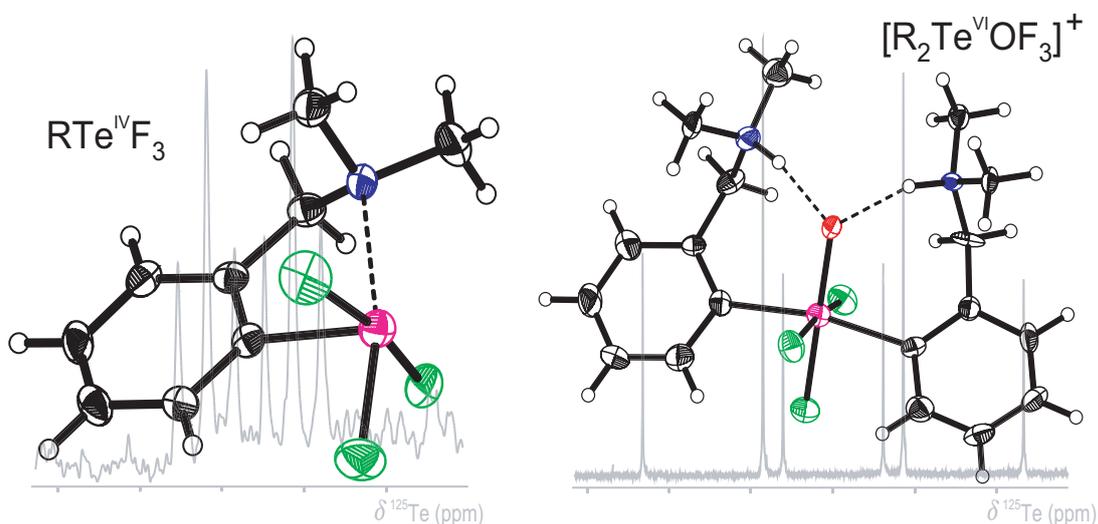


Abbildung 12.7.: Molekülstrukturen von RTeF_3 (links) und $[\text{R}_2\text{TeOF}_3]^+$ (rechts); im Hintergrund jeweils das ^{125}Te -NMR-Spektrum, $\text{R} = 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$.

Nachdem bereits in früheren Arbeiten mit dem donorstabilisierenden Substituenten $R = 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ das Tellurenylfluorid $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeF}$ nachgewiesen werden konnte, wurde in der vorliegenden Dissertation das Disproportionierungsprodukt $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeF}_3$ vollständig charakterisiert und auch die Kristallstruktur, welche erst die zweite Struktur eines Organotellur(IV)trifluorids ist, erhalten (Abb. 12.7, links). Die Synthese der beiden neuartigen Organotellur(IV)azide $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ und $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Te}(\text{N}_3)_3$ gelang aus den entsprechenden Organotellur(IV)fluoriden $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeF}_2$ und $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeF}_3$. Neben der vollständigen Charakterisierung dieser Verbindungen konnten ebenso interessante Nebenprodukte isoliert werden und die Strukturen anschließend mittels verschiedener analytischer Methoden aufgeklärt werden. Dabei wurde ein Organotelluronium-Salz ($[(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeOH}]_2[\text{SiF}_6]$), ein monomeres Organotellur(IV)oxid ($(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$), sowie ein ungewöhnliches Organotellur(VI)oxofluorid ($[(2\text{-Me}_2\text{N}(\text{H})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeOF}_3]_2[\text{SiF}_6]$) mit diesem speziellen Substituenten erhalten (Abb. 12.7, rechts).

III.

Experimenteller Teil

13. Allgemeines

13.1. Apparatives

Die im Folgenden beschriebenen Reaktionen, sowie die zur Aufbereitung der Reaktionsgemische nötigen Schritte wurden unter Schutzgasatmosphäre (Argon 4.8, Fa. MESSER, Griesheim) durchgeführt. Alle Umsetzungen erfolgten mittels herkömmlicher Schlenktechniken unter Luft- und Wasserausschluss.³²² Tellur(VI)- und Selenfluoride wurden auf Grund der extremen Empfindlichkeit gegenüber Glas in PFA-Gefäßen (Perfluoroalkoxy-Copolymer) gehandhabt, welche in Glasgefäßen platziert wurden, um einen absoluten Luft- und Feuchtigkeitsausschluss zu garantieren. Die Reaktionen mit elementarem Fluor erfolgten in einer passivierten Edelstahl-Anlage. Für Manipulationen im Vakuum stand eine zweistufige Drehschieberpumpe (EDWARDS RV5) zum Arbeiten mit Schlauchverbindungen bis 10^{-3} mbar (Feinvakuum), und eine Vollglasapparatur zum Arbeiten mit Kegelschliff-Verbindungen zur Verfügung, die mittels zusätzlich angeflanschter Öldiffusionspumpe (LEYBODIFF 170, Treibmittel PFEIFFER AN 175) bis hinab zu 10^{-6} mbar (Hochvakuum) evakuiert werden konnte.

13.2. Chemikalien

Die als Lösungsmittel eingesetzten Kohlenwasserstoffe und Ether wurden jeweils frisch von Natrium/Benzophenon, Acetonitril von P_4O_{10} , und Dichlormethan von Calciumhydrid destilliert, alle übrigen Lösungsmittel mittels Standardschlenkmethoden getrocknet und über Molekularsieb aufbewahrt.³²²

Die Verbindungen $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Te})_2$,²⁸⁹ $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$,²⁸⁴ $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{TeI}$,³⁹ (RSe)₂-Verbindungen,^{323–325} Telluronium/Selenonium/Sulfonium-Salze,^{35,229,232,236,326–331} Silberdinitramid-Salze^{55,214} und Organotellur(IV)diha-

logenide³³² wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Alle anderen Verbindungen wurden kommerziell von FLUKA, ALDRICH, VWR oder GALAXY CHEMICALS bezogen und unverändert eingesetzt.

13.3. Analytik

Alle Schmelzpunkte wurden an einem Gerät BÜCHI B450 gemessen und sind nicht korrigiert. Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Departments Chemie und Biochemie der Universität München an einem ELEMENTAR VARIO EL durchgeführt. Die Massenspektren wurden mit einem JEOL MSTATION JMS 700 Spektrometer angefertigt, wobei sich die Fragmentmassen dabei auf das Isotop mit der größten Häufigkeit (z. B. ³⁵Cl, ¹³⁰Te) beziehen. Die FAB-Massenspektren wurden mit 3-Nitrobenzylalkohol (NBA) als Matrix aufgenommen. Die Infrarot-Spektren der Feststoffe wurden als KBr-Pressling bzw. Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten oder als reine Feststoffe an einem PERKIN ELMER Spektrum One FT-IR aufgenommen. Die Raman-Spektren wurden als reine Feststoffe in Glaskapillaren, Reaktionskolben oder im PFA-Einsatz im Glaskolben mit einem PERKIN ELMER Spectrum 2000 NIR FT-Raman, ausgestattet mit einem Nd:YAG Laser (1064 nm) aufgenommen. Da die chemische Verschiebung besonders der chalcogenhaltigen Verbindungen im ⁷⁷Se- bzw. ¹²⁵Te-NMR-Spektrum stark temperaturabhängig ist, wurden sämtliche NMR-Spektren, sofern nicht anders angegeben, an einem JEOL 400 E Gerät temperiert bei 25 °C gemessen. Für die NMR-Messungen der glasempfindlichen Substanzen wurde ein 4 mm PFA-Röhrchen verwendet, das seinerseits in ein Standard 5 mm Glas-NMR-Röhrchen gegeben wurde. Die ¹⁰⁹Ag-NMR-Proben wurden in 10 mm Röhrchen vermessen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf folgende Standards $\delta = 0$: Me₄Si (¹H, 399.8 MHz; ¹³C, 100.5 MHz; ²⁹Si, 79.5 MHz), MeNO₂ (¹⁴N/¹⁵N, 28.9/40.6 MHz), CFC₃ (¹⁹F, 376.1 MHz), Me₂Se (⁷⁷Se, 76.3 MHz), 2 M AgNO₃-Lösung in D₂O (¹⁰⁹Ag, 18.6 MHz) und Me₂Te (¹²⁵Te, 126.1 MHz). Die Angaben der Ausbeuten beziehen sich auf die im Unterschuss eingesetzte Komponente und sind nicht optimiert. Auf Grund der hohen Zersetzlichkeit der meisten Verbindungen, konnte in vielen Fällen keine zufriedenstellende Elementaranalyse erhalten werden.

13.4. Vorsichtsmaßnahmen

Alle Selen- und Tellur-Verbindungen sind mehr oder weniger toxisch, der MAK-Wert für beide Elemente und deren anorganische Verbindungen liegt bei 0.1 g/m^3 . Während Selenverbindungen bei längerem Einwirken auf den menschlichen Körper schnell zu Entzündungen („Selenschnupfen“) führen, sind Tellur-Verbindungen v. a. deshalb weniger gefährlich, da sie die Darmwand nicht passieren können. Dennoch kommt es bei längerem, regelmäßigem Kontakt zur charakteristischen Ausscheidung von Me_2Te und dem damit verbundenem knoblauchähnlichen Geruch. Beim Arbeiten mit Selen- und Tellur-Verbindungen sollte grundsätzlich der Hautkontakt vermieden werden. Besonders bei Me_2Se , Me_2Te und anderen leichtflüchtigen Substanzen ist zudem darauf zu achten, dass die schon in Spuren deutlich wahrnehmbaren Dämpfe (äußerst unangenehmer Geruch) nicht eingeatmet werden.



Vorsicht: Kovalente Chalkogenazide bzw. -dinitramide mit höherem Stickstoffgehalt sind potentiell gefährliche, schlag-, reibungs- und feuchtigkeitsempfindliche Materialien, die zu plötzlichen und unerwarteten Explosionen neigen. Entsprechend geeignete Sicherheitsvorkehrungen wie Kevlar-Handschuhe (Fa. SAHLBERG, München), Gesichtsschild, Ledermantel (Fa. QUADRATFUSS, Berlin) müssen getroffen und Teflonspatel (Fa. MERCK, Darmstadt und LMU-Spezialanfertigung) verwendet werden, wobei die von kundigem Personal eingesetzten Mengen reiner Substanz 100 mg besser nicht überschreiten sollten.



Vorsicht: Beim Umgang mit elementarem Fluor sind, aufgrund der möglichen Gefahren, besondere Sicherheitsvorkehrungen zu treffen. Die Handhabung erfolgte mit Ledermantel, Handschuhen und Gesichtsschild im Beisein einer zweiten, im Umgang mit Fluorgas erfahrenen, Person. Für den Notfall standen als Antidot Calciumgluconat-Gel, sowie eine spezielle Spüllösung (HEXAFLUORINE®) und eine tragbare Körperdusche (TADF mit 5 L HEXAFLUORINE®) stets bereit. Diese spezielle HEXAFLUORINE®-Spüllösung wirkt den beiden größten Gefahren, die eine Fluorwasserstoffsäure-Verätzung nach sich zieht, nämlich ihrer Ätzwirkung und Giftigkeit, bestmöglich entgegen. Sie neutralisiert die Acidität der H^+ -Ionen ohne Wärmeentwicklung und chelatisiert bzw. bindet die F^- -Ionen. So kann bei Anwendung innerhalb einer Minute nach dem Kontakt mit Fluorwasserstoffsäure



13. Allgemeines

und ihrer Derivate das tiefere Eindringen der Flusssäure ins Geweben verhindert, und die Zellen vor der Zerstörung geschützt werden.

14. Versuchsbeschreibungen

14.1. Binäre Selen(IV)fluoride, -azide, und -cyanide

14.1.1. Selentetraazid $\text{Se}(\text{N}_3)_4$ (1)

Eine Lösung von SeF_4 (0.18 mmol) in CD_2Cl_2 (1 mL) wird bei -50°C mit Me_3SiN_3 (0.79 mmol) versetzt. Nach 30 Minuten Rühren wird der erhaltene blassgelbe Niederschlag durch Zugabe von weiterem CD_2Cl_2 (1 mL) unter Bildung einer gelben Lösung aufgelöst. 30 Minuten später war an der Entstehung von rotem Selen bei -50°C Zersetzung zu erkennen.

^{14}N NMR (CD_2Cl_2 , -50°C) δ -136 (N_β), -173 (N_γ), -315 (br, N_α) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , -50°C) δ 1323 ppm.

14.1.2. Pentafluoroselenit $[\text{PNP}][\text{SeF}_5]$ (2)

Silberfluorid (1.77 mmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von SeF_4 (1.77 mmol) in CH_3CN (4 mL) gegeben. Die Lösung wird zwei Stunden gerührt, und anschließend wird $[\text{PNP}]\text{Cl}$ (1.77 mmol) zugesetzt. Nach 30-minütigem Rühren wird die leicht gelbliche Lösung vom grauen Niederschlag abdekantiert, und alle flüchtige Verbindungen werden aus der Lösung im Vakuum entfernt, so dass ein farbloser Feststoff zurückbleibt.

^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , -0°C) δ 13.4 (br) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , -0°C) δ 1264 ppm.

14.1.3. Pentaazidoselenit $[\text{PNP}][\text{Se}(\text{N}_3)_5]$ (3)

Eine Lösung von **2** (0.26 mmol) in CD_2Cl_2 (0.6 mL) wird bei -50°C mit Me_3SiN_3 (1.4 mmol) versetzt. Nach einigen Minuten bildete sich eine gelbe Lösung, die NMR-

14. Versuchsbeschreibungen

spektroskopisch untersucht wurde. Nach einer Stunde bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist an der Bildung von rotem Selen Zersetzung zu erkennen.

^{14}N NMR (CD_2Cl_2 , $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ -138 (N_β), -221 (N_γ), -309 (br, N_α) ppm; $^{77}\text{Se}\{\text{}^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ 1252 ppm.

14.1.4. Hexafluoroselenit $[\text{PNP}]_2[\text{SeF}_6]$ (**4**)

Silberfluorid (3.55 mmol) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung von SeF_4 (1.77 mmol) in CH_3CN (6 mL) gegeben. Die Lösung wird zwei Stunden gerührt, und anschließend wird $[\text{PNP}]\text{Cl}$ (3.55 mmol) zugesetzt. Nach 30-minütigem Rühren wird die leicht gelbliche Lösung vom grauen Niederschlag abdekantiert, und alle flüchtige Verbindungen werden aus der Lösung im Vakuum entfernt, so dass ein farbloser Feststoff zurückbleibt.

^{19}F NMR (CD_2Cl_2 , $-0\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ 41.5 (br) ppm; $^{77}\text{Se}\{\text{}^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , $-0\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ 1253 ppm.

14.1.5. Hexaazidoselenit $[\text{PNP}]_2[\text{Se}(\text{N}_3)_6]$ (**5**)

Eine Lösung von **4** (0.17 mmol) in CD_2Cl_2 (0.6 mL) wird bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Me_3SiN_3 (1.1 mmol) versetzt. Nach einigen Minuten bildete sich eine gelbe Lösung, die NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Ebenfalls nach einer Stunde bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist an der Bildung von rotem Selen Zersetzung zu erkennen.

^{14}N NMR (CD_2Cl_2 , $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ -139 (N_β), -248 (N_γ), -292 (br, N_α) ppm; $^{77}\text{Se}\{\text{}^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) δ 1246 ppm.

14.1.6. Versuchte Darstellung von $\text{Se}(\text{CN})_4$ (**7**)

In eine Lösung aus SeF_4 (1.77 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) wird bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ Me_3SiCN (7.16 mmol) gegeben. Bei dessen tropfenweiser Zugabe ist ein zischendes Geräusch wahrnehmbar. Die Lösung wird für 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und anschließend eine Probe für NMR-Experimente abgefüllt, welche bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden. Im ^{77}Se -NMR-Spektrum konnte kein Hinweis auf **7** gefunden werden, stattdessen nur eine Resonanz für das Zersetzungsprodukt $\text{Se}(\text{CN})_2$ (**8**).

8: Raman $\tilde{\nu} = 2327$ (86), 2310 (24), 550 (12), 534 (5), 359 (2), 112 (24) cm^{-1} ;

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2 , -30°C) δ 92.8 ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2 , -30°C) δ 292 ppm.

14.2. Diorganoselane

14.2.1. Allgemeine Darstellung der Diorganoselane R_2Se

Alle Monoselane werden durch Umsetzung des Se^{2+} -Synthons $\text{Se}(\text{dtc})_2$ (dtc = Diethyldithiocarbamat) mit dem entsprechenden Metallorganyl (Grignard- oder Organolithium-Verbindung) analog der Literatur dargestellt.²⁸⁴

14.2.1.1. Diethylselan Et_2Se

Farblose, übelriechende Flüssigkeit (35 % Ausbeute).

^1H NMR (CDCl_3) δ 2.58 (q, CH_2 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, $^2J_{\text{H-}^{77}\text{Se}} = 140.7$ Hz, 2H), 1.39 (t, CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{H-}^{77}\text{Se}} = 127.0$ Hz, 3H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 16.5 (CH_2 , $^1J_{\text{C-}^{77}\text{Se}} = 59.2$ Hz), 15.7 (CH_3 , $^2J_{\text{C-}^{77}\text{Se}} = 8.5$ Hz) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 239 ppm.

14.2.1.2. Diisopropylselan $i\text{-Pr}_2\text{Se}$

Farblose, übelriechende Flüssigkeit (40 % Ausbeute).

^1H NMR (CDCl_3) δ 3.13 (sept, CH, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $^2J_{\text{H-}^{77}\text{Se}} = 141.5$ Hz, 2H), 1.39 (d, CH_3 , $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{H-}^{77}\text{Se}} = 126.5$ Hz, 12H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 28.3 (CH, $^1J_{\text{C-}^{77}\text{Se}} = 60.0$ Hz), 24.8 (CH_3 , $^2J_{\text{C-}^{77}\text{Se}} = 12.7$ Hz) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 422 ppm.

14.2.1.3. Ditertiärbutylselan $t\text{-Bu}_2\text{Se}$

Leicht-gelbliche, übelriechende Flüssigkeit (18 % Ausbeute).

^1H NMR (CDCl_3) δ 1.50 (s) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 42.2 (C–Se), 33.9 ($^2J_{\text{C-}^{77}\text{Se}} = 13.1$ Hz, CH_3) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 600 ppm.

14.2.1.4. Diphenylselan Ph_2Se

Gelbe, übelriechende Flüssigkeit (27 % Ausbeute).

14. Versuchsbeschreibungen

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.49–7.28 (m) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 132.9 (*o*-C), 131.9 (*p*-C), 129.3 (C–Se), 127.3 (*m*-C) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 416 ppm.

14.2.1.5. Bis(2,4,6-trimethylphenyl)selan Mes_2Se

Gelber Feststoff (44 % Ausbeute).

^1H NMR (CDCl_3) δ 6.81 (s, *m*-CH, 4H), 2.23 (s, *o*-CCH₃, 12H), 2.21 (s, *p*-CCH₃, 6H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 141.3 (*o*-C), 136.9 (*p*-C), 129.4 (C–Se), 128.9 (*m*-C), 23.5 (*o*-CH₃), 20.8 (*p*-CH₃) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 225 ppm.

14.2.1.6. Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)selan Tipp_2Se

Leicht-gelblicher Feststoff (60 % Ausbeute).

^1H NMR (CDCl_3) δ 6.88 (H_{arom} , 4H), 3.63 (sept, *o*-CH, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 4H), 2.80 (sept, *p*-CH, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 2H), 1.17 (d, *p*-CH₃, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 12H), 0.96 (d, *o*-CH₃, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 24H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 151.4/148.7/131.0/122.0 (C_{arom}), 34.1/33.9 (CH), 24.1/24.0 (CH₃) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 162 ppm.

14.2.1.7. Bis(2-dimethylaminomethylphenyl)selan $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Se}$

Leicht-bräunlicher Feststoff (55 % Ausbeute).

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.38–7.06 (m, H_{arom}), 3.55 (s, CH₂, 4H), 2.23 (s, CH₃, 12H) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 140.3/134.4/134.2/129.8/127.9/127.0 (C_{arom}), 63.9 (CH₂), 44.9 (CH₃) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 344 ppm.

14.3. Organoselen(IV)difluoride und -azide

14.3.1. Darstellung des Fluorierungsreagenzes XeF_2

In ein mit F_2 passiviertes Quarzglasgefäß (Volumen = 0.5 L) werden Xe (22.3 mmol) und F_2 (22.3 mmol) nacheinander einkondensiert. Das Gemisch wird drei Tage lang mit einer Tageslichtlampe belichtet, wobei ein Ventilator das Quarzglasgefäß ununterbrochen kühlt um die von der Tageslichtlampe entstehende Hitze abzuführen. Die an der Glaswand anhaftenden, gut ausgebildeten, farblosen Kristalle von XeF_2 werden durch kurzes Tauchen des Gefäßes in ein Ultraschallbad von dieser gelöst und anschließend her-

ausgenommen und bei -32°C bis zur weiteren Verwendung gelagert. Ausbeute 2.99 g (79 %).

Raman $\tilde{\nu} = 497 \text{ cm}^{-1}$.

14.3.2. Allgemeine Darstellung der Diorganoselen(IV)difluoride R_2SeF_2

In eine Lösung aus dem jeweiligen Monoselan (0.9 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) wird bei 0°C XeF_2 (1.0 mmol) gegeben. Nachdem die Lösung zwei Stunden bei 0°C und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, verfärbt sich die Farbe von leicht-gelblich nach farblos. Entfernen des Lösungsmittels liefert die Diorganoselen(IV)difluoride als farblose bis leicht-gelbliche Flüssigkeiten (**9–11**) bzw. farblose Feststoffe (**13–17**).

14.3.2.1. Dimethylselen(IV)difluorid Me_2SeF_2 (**9**)

^{19}F NMR (CD_2Cl_2) $\delta -71.0$ (s, $^1J_{\text{F}-^{77}\text{Se}} = 646.3 \text{ Hz}$) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2) $\delta 790$ (t, $^1J_{\text{Se}-^{19}\text{F}} = 646.3 \text{ Hz}$) ppm.

Identifiziertes Nebenprodukt $\text{CH}_2\text{F}(\text{CH}_3)\text{SeF}_2$: ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) $\delta -83.4$ (m, $^1J_{\text{F}-^{77}\text{Se}} = 603.4 \text{ Hz}$, SeF_2 , 2F), -209.5 (tm, $^2J_{\text{F}-^1\text{H}} = 46.8 \text{ Hz}$, CH_2F , 1F) ppm.

14.3.2.2. Diethylselen(IV)difluorid Et_2SeF_2 (**10**)

^{19}F NMR (CD_2Cl_2) $\delta -94.8$ (s, $^1J_{\text{F}-^{77}\text{Se}} = 638.1 \text{ Hz}$) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2) $\delta 865$ (t, $^1J_{\text{Se}-^{19}\text{F}} = 638.1 \text{ Hz}$) ppm.

14.3.2.3. Diisopropylselen(IV)difluorid $i\text{-Pr}_2\text{SeF}_2$ (**11**)

^{19}F NMR (CH_2Cl_2) $\delta -110.4$ (s, $^1J_{\text{F}-^{77}\text{Se}} = 632.0 \text{ Hz}$) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2) $\delta 929$ (t, $^1J_{\text{Se}-^{19}\text{F}} = 632.0 \text{ Hz}$) ppm.

14.3.2.4. Diphenylselen(IV)difluorid Ph_2SeF_2 (**13**)

Raman $\tilde{\nu} = 3737$ (16), 3069 (30), 2902 (16), 1577 (22), 1381 (44), 1298 (31), 1213 (25), 1002 (39), 892 (24), 862 (24), 733 (100, ν_{SeC}), 483 (40, ν_{SeF}), 386 (58), 293 (51) cm^{-1} ; ^{19}F NMR (CH_2Cl_2) $\delta -67.0$ (s, $^1J_{\text{F}-^{77}\text{Se}} = 531.5 \text{ Hz}$) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2) $\delta 783$ (t, $^1J_{\text{Se}-^{19}\text{F}} = 531.5 \text{ Hz}$) ppm.

14.3.2.5. Bis(2,4,6-trimethylphenyl)selen(IV)difluorid Mes₂SeF₂ (14)

Raman $\tilde{\nu} = 3023$ (41), 2978 (42), 2928 (85), 1599 (46), 1580 (24), 1461 (26), 1448 (26), 1384 (62), 1296 (63), 1252 (16), 1040 (18), 1020 (28), 956 (16), 734 (40), 591 (35), 565 (100, ν SeC), 549 (73), 517 (31), 476 (77, ν SeF), 413 (26), 382 (52), 350 (32), 290 (41), 230 (38), 205 (44), 184 (51) cm^{-1} ; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3432$ br, 3021 w, 2967 m, 2924 s, 2854 w, 2732 w, 1732 w, 1689 w, 1639 w, 1597 s, 1573 m, 1456 vs, 1407 m, 1397 s, 1293 s, 1258 w, 1175 w, 1011 s, 952 w, 884 w, 852 vs, 732 w, 702 s, 587 m, 562 m, 545 m, 501 w, 457 (ν SeF) vs cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃) δ 6.95 (s, *m*-CH, 4H), 2.30 (s, *o*-CCH₃, 12H), 2.25 (s, *p*-CCH₃, 6H) ppm; ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃) δ 140.0 (*o*-CCH₃), 138.3 (C–Se), 136.7 (*p*-CCH₃), 130.6 (*m*-CH), 21.5 (*o*-CCH₃), 20.7 (*p*-CCH₃) ppm; ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ –68.5 (s, ¹J_{F–⁷⁷Se} = 597.8 Hz) ppm; ⁷⁷Se{¹H} NMR (CDCl₃) δ 804 (t, ¹J_{Se–¹⁹F} = 597.8 Hz) ppm.

C₁₈H₂₂SeF₂: ber. C 60.8, H 6.2; gef. C 60.6, H 6.3.

14.3.2.6. Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)selen(IV)difluorid Tipp₂SeF₂ (15)

Raman $\tilde{\nu} = 3051$ (14), 2964 (59), 2910 (49), 2869 (41), 1594 (31), 1570 (12), 1462 (28), 1446 (27), 1382 (39), 1333 (16), 1303 (28), 1264 (29), 1236 (18), 1105 (20), 1062 (12), 1015 (21), 960 (15), 939 (11), 885 (37), 842 (13), 817 (11), 733 (100, ν SeC), 650 (14), 606 (26), 520 (21), 488 (34, ν SeF), 451 (21), 385 (43), 292 (45) cm^{-1} ; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3440$ br, 2960 vs, 2928 s, 2868 s, 2378 w, 2346 w, 2103 w, 1593 m, 1566 m, 1526 w, 1461 s, 1420 w, 1384 s, 1362 s, 1314 w, 1257 w, 1166 w, 1155 w, 1102 m, 1069 m, 1055 m, 1008 w, 936 w, 877 s, 827 w, 788 w, 743 m, 648 w, 516 w, 459 (ν SeF) vs cm^{-1} .

¹H NMR (CDCl₃) δ 7.13 (s, *m*-CH), 1.25–1.05 (m) ppm; ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃) δ 139.9 (*o*-CCH(CH₃)₂), 131.1 (C–Se), 125.4 (*p*-CCH₃), 121.9 (*m*-CH), 34.0, 32.4, 23.6 ppm; ¹⁹F NMR (CDCl₃) δ –50.9 (s, ¹J_{F–⁷⁷Se} = 608.2 Hz) ppm; ⁷⁷Se{¹H} NMR (CDCl₃) δ 819 (t, ¹J_{Se–¹⁹F} = 608.2 Hz) ppm.

14.3.2.7. Bis(2-dimethylaminomethylphenyl)selen(IV)difluorid (2-Me₂NCH₂C₆H₄)₂SeF₂ (17)

Raman $\tilde{\nu} = 3062$ (29), 2953 (72), 2885 (100), 2841 (53), 1591 (23), 1459 (54), 1362 (26), 1330 (32), 1252 (18), 1218 (18), 1169 (26), 1153 (28), 1030 (27), 974 (20), 843 (33), 809

(41), 661 (27), 630 (19), 487 (30), 399 (33), 368 (40), 316 (25), 208 (27) cm^{-1} ; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3415$ br, 3054 w, 2953 s, 2867 s, 2829 s, 2787 m, 2632 br, 2464 w, 2431 w, 2043 br, 1834 s, 1468 br, 1301 w, 1237 vs, 1174 w, 1120 w, 1097 w, 1017 s, 977 w, 951 w, 877 m, 839 m, 763 s, 617 m, 511 w, 472 m cm^{-1} .

^{19}F NMR (CDCl_3) $\delta -71.4$ (s, $^1J_{\text{F}-^{77}\text{Se}} = 657.2$ Hz) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) $\delta 835$ (t, $^1J_{\text{Se}-^{19}\text{F}} = 657.2$ Hz) ppm.

14.3.3. Allgemeine Darstellung der Diorganoselen(IV)diazide $\text{R}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$

In eine Lösung aus dem jeweiligen Diorganoselen(IV)difluorid (1.0 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) wird bei -50°C Me_3SiN_3 (2.2 mmol) gegeben. Nachdem die Lösung 20 Minuten bei -50°C gerührt wurde, wird eine NMR-Probe genommen und diese bei -50°C vermessen. Nach der NMR-Messung werden die Verbindungen bei -32°C gelagert. Bis auf **25**, das bei -32°C ungefähr zwei Wochen stabil ist, zeigen alle andere Diazide eine mehr oder weniger schnelle Zersetzung zu den entsprechenden Monoselenanen, teilweise bereits nach wenigen Stunden bei -50°C .

14.3.3.1. Dimethylselen(IV)diazid $\text{Me}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (**21**)

Die Verbindung ist in Lösung bei -50°C einige Stunden stabil, bei -32°C setzt langsame Zersetzung ein. Für die Tieftemperatur-Raman-Messung wurde eine Lösung (1 mL auf drei Mal) in ein Glas-NMR-Röhrchen gegeben und alle flüchtigen Verbindungen bei -40°C im Feinvakuum entfernt. Der resultierende farblose Feststoff zersetzt sich rasch beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur.

Raman (-90°C) $\tilde{\nu} = 2941$ (17), 2097 (16)/2026 (22, $\nu_{as}\text{N}_3$), 1216 (15), 1189 (9), 761 (5), 569 (3)/564 (6, νSeC), 403 (100, νSeN), 374 (18), 252 (27), 189 (35), 98 (20) cm^{-1} . ^{14}N NMR (CD_2Cl_2) $\delta -136$ (N_β), -190 (N_γ), -248 (br, N_α) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2) $\delta 574$ ppm.

14.3.3.2. Diethylselen(IV)diazid $\text{Et}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (**22**)

Die Verbindung ist in Lösung einige Stunden bei -50°C und ungefähr einen Tag bei -32°C stabil.

^1H NMR (CD_2Cl_2) $\delta 3.29$ (q, CH_2), 1.63 (t, CH_3) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2) $\delta 49.0$

14. Versuchsbeschreibungen

($^1J_{C-77Se} = 53.8$ Hz, CH₂), 10.8 ($^2J_{C-77Se} = 13.1$ Hz, CH₃) ppm; ^{14}N NMR (CD₂Cl₂) δ -134 (N _{β}), -189 (N _{γ}), -250 (br, N _{α}) ppm; $^{77}Se\{^1H\}$ NMR (CD₂Cl₂) δ 692 ppm.

14.3.3.3. Diisopropylselen(IV)diazid *i*-Pr₂Se(N₃)₂ (23)

Die Verbindung ist in Lösung einige Stunden bei -50°C und ungefähr zwei Tage bei -32°C stabil. Bei +4°C zersetzt sie sich über Nacht vollständig.

^{14}N NMR (CH₂Cl₂) δ -135 (N _{β}), -195 (N _{γ}), -307 (br, N _{α}) ppm; $^{77}Se\{^1H\}$ NMR (CH₂Cl₂) δ 816 ppm.

14.3.3.4. Diphenylselen(IV)diazid Ph₂Se(N₃)₂ (25)

Die Verbindung ist in Lösung bei -32°C ungefähr zwei Wochen stabil und zeigt beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur nur langsame Zersetzung.

^{14}N NMR (CH₂Cl₂) δ -136 (N _{β}), -181 (N _{γ}), -251 (br, N _{α}) ppm; $^{77}Se\{^1H\}$ NMR (CH₂Cl₂) δ 662 ppm.

14.3.3.5. Bis(2,4,6-trimethylphenyl)selen(IV)diazid Mes₂Se(N₃)₂ (26)

Die Verbindung zersetzt sich in Lösung bereits während der NMR-Messung bei -50°C innerhalb von Stunden. Aus diesem Grund konnten keine ^{14}N -NMR-Daten erhalten werden.

$^{77}Se\{^1H\}$ NMR (CH₂Cl₂) δ 635 ppm.

14.3.3.6. Bis(2-dimethylaminomethylphenyl)selen(IV)diazid

(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₂Se(N₃)₂ (29)

Die Verbindung zersetzt in Lösung sich langsam bei -32°C innerhalb von drei Tagen. Die Lagerung einer Lösung bei +4°C führt zur vollständigen Zersetzung innerhalb weniger Stunden.

^{14}N NMR (CH₂Cl₂) δ -144 (N _{β}), -217 (N _{γ}), -313 (br, N _{α}) ppm; $^{77}Se\{^1H\}$ NMR (CH₂Cl₂) δ 769 ppm.

14.4. Organoselen(IV)trifluoride und -azide

14.4.1. Allgemeine Darstellung der Organoselen(IV)trifluoride $RSeF_3$

In eine Lösung des jeweiligen Diselans (0.25 mmol) in CH_2Cl_2 (1.5 mL) wird bei $0^\circ C$ XeF_2 (0.75 mmol) in kleinen Portionen gegeben. Nachdem die Lösung 20 Minuten bei $0^\circ C$ gerührt wurde, werden die Lösungen der Organoselen(IV)trifluoride mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie untersucht. Ein Entfernen aller flüchtigen Verbindungen im Vakuum liefert farblose Feststoffe. Mit Hilfe der ^{19}F -NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass nach spätestens zwei Tagen verschiedene Zersetzungsprodukte entstanden sind, die nicht weiter identifiziert werden konnten.

14.4.1.1. Methylselen(IV)trifluorid $MeSeF_3$ (30)

^{19}F NMR (CH_2Cl_2) δ -37.8 (br) ppm; $^{77}Se\{^1H\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 1257 ppm.

14.4.1.2. Isopropylselen(IV)trifluorid $i\text{-PrSeF}_3$ (31)

^{19}F NMR (CH_2Cl_2) δ -57.7 (br) ppm; $^{77}Se\{^1H\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 1276 ppm.

14.4.1.3. Phenylselen(IV)trifluorid $PhSeF_3$ (32)

^{19}F NMR (CH_2Cl_2) δ -28.0 (F_{ax}), -70.6 ($F_{\ddot{a}q}$) ppm; $^{77}Se\{^1H\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 1162 ppm.

Zersetzungsprodukt nach einem Tag bei $+4^\circ C$: $PhSeOF$ ^{19}F NMR (CH_2Cl_2) δ $+45.4$ ($^1J_{F-^{77}Se} = 1170$ Hz) ppm; $^{77}Se\{^1H\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 1078 (d, $^1J_{Se-^{19}F} = 1170$ Hz) ppm.

14.4.1.4. 2,4,6-Trimethylphenylselen(IV)trifluorid $MesSeF_3$ (33)

^{19}F NMR (CH_2Cl_2) δ -3.8 (F_{ax}), -78.5 ($F_{\ddot{a}q}$) ppm; $^{77}Se\{^1H\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 1230 ppm.

14.4.1.5. 2,4,6-Triisopropylphenylselen(IV)trifluorid $TippSeF_3$ (34)

^{19}F NMR (CH_2Cl_2) δ $+2.8$ (F_{ax}), -74.4 ($F_{\ddot{a}q}$) ppm; $^{77}Se\{^1H\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 1232 ppm.

14.4.1.6. 2,4,6-Tritertiärbutylphenylselen(IV)trifluorid Mes*SeF₃ (35)

¹⁹F NMR (CDCl₃) δ -12.3 (F_{ax}), -49.9 (F_{äq}) ppm; ⁷⁷Se{¹H} NMR (CDCl₃) δ 1249 ppm.

14.4.1.7. 2-Dimethylaminomethylphenylselen(IV)trifluorid 2-Me₂NCH₂C₆H₄SeF₃ (36)

¹⁹F NMR (CH₂Cl₂) δ -26.3 (F_{ax}), -46.5 (F_{äq}) ppm; ⁷⁷Se{¹H} NMR (CH₂Cl₂) δ 996 ppm.

14.4.2. Allgemeine Darstellung der Organoselen(IV)triazide RSe(N₃)₃

In eine Lösung des jeweiligen Organoselen(IV)trifluorids (0.50 mmol) in CH₂Cl₂ (1.0 mL) wird bei -50 °C Me₃SiN₃ (1.5 mmol) gegeben. An der tiefen gelben Farbe der Lösung erkennt man, dass die Reaktion augenblicklich stattfindet. Nachdem die Lösung für 10 Minuten bei -50 °C gerührt wurde, wird aus der Lösung eine NMR-Probe genommen und bei -50 °C vermessen. Bereits nach wenigen Stunden bei -50 °C war Zersetzung zu den entsprechenden Diselenen festzustellen. Im Falle von **37** fällt das Triazid auf Grund seiner schlechten Löslichkeit in CH₂Cl₂ aus. Die Zersetzung der Triazide führt über die Organoselen(II)azide als Zwischenstufe zu den entsprechenden Diselenen.

14.4.2.1. Methylselen(IV)triazid MeSe(N₃)₃ (37)

Für die Tieftemperatur-Raman-Messung wurde eine Lösung von **37** in CH₂Cl₂ (1 mL auf drei Mal) in ein Glas-NMR-Röhrchen gegeben und alle flüchtigen Verbindungen bei -40 °C im Feinvakuum entfernt. Der resultierende farblose Feststoff verpufft unter Bildung einer roten Selenwolke beim Erwärmen auf Raumtemperatur.

Raman (-90 °C) $\tilde{\nu}$ = 2985 (17), 2123 (18)/2098 (8)/2059 (19, $\nu_{as}N_3$), 1226 (7), 1145 (12), 1099 (8), 991 (6), 671 (8)/587 (11, ν_{SeC}), 368 (100, ν_{SeN}), 335 (32), 275 (31), 88 (24) cm⁻¹.

¹⁴N NMR (CH₂Cl₂) δ -137 (N_β) ppm; ⁷⁷Se{¹H} NMR (CH₂Cl₂) δ 951 ppm.

Zersetzungsprodukt: MeSeN₃ ⁷⁷Se{¹H} NMR (CH₂Cl₂) δ 1015 ppm.

14.4.2.2. Isopropylselen(IV)triazid $i\text{-PrSe}(\text{N}_3)_3$ (38)

^{14}N NMR (CH_2Cl_2) δ -139 (N_β) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 1014 ppm.

Zersetzungsprodukt: $i\text{-PrSeN}_3$ $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 1185 ppm.

14.4.2.3. Phenylselen(IV)triazid $\text{PhSe}(\text{N}_3)_3$ (39)

$^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 899 ppm.

Zersetzungsprodukt: PhSeN_3 $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 1130 ppm.

14.4.2.4. 2,4,6-Trimethylphenylselen(IV)triazid $\text{MesSe}(\text{N}_3)_3$ (40)

^{14}N NMR (CH_2Cl_2) δ -137 (N_β), -174 (N_γ) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 884 ppm.

Zersetzungsprodukt: MesSeN_3 $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 1012 ppm.

14.4.2.5. 2,4,6-Triisopropylphenylselen(IV)triazid $\text{TippSe}(\text{N}_3)_3$ (41)

^{14}N NMR (CH_2Cl_2) δ -138 (N_β), -175 (N_γ) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 900 ppm.

Zersetzungsprodukt: TippSeN_3 $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 982 ppm.

14.4.2.6. 2,4,6-Tritertiärbutylphenylselen(IV)triazid $\text{Mes}^*\text{Se}(\text{N}_3)_3$ (42)

Nur das Zersetzungsprodukt konnte nachgewiesen werden: Mes^*SeN_3 $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 1002 ppm.

14.4.2.7. 2-Dimethylaminomethylphenylselen(IV)triazid $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Se}(\text{N}_3)_3$ (43)

^{14}N NMR (CH_2Cl_2) δ -136 (N_β), -225 (N_γ) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 920 ppm.

Zersetzungsprodukt: $2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SeN}_3$ $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 1046 ppm.

14.5. Halogenide von Dibenzoselenophen und Dibenzo[1,2]diselenin

14.5.1. 2,2'-Diiodobiphenyl biphenI₂ (44)

In eine Suspension von Biphenyl (30.5 mmol) in TMEDA (74.0 mmol) wird innerhalb von 20 Minuten *n*-BuLi (74.0 mmol) bei Raumtemperatur zugetropft, wobei ein Farbumschlag nach rötlich-braun zu beobachten ist. Die klare Lösung wird 1.5 Stunden bis zum Rückfluss erhitzt und anschließend bei -32°C über Nacht gelagert, wobei sich ein gelber Niederschlag bildet. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Niederschlag zwei Mal mit jeweils 5 mL kaltem TMEDA gewaschen. Anschließend wird der Niederschlag in 20 mL THF aufgeschlämmt und auf -65°C gekühlt. Die zunächst gelbe Suspension färbt sich beim Abkühlen rot. Nachdem Iod (30.0 mmol) bei -65°C zugegeben wurde, bildet sich zunächst ein gelber Niederschlag, welcher sich nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wieder löst. Diese braune Reaktionslösung wird für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Um das überschüssige Iod zu reduzieren, versetzt man anschließend mit wässriger Natriumhydrogensulfit-Lösung (20 %ige Lösung, 25 mL). Zusätzlich wird Diethylether (20 mL) zugegeben, um eine bessere Phasentrennung zu erreichen. Nachdem die beiden Phasen voneinander getrennt und gewaschen wurden, wird von den vereinigten organischen Phasen das Lösungsmittel entfernt und der gelbbraune Rückstand aus Petrolether umkristallisiert. Man erhält **44** als leicht gelbliche Nadeln in einer Ausbeute von 24 %.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 7.93 (m), 7.18 (m), 7.07 (m) ppm.

14.5.2. Dibenzoselenophen biphenSe (45)

Zu einer gelblichen Lösung von **44** (6.16 mmol) in Diethylether (30 mL) werden Lithium-Granalien (37.0 mmol) gegeben und die Lösung anschließend für vier Stunden bis zum Rückfluss erhitzt. Die nun braune Lösung wird, nachdem das überschüssige Lithium entfernt worden ist, bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Quecksilber(II)chlorid (5.54 mmol) in Diethylether (40 mL) getropft. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag von 2,2'-Biphenyldiyl- λ^2 -Quecksilber, welcher abfiltriert, mit Diethylether gewaschen, und im Feinvakuum getrocknet wird. Dabei entstanden 2.07 g Produkt auf dessen Aufreinigung verzichtet wurde. In einem zweiten Schritt wird 2,2'-Biphenyldiyl- λ^2 -

Quecksilber (1.98 mmol) mit elementarem Selen (6.61 mmol) gründlich gemörsert und das Gemenge anschließend in eine Sublimille gefüllt. Auf Grund der großen Menge wird das zuvor dargestellte 2,2'-Biphenyldiyl- λ^2 -Quecksilber auf mehrere Ansätze aufgeteilt und jeweils einzeln sublimiert. Das entstehende Produkt Dibenzoselenophen **45** wird bei 200 °C und 10^{-3} mbar über einen Zeitraum von neun Stunden als farbloser Feststoff absublimiert. Bezogen auf 2,2'-Diiodobiphenyl erhält man **45** in einer Ausbeute von 59 %.

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.68 (m), 7.57 (m), 7.38 (m), 7.15 (m) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 139.3 ($^1J_{\text{C}-^{77}\text{Se}} = 100.3$ Hz), 138.2, 126.8 ($^3J_{\text{C}-^{77}\text{Se}} = 7.7$ Hz), 126.0 ($^2J_{\text{C}-^{77}\text{Se}} = 17.3$ Hz), 124.8, 122.8 ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 450 ppm.

14.5.3. Dibenzo[1,2]diselenin biphenSe₂ (46)

In eine Lösung von **44** (2.71 mmol) in THF (30 mL) wird bei -65 °C langsam *n*-BuLi (10.84 mmol) zugetropft. Die anfangs leicht gelbliche Lösung färbt sich zunächst tiefgelb und wird bei Zugabe des gesamten Volumens an *n*-BuLi milchig farblos. Nach vierstündigem Rühren bei -65 °C wird elementares Selen (5.96 mmol) zugegeben und die Kühlung sofort entfernt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht eine gelbe, klare Lösung. Diese wird in Ammoniumchlorid-Lösung (30 %ig, 100 mL) getropft und an der Luft innig für zwei Stunden gerührt. Nach Zugabe von Diethylether (60 mL) wird die rot-orange organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Das zurückbleibende rote Öl wird im Feinvakuum getrocknet, wodurch ein roter, kristalliner Feststoff **46** zurückbleibt (Ausbeute 89 %).

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.71 (m), 7.61 (m), 7.34 (m), 7.21 (m) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 141.9 ($^1J_{\text{C}-^{77}\text{Se}} = 151.3$ Hz), 131.8 ($^2J_{\text{C}-^{77}\text{Se}} = 18.8$ Hz), 131.1, 129.6, 128.8, 127.5 ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 347 ppm.

14.5.4. Halogenverbindungen des Dibenzoselenophens

14.5.4.1. Difluor-2,2'-biphenyldiyl- λ^4 -selan biphenSeF₂ (47)

In eine Lösung aus **45** (0.66 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wird bei 0 °C XeF₂ (0.72 mmol) gegeben und die Lösung für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, werden alle flüchti-

14. Versuchsbeschreibungen

gen Verbindungen im Feinvakuum entfernt. Der leicht gelbliche Rückstand **47** zersetzt sich innerhalb eines Tages bei Raumtemperatur zu nicht weiter identifizierten Produkten.

^{19}F NMR (CH_2Cl_2) δ -61.5 ($^1J_{\text{F}-^{77}\text{Se}} = 689\text{ Hz}$) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 796 ppm.

14.5.4.2. Dichlor-2,2'-biphenyldiyl- λ^4 -selan biphenSeCl₂ (**48**)

In eine Lösung aus **45** (1.08 mmol) in Dichlormethan (7 mL) wird bei 0°C SO_2Cl_2 (1.15 mmol) gegeben und die Lösung für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, werden alle flüchtigen Verbindungen im Feinvakuum entfernt und man erhält **48** als gelben Feststoff.

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.85 (m), 7.68 (m), 7.41 (m), 7.28 (m) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 145.1 ($^1J_{\text{C}-^{77}\text{Se}} = 131.4\text{ Hz}$), 141.8 , 135.9 , 129.0 , 128.1 , 124.2 ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 658 ppm.

14.5.4.3. Dibrom-2,2'-biphenyldiyl- λ^4 -selan biphenSeBr₂ (**49**)

In eine Lösung aus **45** (0.65 mmol) in Dichlormethan (4 mL) wird bei 0°C Br_2 (0.72 mmol) gegeben und die Lösung für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, werden alle flüchtigen Verbindungen im Feinvakuum entfernt und man erhält **49** als ockerfarbenen Feststoff.

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.87 (m), 7.52 (m), 7.33 (m), 7.08 (m) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 145.2 ($^1J_{\text{C}-^{77}\text{Se}} = 119.8\text{ Hz}$), 136.4 , 127.9 , 120.8 , 118.1 , 115.4 ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 581 ppm.

14.5.4.4. Reaktion von biphenSe (**45**) mit I_2

In eine Lösung von **45** (0.22 mmol) in Dichlormethan (5 mL) wird bei Raumtemperatur I_2 (0.22 mmol) gegeben wobei eine tiefrote Lösung entsteht. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Verbindungen im Feinvakuum entfernt, zurück bleibt ein roter Feststoff. Dieser konnte mittels Röntgenstrukturanalyse als das Addukt $\text{biphenSe} \cdot \text{I}_2$ (**50**) identifiziert werden.

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.60 (m), 7.50 (m), 7.35 (m), 7.18 (m) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 139.2 ($^1J_{\text{C}-^{77}\text{Se}} = 112.9\text{ Hz}$), 137.9, 126.9, 126.1, 124.8, 122.6 ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 457 ppm.

14.5.5. Halogenverbindungen des Dibenzo[1,2]diselenins

14.5.5.1. 2,2'-Bis(trifluor- λ^4 -selanyl)biphenyl biphen(SeF_3)₂ (52)

In eine Lösung von **46** (0.27 mmol), welches im Feinvakuum über Nacht getrocknet wurde, in Dichlormethan (2 mL) wird bei 0 °C XeF_2 (0.70 mmol) zugeben. Dabei ist ein sofortiger Farbumschlag von rot nach hellgelb zu beobachten. Nachdem 30 Minuten bei 0 °C gerührt wurde, wird eine Probe für NMR-Experimente entnommen und **52** konnte in Lösung identifiziert werden.

^{19}F NMR (CH_2Cl_2) δ +6.4 (br, F_{ax}), -73.6 (br, $F_{\text{äq}}$) ppm; $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 1154 ppm.

Zersetzungsprodukt nach wenigen Stunden bei Raumtemperatur: $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CH_2Cl_2) δ 1072 ppm.

14.5.5.2. Reaktion von biphenSe₂ (46) mit SO_2Cl_2

In eine Lösung von **46** (0.42 mmol) in Dichlormethan (5 mL) wird bei 0 °C Sulfurylchlorid (1.45 mmol) zugetropft und die Lösung 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird die gelbliche Lösung im Feinvakuum auf 1 mL eingengt und NMR-spektroskopisch untersucht. Als Produkte konnten **45**, Se_2Cl_2 , **48** (alle im ^{77}Se -NMR-Spektrum) und SeCl_4 (Raman) nachgewiesen werden.

14.5.5.3. Reaktion von biphenSe₂ (46) mit Br_2

In eine Lösung von **46** (2.06 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wird bei 0 °C Brom (14.7 mmol) zugetropft. Dabei fällt nach ungefähr 30 Minuten ein oranger Feststoff aus, der abfiltriert, mit CCl_4 gewaschen, und anschließend mittels NMR-Spektroskopie als **49** identifiziert werden konnte. In Lösung konnte außerdem auch **45** mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

14.5.5.4. Reaktion von biphenSe₂ (46) mit I₂

In eine Lösung von **46** (0.48 mmol) in Dichlormethan (8 mL) wird bei Raumtemperatur I₂ (1.46 mmol) gegeben, wobei eine tiefrote Lösung entsteht. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Verbindungen im Feinvakuum entfernt. Der tiefrote Feststoff konnte mittels Röntgenstrukturanalyse als das Iod-Addukt biphenSe₂ · I₂ (**53**) identifiziert werden.

¹H NMR (CDCl₃) δ 7.70 (m), 7.59 (m), 7.31 (m), 7.18 (m) ppm; ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃) δ 141.9 (¹J_{C-⁷⁷Se} = 148.1 Hz), 132.0, 131.3, 129.3, 127.5, 126.9 ppm; ⁷⁷Se{¹H} NMR (CDCl₃) δ 341 ppm.

14.6. Chalkogenoniumdinitramide und -azide**14.6.1. Allgemeine Darstellung der Trimethylchalkogenoniumdinitramide**

[Me₃Ch][N(NO₂)₂] (Ch = Te, Se, S)

Zu einer Lösung von Trimethyltelluronium/selenonium/sulfoniumchlorid/iodid (1.1 mmol) in Wasser (10 mL) wird bei 0 °C [Ag(NCCH₃)]₂[N(NO₂)₂] oder [Ag(py)₂]₂[N(NO₂)₂] (1.1 mmol) gegeben und die Lösung für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem weitere sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird der Niederschlag (AgCl/AgI) abfiltriert. Ein Einengen der Lösungen im Feinvakuum liefert leicht gelbliche Öle (**55** und **56**) bzw. einen leicht gelblichen Feststoff (**57**).

14.6.1.1. Trimethyltelluroniumdinitramid [Me₃Te][N(NO₂)₂] (55**)**

Raman $\tilde{\nu}$ = 3031 (10), 3013 (8), 2919 (20), 1569 (34), 1425 (14), 1329 (41), 1191 (12), 1051 (15), 1024 (62), 1008 (88), 827 (28), 548 (100), 539 (97), 473 (34), 237 (11) cm⁻¹;
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 3423 br, 3010 m, 2916 m, 1631 m, 1406 s, 1234 w, 1206 w, 912 s, 861 w, 832 w, 751 vs, 539 m, 477 m, 470 s, 456 m cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃) δ 2.38 ppm; ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃) δ 5.0 ppm; ¹⁴N NMR (CDCl₃) δ -14 (N(NO₂)₂), -58 (br, N(NO₂)₂) ppm; ¹²⁵Te{¹H} NMR (CDCl₃) δ 439 ppm.

FAB⁺ MS *m/z* (rel. Int.) 173 (100) [M⁺].

14.6.1.2. Trimethylselenoniumdinitramid [Me₃Se][N(NO₂)₂] (56)

Raman $\tilde{\nu} = 3035$ (38), 2939 (77), 1426 (24), 1328 (51), 825 (36), 607 (74), 585 (100), 483 (22) cm⁻¹; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3441$ br, 3019 m, 2913 w, 1629 m, 1528 vs, 1431 vs, 1384 m, 1343 s, 1293 m, 1179 vs, 1022 vs, 979 s, 953 m, 908 w, 828 w, 761 s, 732 s, 575 w, 470 w cm⁻¹.

¹H NMR (Aceton-D₆) δ 2.93 ppm; ¹H NMR (CD₃CN) δ 2.69 ppm; ¹³C{¹H} NMR (Aceton-D₆) δ 22.2 ppm; ¹³C{¹H} NMR (CD₃CN) δ 22.4 ppm; ¹⁴N NMR (Aceton-D₆) δ -11 (N(NO₂)₂), -58 (br, N(NO₂)₂) ppm; ¹⁴N NMR (CD₃CN) δ -11 (N(NO₂)₂), -55 (br, N(NO₂)₂) ppm; ⁷⁷Se{¹H} NMR (Aceton-D₆) δ 260 ppm; ⁷⁷Se{¹H} NMR (CD₃CN) δ 256 ppm.

FAB⁺ MS m/z (rel. Int.) 126 (100) [M⁺].

14.6.1.3. Trimethylsulfoniumdinitramid [Me₃S][N(NO₂)₂] (57)

Raman $\tilde{\nu} = 3023$ (47), 2933 (100), 1511 (10), 1424 (23), 1332 (52), 1189 (9), 1044 (33), 952 (14), 828 (35), 734 (51), 658 (84), 476 (21), 291 (41) cm⁻¹; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3019$ m, 2934 w, 1505 vs, 1416 s, 1349 w, 1334 w, 1198 vs, 1045 m, 996 vs, 940 m, 826 m, 755 s, 719 m, 477 m, 470 s, 457 m cm⁻¹.

¹H NMR (Aceton-D₆) δ 3.12 ppm; ¹H NMR (D₂O) δ 2.87 ppm; ¹³C{¹H} NMR (Aceton-D₆) δ 29.8 ppm; ¹³C{¹H} NMR (D₂O) δ 27.0 ppm; ¹⁴N NMR (Aceton-D₆) δ -10 (N(NO₂)₂), -55 (br, N(NO₂)₂) ppm; ¹⁴N NMR (D₂O) δ -14 (N(NO₂)₂), -59 (br, N(NO₂)₂) ppm.

14.6.2. Darstellung von Triphenylsulfoniumbromid [Ph₃S]Br

Zu einer Lösung von PhMgBr, dargestellt aus PhBr (41.8 mmol) und Mg (41.8 mmol) in THF (40 mL), werden bei 0 °C Ph₂SO (16.7 mmol) und frisch destilliertes Me₃SiCl (41.8 mmol) gegeben. Nachdem diese Lösung für 30 Minuten gerührt wurde, wird mit wässriger HBr-Lösung (30 mL, 10 %ig) versetzt und die gelbliche Lösung mit weiteren 30 mL HBr-Lösung extrahiert. Die resultierende gelbe Lösung wird mit CH₂Cl₂ (2 × 30 mL) extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingengt. Man erhält [Ph₃S]Br als beigen Feststoff in einer Ausbeute von 25 %.

14. Versuchsbeschreibungen

Raman $\tilde{\nu} = 3050$ (80), 1578 (64), 1172 (19), 1156 (24), 1077 (45), 1066 (28), 1028 (42), 999 (100), 704 (19), 687 (24), 612 (22), 503 (19), 413 (22), 255 (46), 228 (28) cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.76–7.63 (m) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 134.4, 131.4, 131.2, 124.5 ppm.

14.6.3. Allgemeine Darstellung der Triphenylchalkogenoniumdinitramide [Ph₃Ch][N(NO₂)₂] (Ch = Te, Se, S)

Zu einer Lösung von Triphenyltelluronium/selenonium/sulfoniumchlorid/bromid (1.1 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wird bei 0 °C [Ag(NCCH₃)]N(NO₂)₂ oder [Ag(py)₂]N(NO₂)₂ (1.1 mmol) gegeben und die Lösung für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird der Niederschlag (AgCl/AgBr) abfiltriert. Ein Einengen der Lösungen im Feinvakuum liefert die leicht gelblichen Feststoffe **58**, **59** und **60**.

14.6.3.1. Triphenyltelluroniumdinitramid [Ph₃Te][N(NO₂)₂] (**58**)

Raman $\tilde{\nu} = 3146$ (10), 3063 (63), 1575 (34), 1335 (22), 1168 (12), 1022 (43), 1000 (100), 828 (18), 660 (47), 613 (13), 464 (9), 288 (30), 267 (47), 232 (44), 193 (27) cm^{-1} ; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3447$ br, 3092 s, 3058 s, 1582 w, 1572 m, 1499 vs, 1441 vs, 1319 s, 1282 m, 1196 vs, 1171 vs, 1069 m, 1056 m, 1009 vs, 991 vs, 919 s, 822 m, 747 vs, 738 vs, 683 vs, 610 m, 478 m, 471 s, 457 m cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.46–7.31 (m) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 133.8 ($^2J_{\text{C}-^{125}\text{Te}} = 35$ Hz, *o*-C), 132.2 (*p*-C), 130.6 ($^3J_{\text{C}-^{125}\text{Te}} = 8$ Hz, *m*-C), 122.4 ($^1J_{\text{C}-^{125}\text{Te}} = 245$ Hz, $^1J_{\text{C}-^{123}\text{Te}} = 203$ Hz, C–Te) ppm; ^{14}N NMR (CDCl_3) δ –13 (N(NO₂)₂), –56 (br, N(NO₂)₂) ppm; ^{15}N NMR (CDCl_3) δ –12.9 (N(NO₂)₂) ppm; $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 788 ($^1J_{\text{Te}-^{13}\text{C}} = 245$ Hz, $^1\Delta^{125}\text{Te}(^{12/13}\text{C}) = 80.3$ ppb (10.1 Hz)) ppm.

FAB⁺ MS *m/z* (rel. Int.) 359 (100) [M⁺], 282 (8) [M⁺–Ph], 205 (4) [M⁺–2Ph].

C₁₇H₁₅N₃O₄Te (464.92): ber. C 46.5, H 3.3, N 9.0; gef. C 46.6, H 3.2, N 8.8.

14.6.3.2. Triphenylselenoniumdinitramid [Ph₃Se][N(NO₂)₂] (**59**)

Raman $\tilde{\nu} = 3146$ (12), 3070 (76), 1574 (41), 1421 (11), 1331 (35), 1162 (16), 1071 (18), 1024 (53), 1002 (100), 825 (20), 672 (39), 611 (19), 471 (13), 338 (14), 316 (28), 247 (49), 217 (21) cm^{-1} ; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3435$ br, 3092 s, 3058 s, 2999 m, 1667 w, 1572 m,

1499 vs, 1421 vs, 1320 s, 1281 m, 1196 vs, 1170 vs, 1069 m, 1009 vs, 991 vs, 918 s, 842 w, 822 m, 738 vs, 683 vs, 610 m, 478 m, 470 s, 457 m cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.60–7.40 (m) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 133.3 (*p*-C), 131.2 ($^3J_{\text{C}-^{77}\text{Se}} = 6$ Hz, *m*-C), 130.4 ($^2J_{\text{C}-^{77}\text{Se}} = 16$ Hz, *o*-C), 125.5 ($^1J_{\text{C}-^{77}\text{Se}} = 83$ Hz, C–Se) ppm; ^{14}N NMR (CDCl_3) δ –12 ($\text{N}(\text{NO}_2)_2$), –56 (br, $\text{N}(\text{NO}_2)_2$) ppm; $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 498 ($^1J_{\text{Se}-^{13}\text{C}} = 83$ Hz, $^1\Delta^{77}\text{Se}(^{12/13}\text{C}) = 72.5$ ppb (5.5 Hz)) ppm.

FAB⁺ MS *m/z* (rel. Int.) 311 (47) [M^+], 234 (11) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$], 154 (100) [$\text{M}^+ - 2\text{Ph}$].

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{Se}$ (416.28): ber. C 51.9, H 3.6, N 10.1; gef. C 51.8, H 3.6, N 10.0.

14.6.3.3. Triphenylsulfoniumdinitramid [Ph_3S][$\text{N}(\text{NO}_2)_2$] (60)

Raman $\tilde{\nu} = 3155$ (8), 3067 (81), 1579 (69), 1508 (5), 1448 (6), 1328 (19), 1292 (6), 1185 (12), 1166 (12), 1078 (40), 1067 (22), 1025 (63), 1002 (100), 949 (6), 827 (12), 704 (10), 688 (21), 612 (20), 471 (7), 428 (5), 256 (35), 223 (15) cm^{-1} ; IR (pur) $\tilde{\nu} = 3059$ br, 1750 w, 1701 w, 1674 w, 1579 m, 1504 vs, 1474 vs, 1444 vs, 1425 s, 1346 s, 1291 w, 1174 vs, 1156 vs, 1064 m, 993 s, 923 m, 830 m, 743 vs, 702 w, 679 vs, 478 m, 470 s, 457 m cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3) δ 7.69–7.58 (m) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 134.6 (*p*-C), 131.5 (*m*-C), 130.8 (*o*-C), 123.8 (C–S) ppm; ^{14}N NMR (CDCl_3) δ –11 ($\text{N}(\text{NO}_2)_2$), –58 (br, $\text{N}(\text{NO}_2)_2$) ppm.

14.6.4. Versuchte Darstellung von Trimethyloxoniumdinitramid

[Me_3O][$\text{N}(\text{NO}_2)_2$]

In eine Lösung von [Me_3O][BF_4] (0.7 mmol) in Dichlormethan (3 mL) wird bei 0 °C [$\text{Ag}(\text{NCCH}_3)$][$\text{N}(\text{NO}_2)_2$] oder [$\text{Ag}(\text{py})_2$][$\text{N}(\text{NO}_2)_2$] (0.7 mmol) gegeben und die Lösung für 50 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nach dieser Zeit entsteht ein farbloser Niederschlag der unlöslich in den gängigen organischen Lösungsmitteln ist. NMR-Experimente der farblosen überstehenden Lösung konnten keinen Hinweis auf die Bildung eines Oxoniumdinitramids erbringen.

14.6.5. Allgemeine Darstellung der Triorganosulfoniumazide [R_3S] N_3 (R = Me, Ph)

Zu einer Lösung von Trimethyl/Triphenylsulfoniumiodid/bromid (1.0 mmol) in Dichlormethan bzw. Wasser (10 mL) wird bei 0 °C AgN_3 (1.0 mmol) gegeben und die Lösung für

30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird der Niederschlag (AgI/AgBr) abfiltriert. Ein Einengen der Lösungen im Feinvakuum liefert die leicht gelblichen bzw. rötlichen Feststoffe **61** und **62**.

14.6.5.1. Trimethylsulfoniumazid [Me₃S]N₃ (**61**)

Raman $\tilde{\nu} = 3010$ (43), 2924 (100), 2034 (5, $\nu_{as}N_3$), 1439 (29), 1322 (98, ν_sN_3), 1245 (17), 731 (71), 658 (96), 319 (16), 295 (23), 197 (12) cm⁻¹; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3298$ m, 3223 w, 3007 vs, 2920 m, 2054 vs/2023 vs/1986 vs ($\nu_{as}N_3$), 1656 br, 1447 s, 1433 s, 1419 s, 1339 m, 1320 w, 1307 m, 1179 w, 1064 s, 1039 vs, 941 vs, 894 w, 731 w, 655 m, 540 s cm⁻¹.

¹H NMR (D₂O) δ 2.96 ppm; ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃) δ 26.9 ppm; ¹⁴N NMR (D₂O) δ -133 (N _{β}), -282 (N _{α/γ}) ppm.

FAB⁺ MS m/z (rel. Int.) 79 (100) [M⁺], 232 (24) [M⁺ + NBA], 385 (6) [M⁺ + 2 NBA].

14.6.5.2. Triphenylsulfoniumazid [Ph₃S]N₃ (**62**)

Raman $\tilde{\nu} = 3150$ (11), 3059 (80), 1578 (59), 1321 (36, ν_sN_3), 1183 (17), 1078 (40), 1024 (47), 1000 (100), 734 (15), 704 (18), 688 (27), 612 (28), 440 (23), 256 (42), 229 (28) cm⁻¹; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3434$ br, 3050 w, 2036 vs/2012 vs/1993 vs ($\nu_{as}N_3$), 1634 w, 1473 s, 1443 s, 1404 w, 1384 w, 1316 w, 1159 w, 1100 w, 1064 s, 1021 w, 995 s, 931 w, 851 w, 752 vs, 701 w, 684 vs, 649 m, 642 w, 628 w, 611 w, 501 s, 496 s cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃) δ 7.69–7.59 (m) ppm; ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃) δ 134.2, 131.2, 130.7, 124.6 ppm; ¹⁴N NMR (CDCl₃) δ -130 (N _{β}), -277 (N _{α/γ}) ppm.

FAB⁺ MS m/z (rel. Int.) 264 (100) [M⁺], 187 (7) [Ph₂S⁺].

14.6.6. Versuchte Darstellung von Trimethyloxoniumazid [Me₃O]N₃

In eine Lösung von [Me₃O][BF₄] (0.6 mmol) in Dichlormethan (3 mL) wird bei 0 °C AgN₃ (0.6 mmol) gegeben und die Lösung für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nach weiterem Rühren bei Raumtemperatur für eine Stunde, wird aus der überstehenden klaren Lösung eine Probe für NMR-Experimente entnommen. Darin konnte kein Hinweis auf die Bildung eines Oxoniumazids gefunden werden, stattdessen war als Hauptprodukt HN₃ nachweisbar.

14.7. Kovalente Tellur(IV)dinitramide

14.7.1. Trimethylsilyldinitramid $\text{Me}_3\text{SiN}(\text{NO}_2)_2$ (**65**)

Zu einer Lösung von frisch destilliertem Me_3SiCl (2.1 mmol) in Dichlormethan (5 mL) wird bei 0°C AgDN (**54**) (2.1 mmol) zugegeben und diese Lösung für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Eine NMR-Probe aus dieser leicht gelblichen Lösung belegt die Entstehung eines Dinitramids, ein Einengen dieser Lösung führt zur Bildung von nitrosen Gasen und damit zur Zersetzung. Der zurückbleibende bräunliche Rückstand konnte nicht weiter identifiziert werden.

^1H NMR (CDCl_3) δ 0.26 ($^2J_{\text{H}-^{29}\text{Si}} = 6.9$ Hz) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ -0.9 ($^1J_{\text{C}-^{29}\text{Si}} = 58.5$ Hz) ppm; ^{14}N NMR (CDCl_3) δ -24 ($\text{N}(\text{NO}_2)_2$), -101 (br, $\text{N}(\text{NO}_2)_2$) ppm; $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 6.8 ppm.

14.7.2. Allgemeine Darstellung der Diorganotellur(IV)bis(dinitramide)



Methode I: In eine Lösung aus R_2TeCl_2 (0.78 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wird bei 0°C langsam AgDN (1.56 mmol) zugegeben und die Lösung für zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird der farblose Niederschlag (AgCl) von der Lösung abgetrennt und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Man erhält die Diorganotellur(IV)bis(dinitramide) $\text{R}_2\text{Te}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$ als gelbliche Öle die sich, belegt durch ^{125}Te -NMR-Spektren, im Zeitraum innerhalb von wenigen Stunden (**66**) bis hin zu einigen Wochen (**67** und **68**) zersetzen.

Methode II: In eine Lösung aus R_2TeF_2 (0.65 mmol) in Dichlormethan (5 mL) wird bei 0°C eine Lösung von *in situ* hergestelltem **65** (1.30 mmol) in Dichlormethan (5 mL) zugegeben. NMR-Messungen aus dieser Lösung, sowie nach Aufarbeitung, ergeben die gleichen Resonanzen wie nach *Methode I*.

14.7.2.1. Dimethyltellur(IV)bis(dinitramid) $\text{Me}_2\text{Te}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]_2$ (**66**)

^1H NMR (CDCl_3) δ 1.73 ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 18.6 ppm; ^{14}N NMR (CDCl_3) δ -20 ($\text{N}(\text{NO}_2)_2$), -104 (br, $\text{N}(\text{NO}_2)_2$) ppm; $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 1295 ppm.

14.7.2.2. Diphenyltellur(IV)bis(dinitramid) Ph₂Te[N(NO₂)₂]₂ (67)

Raman $\tilde{\nu} = 3002$ (45), 1598 (56), 1582 (42), 1510 (48), 1420 (32), 1395 (40), 1300 (81), 1284 (70), 1253 (65), 1199 (55), 1004 (100), 825 (45), 678 (49), 615 (65), 558 (70), 471 (55), 456 (25), 411 (48), 341 (56), 297 (50), 228 (51), 170 (59) cm⁻¹; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3416$ br, 3053 m, 2946 m, 1631 m, 1604 m, 1585 m, 1528 vs, 1501 w, 1474 s, 1462 m, 1381 s, 1332 m, 1291 w, 1258 m, 1144 vs, 1006 s, 853 m, 820 w, 742 s, 688 m, 678 m, 614 s, 535 m cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃) δ 7.90/7.58 (m, Ar-H) ppm; ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃) δ 132.5 (*o*-C), 131.1 (*p*-C), 130.6 (*m*-C), 126.4 (C-Te, ¹J_{C-¹²⁵Te} = 265.1 Hz) ppm; ¹⁴N NMR (CDCl₃) δ -18 (N(NO₂)₂), -105 (br, N(NO₂)₂) ppm; ¹²⁵Te{¹H} NMR (CDCl₃) δ 1286 ppm.

14.7.2.3. Bis(2,4,6-trimethylphenyl)tellur(IV)bis(dinitramid) Mes₂Te[N(NO₂)₂]₂ (68)

Raman $\tilde{\nu} = 3111$ (86), 3022 (58), 2924 (86), 1635 (47), 1596 (62), 1553 (48), 1458 (50), 1383 (53), 1318 (72), 1295 (70), 1198 (56), 1012 (100), 825 (55), 688 (45), 609 (49), 554 (69), 474 (56), 412 (52), 347 (50), 296 (52), 228 (57), 176 (54) cm⁻¹; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3426$ br, 3073 m, 2956 m, 1636 m, 1595 m, 1530 vs, 1484 s, 1451 s, 1384 s, 1342 w, 1292 w, 1184 vs, 1008 s, 853 w, 821 w, 751 s, 698 m, 680 s, 608 m, 539 m cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃) δ 7.12/6.89 (m, *m*-CH, 4H), 2.91/2.53 (s, *o*-CCH₃, 12H), 2.30 (s, *p*-CCH₃, 6H) ppm; ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃) δ 145.8/142.8 (*o*-C), 139.8 (*p*-C), 131.7/130.4 (*m*-C), 125.2 (C-Te), 24.6/24.1 (*o*-CH₃), 20.8 (*p*-CH₃) ppm; ¹⁴N NMR (CDCl₃) δ -16 (N(NO₂)₂), -101 (br, N(NO₂)₂) ppm; ¹²⁵Te{¹H} NMR (CDCl₃) δ 1334 ppm.

14.8. Silber-Stickstoff-Verbindungen

14.8.1. Triphenylsulfoniumdiazidoargentat [Ph₃S][Ag(N₃)₂] (69)

In eine Lösung aus [Ph₃S]Br (0.29 mmol) in CH₃CN (4 mL) wird bei Raumtemperatur AgN₃ (0.58 mmol) gegeben. Die Lösung verfärbt sich augenblicklich von farblos nach rotbraun und ein Niederschlag (AgBr) entsteht. Nachdem die Lösung für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird der Niederschlag abfiltriert und alle flüchtigen Verbindungen im Feinvakuum entfernt. Der zurückbleibende hellrote Feststoff besteht

hauptsächlich aus $[\text{Ph}_3\text{S}]\text{N}_3$ (**62**) und **69** als Nebenprodukt in einer ungefähren Ausbeute von 10–30 %.

14.8.2. Tetraphenylphosphoniumdiazidoargentat $[\text{Ph}_4\text{P}][\text{Ag}(\text{N}_3)_2]$ (**70**)

In eine Lösung aus $[\text{Ph}_4\text{P}]\text{N}_3$ (0.52 mmol) in CH_3CN (8 mL) wird bei Raumtemperatur AgN_3 (0.52 mmol) gegeben. Nachdem die Lösung für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die farblose Lösung von einem hellgrauen Niederschlag abgetrennt. Alle flüchtigen Verbindungen werden im Feinvakuum entfernt und man erhält **70** als farblosen Feststoff (Ausbeute 30–40 %).

Raman (Fluoreszenz) $\tilde{\nu} = 3064$ (80), 1578(80), 1328 (48) ($\nu_s\text{N}_3$), 1181(29), 1162 (28), 1079 (53), 1027 (56), 1002 (100), 688 (30), 613 (23), 498 (15), 259 (43), 213 (28) cm^{-1} ; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3423$ br, 3079 w, 2036 vs/2012 vs/1993 vs ($\nu_{as}\text{N}_3$), 1633 s, 1473 s, 1443 vs, 1401 m, 1316 w, 1180 w, 1158 w, 1064 m, 1021 w, 996 m, 937 w, 850 w, 834 w, 755 vs, 684 vs, 500 s cm^{-1} .

^{14}N NMR (CDCl_3) $\delta -132$ (N_β , 1N), -258 ($\text{N}_{\alpha/\gamma}$, 2N) ppm; ^{109}Ag NMR (CDCl_3) $\delta 453$ ppm; ^{109}Ag NMR (CD_3CN) $\delta 479$ ppm.

14.8.3. Versuchte Darstellung von $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Ag}(\text{N}_3)_2]$ und $[\text{PNP}][\text{Ag}(\text{N}_3)_2]$

In eine Lösung aus $[\text{Me}_4\text{N}]\text{N}_3$ bzw. $[\text{PNP}]\text{N}_3$ (0.50 mmol) in CH_3CN (8 mL) wird bei Raumtemperatur AgN_3 (0.50 mmol) gegeben. Nachdem die Lösung für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die farblose Lösung von einem hellgrauen Niederschlag abgetrennt. Alle flüchtigen Verbindungen werden im Feinvakuum entfernt und man erhält einen farblosen Feststoff, in dem keine Hinweise auf die Bildung eines Diazidoargentat-Salzes gefunden werden konnten.

14.9. Organotellur(IV)fluoride und -azide

14.9.1. $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeF}_2$ (**72**)

In eine Lösung von $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$ (1.52 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird bei 0°C XeF_2 (1.60 mmol) gegeben. Nachdem die Lösung 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt wurde, wird eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließendes Entfernen aller flüchtigen Verbindungen im Feinvakuum liefert **72** als farblosen Feststoff.

14. Versuchsbeschreibungen

Aus einer Lösung von **72** in CHCl_3 , die bei 4°C in einem Glaskolben für drei Monate gelagert wurde, konnten farblose Kristalle erhalten werden. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse konnte die Verbindung $[(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeOH}]_2[\text{SiF}_6] \cdot 4\text{CHCl}_3$ (**77**) ermittelt werden. Die Anwesenheit des Siliciumatoms im Hexafluorosilikat-Anion resultiert dabei aus der langsamen Reaktion von **72** mit Glas.

Raman $\tilde{\nu} = 3050$ (55), 2980 (27), 2935 (38), 2830 (41), 2783 (24), 1586 (38), 1569 (24), 1442 (26), 1366 (15), 1307 (13), 1252 (14), 1207 (16), 1163 (19), 1056 (46), 1030 (46), 979 (12), 850 (20), 834 (18), 654 (72), 472 (100, νTeF), 358 (72), 238 (49), 201 (51), 135 (38) cm^{-1} ; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3058$ m, 2977 m, 2937 s, 2856 s, 2827 vs, 2782 s, 2238 w, 2098 w, 1968 w, 1929 w, 1856 w, 1817 w, 1698 w, 1624 m, 1585 m, 1567 m, 1524 m, 1457 s, 1439 s, 1405 m, 1384 w, 1364 s, 1303 s, 1269 m, 1249 s, 1204 m, 1177 m, 1152 m, 1119 m, 1095 m, 1045 m, 1030 vs, 976 s, 952 w, 882 w, 847 vs, 828 s, 761 vs, 751 vs, 714 m, 653 w, 613 m, 573 w, 503 w, 464 m, 436 vs, 350 s, 290 s cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.44–7.14 (Ar-H), 3.80 (CH_2), 2.30 (CH_3) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 145.5/142.4/135.0/129.6/128.1/127.3 (Ar-C), 62.3 (CH_2), 43.4 (CH_3) ppm; ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -127.3 ($^1J_{\text{F}-^{125}\text{Te}} = 969$ Hz) ppm; $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 1285 (t, $^1J_{\text{Te}-^{19}\text{F}} = 969$ Hz) ppm.

DEI MS m/z (rel. Int.) 433 (1) [M^+], 417 (8) [$\text{M}^+ - \text{F}$], 396 (25) [$\text{M}^+ - \text{HF}_2^-$], 134 (100) [$\text{M}^+ - 2\text{F} - \text{Te}$].

14.9.2. $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}(\text{N}_3)_2$ (**73**)

In eine Lösung von **72** (0.23 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wird bei 0°C Me_3SiN_3 (0.61 mmol) gegeben und für 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, werden alle flüchtigen Verbindungen im Feinvakuum entfernt. Verbindung **73** wurde als leicht gelblicher Feststoff erhalten. Nach ungefähr einem halben Jahr Lagerung in Lösung in einem nicht ganz geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur wurde $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ (**76**) als Hydrolyseprodukt erhalten und konnte mittels Röntgenstrukturanalyse eindeutig identifiziert werden.

Raman $\tilde{\nu} = 3059$ (34), 2926 (15), 2826 (19), 2055 (29, $\nu_{as}\text{N}_3$), 1587 (16), 1440 (13), 1363 (11), 1316 (14), 1162 (14), 1056 (16), 1025 (16), 832 (12), 650 (27), 468 (28), 361 (55), 331 (100, νTeN), 234 (24), 175 (31), 144 (24) cm^{-1} ; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 2834$ m, 2788 w, 2036

vs, 1629 s, 1517 w, 1458 s, 1363 w, 1301 m, 1248 s, 1186 m, 1115 w, 1096 w, 1027 m, 975 m, 873 w, 841 s, 757 s, 587 m, 435 m cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.42–7.29 (Ar-H), 3.88 (CH_2), 2.39 (CH_3) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 143.3/136.7/136.2/130.7/129.2/128.4 (Ar-C), 63.0 (CH_2), 43.6 (CH_3) ppm; ^{14}N NMR (CDCl_3) δ -134 (N_β), -207 (N_γ), -296 (br, N_α) ppm; $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 1092 ppm.

DEI MS m/z (rel. Int.) 439 (2) [$\text{M}^+ - \text{N}_3$], 398 (47) [$\text{M}^+ - 2\text{N}_3$], 134 (100) [$\text{M}^+ - 2\text{N}_3 - \text{Te}$].

Zersetzungsprodukt (2-Me₂NCH₂C₆H₄)₂TeO (**76**): $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 1160 ppm.

14.9.3. 2-Me₂NCH₂C₆H₄TeF₃ (**74**)

Methode I: In eine Lösung von 2-Me₂NCH₂C₆H₄TeI (0.95 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) wird XeF₂ (0.38 mmol) bei 0°C gegeben. Die Lösung färbt sich augenblicklich rot was auf die Bildung von elementarem Iod zurückzuführen ist. Weitere Versuche **74** aufzureinigen waren nicht erfolgreich.

Methode II (verbesserte Synthese): In eine Lösung von (2-Me₂NCH₂C₆H₄Te)₂ (0.95 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) wird langsam XeF₂ (2.95 mmol) bei 0°C gegeben. Nachdem 30 Minuten bei 0°C und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, erhält man eine farblose Lösung. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und man erhält **74** in praktisch quantitativer Ausbeute.

Raman $\tilde{\nu} = 3074$ (54), 3022 (30), 3001 (35), 2971 (30), 2947 (58), 1589 (28), 1469 (29), 1359 (14), 1252 (24), 1208 (21), 1162 (19), 1036 (31), 839 (21), 665 (35), 508 (100, νTeF), 486 (49), 363 (60), 298 (26), 193 (43), 136 (21) cm^{-1} ; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3073$ m, 3019 w, 2999 m, 2969 w, 2945 m, 2917 s, 2810 w, 2031 w, 1674 m, 1571 w, 1523 m, 1461 vs, 1440 vs, 1384 w, 1359 m, 1298 s, 1283 m, 1251 s, 1206 s, 1175 w, 1148 m, 1121 m, 1096 m, 1031 s, 1002 vs, 979 s, 965 m, 912 m, 838 vs, 789 vs, 762 s, 733 s, 656 m, 614 m, 585 m, 524 s, 455 vs, 360 s cm^{-1} .

^1H NMR (CDCl_3) δ 8.05–7.25 (Ar-H), 4.08 (CH_2), 2.62 (CH_3) ppm; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 150.8/137.8/131.2/129.4/129.2/126.8 (Ar-C), 62.1 (CH_2), 43.9 (CH_3) ppm; ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -71.4 (d, F_{ax} , $^2J_{\text{F}_{\text{ax}}-\text{F}_{\text{äq}}} = 91$ Hz, $^1J_{\text{F}_{\text{ax}}-^{125}\text{Te}} = 410$ Hz, 2F), -98.7

14. Versuchsbeschreibungen

(t, F_{aq} , ${}^2J_{F_{\text{aq}}-F_{\text{ax}}} = 91$ Hz, ${}^1J_{F_{\text{aq}}-{}^{125}\text{Te}} = 1280$ Hz, 1F) ppm; ${}^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 1496 (dt, ${}^1J_{\text{Te}-F_{\text{aq}}} = 1280$ Hz, ${}^1J_{\text{Te}-F_{\text{ax}}} = 410$ Hz) ppm.

DEI MS m/z (rel. Int.) 319 (40) [M^+], 299 (31) [$\text{M}^+ - \text{HF}$], 236 (25) [$\text{M}^+ - 3\text{F}$], 134 (100) [$\text{M}^+ - 3\text{F} - \text{Te}$].

14.9.4. 2-Me₂NCH₂C₆H₄Te(N₃)₃ (75)

In eine Lösung von **74** (0.47 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wird bei 0 °C Me_3SiN_3 (1.52 mmol) gegeben und 30 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Nachdem die Lösung eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, werden alle flüchtigen Verbindungen im Feinvakuum entfernt. Der zurückbleibende gelbe Feststoff zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur.

Raman $\tilde{\nu} = 3057$ (15), 2975 (13), 2943 (23), 2845 (7), 2801 (5), 2077 (32)/2027 (20) ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3$), 1586 (11), 1444 (9), 1363 (5), 1305 (11), 1253 (12), 1207 (7), 1179 (8), 1046 (10), 1026 (11), 831 (7), 641 (22), 454 (29), 401 (20), 365 (100, νTeN), 323 (76), 255 (23), 187 (32) cm^{-1} ; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 3286$ m, 3081 w, 3054 w, 2957 w, 2924 m, 2541 w, 2349 w, 2297 w, 2070 s, 2053 s, 2041 vs, 2002 vs, 1726 m, 1652 w, 1456 s, 1405 m, 1358 w, 1305 s, 1248 vs, 1205 m, 1172 w, 1160 w, 1119 w, 1093 w, 1072 w, 1026 m, 1004 m, 971 m, 954 w, 880 w, 835 s, 776 m, 765 s, 672 m, 646 s, 612 m cm^{-1} .

${}^1\text{H}$ NMR (CDCl_3) δ 8.05–7.37 (Ar-H), 4.11 (CH_2), 2.67 (CH_3) ppm; ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 138.0/134.9/132.3/131.3/129.8/128.4 (Ar-C), 62.6 (CH_2), 44.7 (CH_3) ppm; ${}^{14}\text{N}$ NMR (CDCl_3) δ -139 (N_β), -197 (N_γ), -288 (br, N_α) ppm; ${}^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 1280 ppm.

DEI MS m/z (rel. Int.) 349 (1) [$\text{M}^+ - \text{N}_3$], 306 (7) [$\text{M}^+ - 2\text{N}_3$], 264 (40) [$\text{M}^+ - 3\text{N}_3$], 134 (100) [$\text{M}^+ - 3\text{N}_3 - \text{Te}$].

14.9.5. Reaktion von **72** bzw. (2-Me₂NCH₂C₆H₄)₂Te mit Überschuss XeF₂

Methode I: In eine Lösung von **72** (0.92 mmol) in CH_2Cl_2 (7 mL) in einem PFA-Gefäß wird XeF₂ (1.06 mmol) bei 0 °C gegeben und die Lösung für eine Stunde gerührt. Nachdem eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, werden alle flüchtigen Verbindungen im Feinvakuum entfernt. Im ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ist die Anwesenheit einer Tellur(VI) Spezies, [(2-Me₂N(H)CH₂C₆H₄)₂TeOF₃]₂[SiF₆] (**78**), welche mit Hilfe der

Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden konnte, neben einigen anderen fluorhaltigen Verbindungen sichtbar. Eine Isolierung von **78** aus dieser Mischung war nicht möglich.

Methode II: In eine Lösung aus $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Te}$ (0.51 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) in einem PFA-Gefäß wird bei 0°C XeF_2 (1.31 mmol) gegeben und die Lösung 30 Minuten gerührt. Nachdem die Lösung eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde, wird die überstehende Lösung vom Niederschlag abgetrennt und im Feinvakuum eingengt. Das gelbe, zähe Hauptprodukt **78**, welches von höherer Reinheit ist als in *Methode I*, kann durch mehrmaliges, mehrstündiges Waschen mit CCl_4 aufkonzentriert werden. Jedoch waren weitere Versuche das Produkt zu Reinigen nicht erfolgreich.

Hauptprodukt 78: ^{19}F NMR (CDCl_3) δ -18.7 (t, 1F, $^2J_{\text{F}-\text{F}'} = 66.2$ Hz, $^1J_{\text{F}-^{125}\text{Te}} = 2950$ Hz), -45.2 (d, 2F', $^2J_{\text{F}'-\text{F}} = 66.2$ Hz, $^1J_{\text{F}'-^{125}\text{Te}} = 2520$ Hz, $^1J_{\text{F}'-^{123}\text{Te}} = 2100$ Hz) ppm; $^{125}\text{Te}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3) δ 843 (dt, $^1J_{\text{Te}-\text{F}} = 2950$ Hz, $^1J_{\text{Te}-\text{F}'} = 2520$ Hz) ppm.

Anhang

A. Kristallstrukturanalysen

Zur Röntgenstrukturanalyse stand im Arbeitskreis Klapötke ein OXFORD Xcalibur 3 Diffraktometer mit Flächendetektor und Tieftemperatureinheit zur Verfügung, wobei Mo-K α Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) verwendet wurde. Luftempfindliche Kristalle wurden bei tiefer Temperatur mit perfluoriertem Öl ummantelt und auf einer Glaskapillare montiert. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS³³³ bzw. SIR97³³⁴) und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate im Vollmatrixverfahren auf F^2 -Werten verfeinert (SHELXL).³³³ Die Abbildungen erfolgten, sofern nicht anders angegeben, mit Schwingungsellipsoiden von 50 % Wahrscheinlichkeit.

Auf die Angabe von vollständigen Atomkoordinaten und Auslenkungsparametern wurde an dieser Stelle verzichtet. Diese können entweder auf Anfrage kostenfrei vom Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: fileserv@ccdc.cam.ac.uk) unter Angabe der Hinterlegungsnummer (siehe folgende Tabellen) oder vom Autor angefordert werden. Die Daten für **8** und **54** wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland; Fax: (+49)7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de) hinterlegt und können dort angefordert werden.

Tabelle A.1.: Kristallstrukturdaten für $\text{Se}(\text{CN})_2$, $[\text{PNP}][\text{SeOF}_3]$ und $\text{Se}(\text{dte})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$.

	$\text{Se}(\text{CN})_2$ (8)	$[\text{PNP}][\text{SeOF}_3]$ (6)	$\text{Se}(\text{dte})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$
Summenformel	$\text{C}_2\text{N}_2\text{Se}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{F}_3\text{NOP}_2\text{Se}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_4\text{Se}$
Molmasse [Da]	130.99	690.53	453.63
Temperatur [K]	200	100	100
Kristallgröße [mm]	$0.13 \times 0.11 \times 0.04$	$0.42 \times 0.28 \times 0.27$	$0.32 \times 0.17 \times 0.09$
Farbe, Habitus	farbloses Plättchen	farbloser Block	gelbes Plättchen
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	8.632(5)	11.7382(11)	8.2071(2)
<i>b</i> [Å]	6.847(5)	11.8451(10)	12.0351(3)
<i>c</i> [Å]	12.8151(7)	14.1545(14)	20.7122(7)
α [°]	90	66.790(9)	90
β [°]	90	70.321(9)	99.053(3)
γ [°]	90	71.023(8)	90
<i>V</i> [Å ³]	757.4(7)	1660.5(8)	2020.33(10)
<i>Z</i>	8	2	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	2.297	1.381	1.491
μ [mm ⁻¹]	9.688	1.273	2.272
<i>F</i> (000)	480	704	936
θ -Bereich [°]	1.0–26.0	1.0–30.0	3.8–26.0
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 8$ $-8 \leq k \leq 7$ $-15 \leq l \leq 15$	$-16 \leq h \leq 16$ $-16 \leq k \leq 16$ $-19 \leq l \leq 19$	$-10 \leq h \leq 10$ $-13 \leq k \leq 14$ $-25 \leq l \leq 25$
gesammelte Reflexe	2804	11647	6527
davon unabhängig	743 ($R_{\text{int}} = 0.0459$)	9652 ($R_{\text{int}} = 0.0187$)	1964 ($R_{\text{int}} = 0.0351$)
davon beobachtet	421	5273	1535
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2σ)	0.0334, 0.0807	0.0429, 0.0855	0.0235, 0.0524
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle)	0.0699, 0.0949	0.0527, 0.0963	0.0333, 0.0555
Max./min. Transm.	0.680/0.270	0.710/0.612	0.810/0.648
Daten/Restr./Param.	743/0/46	6505/0/397	1964/0/105
GOOF F^2	0.93	1.12	1.03
Restdichten [e/Å ³]	1.34/−0.80	1.34/−1.69	0.51/−0.33
CCDC	419293	641947	693520

Tabelle A.2.: Kristallstrukturdaten für Mes_2SeF_2 , $Mes_2SeO \cdot HF$ und $[Mes_2SeOH]_2[SiF_6] \cdot 2CH_2Cl_2$.

	Mes_2SeF_2 (14)	$Mes_2SeO \cdot HF$ (18)	$[Mes_2SeOH]_2[SiF_6] \cdot 2CH_2Cl_2$ (19)
Summenformel	$C_{36}H_{44}F_4Se_2$	$C_{18}H_{23}FOSe$	$C_{19}H_{25}Cl_2F_3OSi_{0.5}$
Molmasse [Da]	710.64	353.33	490.30
Temperatur [K]	100	100	200
Kristallgröße [mm]	$0.32 \times 0.24 \times 0.16$	$0.27 \times 0.15 \times 0.07$	$0.57 \times 0.48 \times 0.28$
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$Pbcn$	$P2_1/n$
a [Å]	28.800(6)	24.185(5)	11.345(16)
b [Å]	15.571(3)	7.722(5)	14.013(2)
c [Å]	14.146(3)	17.391(5)	13.655(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	97.228(2)	90	98.4973(14)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	6293.2(3)	3248(2)	2147.04(8)
Z	8	8	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.5	1.445	1.517
μ [mm ⁻¹]	2.398	2.319	2.057
$F(000)$	2912	1456	996
θ -Bereich [°]	3.8–26.0	3.8–26.0	3.9–26.0
Indexbereich	$-35 \leq h \leq 35$ $-19 \leq k \leq 19$ $-17 \leq l \leq 17$	$-29 \leq h \leq 27$ $-9 \leq k \leq 7$ $-21 \leq l \leq 20$	$-13 \leq h \leq 13$ $-17 \leq k \leq 17$ $-16 \leq l \leq 16$
gesammelte Reflexe	31196	11117	22731
davon unabhängig	6168 ($R_{int} = 0.0459$)	3186 ($R_{int} = 0.0675$)	4186 ($R_{int} = 0.0237$)
davon beobachtet	4305	1546	3381
$R1, wR2$ (2σ)	0.0384, 0.1003	0.0444, 0.0985	0.0403, 0.1088
$R1, wR2$ (alle)	0.0637, 0.1188	0.1011, 0.1134	0.0543, 0.1215
Max./min. Transm.	0.680/0.446	0.850/0.627	0.560/0.394
Daten/Restr./Param.	6186/0/379	3186/1/194	4186/1/246
GOOF F^2	1.11	0.92	1.06
Restdichten [e/Å ³]	0.77/−0.65	0.91/−0.49	1.46/−1.12
CCDC	693521	693523	693522

Tabelle A.3.: Kristallstrukturdaten für $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SeO}\cdot\text{HF}$, *biphenSe* und *biphenSeO}\cdot\text{HF}.*

	$(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{SeO}\cdot$ 2 HF (20)	<i>biphenSe</i> (45)	<i>biphenSeO}\cdot\text{HF}</i> (51)
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{FN}_2\text{OSe}$	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Se}$	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{FOSe}$
Molmasse [Da]	383.36	231.15	267.16
Temperatur [K]	100	100	100
Kristallgröße [mm]	$0.25 \times 0.22 \times 0.13$	$0.39 \times 0.09 \times 0.08$	$0.07 \times 0.06 \times 0.05$
Farbe, Habitus	farbloser Block	farblose Nadel	farbloser Block
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a [Å]	19.390(5)	4.61223(11)	4.9914(9)
b [Å]	16.059(5)	15.3295(4)	12.371(3)
c [Å]	12.961(5)	12.3973(3)	16.2633(15)
α [°]	90	90	90
β [°]	118.703(5)	92.784(2)	92.716(13)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	3540(2)	875.49(4)	1003.1(3)
Z	8	4	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.4387	1.754	1.769
μ [mm ⁻¹]	2.137	4.228	3.724
$F(000)$	1584	456	528
θ -Bereich [°]	3.8–26.0	4.2–26.0	4.1–26.0
Indexbereich	$-23 \leq h \leq 13$ $-19 \leq k \leq 18$ $-15 \leq l \leq 15$	$-5 \leq h \leq 5$ $-18 \leq k \leq 18$ $-15 \leq l \leq 15$	$-6 \leq h \leq 5$ $-15 \leq k \leq 11$ $-20 \leq l \leq 20$
gesammelte Reflexe	9106	6521	5873
davon unabhängig	3470 ($R_{\text{int}} = 0.0552$)	1721 ($R_{\text{int}} = 0.0289$)	1963 ($R_{\text{int}} = 0.1061$)
davon beobachtet	1989	1393	1253
$R1, wR2$ (2σ)	0.0438, 0.1173	0.0215, 0.0469	0.0502, 0.1062
$R1, wR2$ (alle)	0.0760, 0.1224	0.0327, 0.0510	0.0781, 0.1207
Max./min. Transm.	0.760/0.590	0.710/0.310	0.831/0.769
Daten/Restr./Param.	3470/1/212	1721/0/118	1963/1/140
GOOF F^2	0.99	1.06	0.95
Restdichten [e/Å ³]	0.83/−1.48	0.47/−0.42	1.01/−0.99
CCDC	693524	693675	693673

Tabelle A.4.: Kristallstrukturdaten für *biphenSeCl₂*, *biphenSeBr₂* und *biphenSe · I₂*.

	biphenSeCl ₂ (48)	biphenSeBr ₂ (49)	biphenSe · I ₂ (50)
Summenformel	C ₁₂ H ₈ Cl ₂ Se	C ₁₂ H ₈ Br ₂ Se	C ₁₂ H ₈ I ₂ Se
Molmasse [Da]	302.06	390.96	484.96
Temperatur [K]	100	100	200
Kristallgröße [mm]	0.11 × 0.11 × 0.05	0.18 × 0.16 × 0.09	0.19 × 0.13 × 0.13
Farbe, Habitus	gelbes Plättchen	oranger Block	farbloser Block
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pccn</i>	<i>P2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	18.032(5)	7.628(5)	5.0225(3)
<i>b</i> [Å]	18.911(5)	10.063(5)	10.9820(7)
<i>c</i> [Å]	7.608(5)	15.954(5)	12.1547(9)
α [°]	90	90	95.123(6)
β [°]	90	103.231(5)	101.619(6)
γ [°]	90	90	100.226(6)
<i>V</i> [Å ³]	2594(2)	1192.1(10)	640.79(8)
<i>Z</i>	8	4	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.547	2.178	2.514
μ [mm ⁻¹]	3.271	9.815	7.713
<i>F</i> (000)	1184	736	440
θ -Bereich [°]	0.9–26.0	1.0–26.0	1.0–28.8
Indexbereich	$-22 \leq h \leq 22$ $-23 \leq k \leq 23$ $-9 \leq l \leq 9$	$-9 \leq h \leq 8$ $-12 \leq k \leq 12$ $-19 \leq l \leq 19$	$-6 \leq h \leq 6$ $-13 \leq k \leq 13$ $-16 \leq l \leq 16$
gesammelte Reflexe	22677	12411	6249
davon unabhängig	2399 ($R_{int} = 0.0721$)	2349 ($R_{int} = 0.0250$)	3345 ($R_{int} = 0.0317$)
davon beobachtet	1197	1554	1713
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2σ)	0.0558, 0.1024	0.0203, 0.0456	0.0318, 0.0692
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle)	0.0790, 0.1126	0.0420, 0.0544	0.0594, 0.0739
Max./min. Transm.	0.850/0.709	0.410/0.189	0.370/0.247
Daten/Restr./Param.	2399/0/136	2349/0/137	3345/0/136
GOOF F^2	0.89	1.02	0.91
Restdichten [e/Å ³]	0.52/−0.53	0.50/−0.42	0.99/−0.88
CCDC	693672	693671	693674

Tabelle A.5.: Kristallstrukturdaten für $\text{biphenSe}_2 \cdot \text{I}_2$, $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ und $[\text{Ph}_3\text{Se}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$.

	$\text{biphenSe}_2 \cdot \text{I}_2$ (53)	$[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (58)	$[\text{Ph}_3\text{Se}][\text{N}(\text{NO}_2)_2]$ (59)
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{I}_4\text{Se}_4$	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{Te}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{Se}$
Molmasse [Da]	1127.81	464.93	416.29
Temperatur [K]	200	200	200
Kristallgröße [mm]	$0.25 \times 0.14 \times 0.07$	$0.29 \times 0.20 \times 0.09$	$0.21 \times 0.11 \times 0.02$
Farbe, Habitus	violettes Plättchen	hell-oranger Block	farbloses Plättchen
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [Å]	9.7271(5)	9.0860(7)	9.1178(4)
b [Å]	10.1422(5)	14.6781(12)	14.0576(5)
c [Å]	15.2257(9)	13.4522(11)	13.6553(5)
α [°]	97.059(4)	90	90
β [°]	103.495(5)	97.682(7)	95.361(4)
γ [°]	99.791(4)	90	90
V [Å ³]	1418.46(13)	1778.0(2)	1742.60(12)
Z	2	4	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	2.641	1.737	1.587
μ [mm ⁻¹]	9.538	1.702	2.184
$F(000)$	1016	912	840
θ -Bereich [°]	3.7–26.0	4.1–26.0	3.7–26.0
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-12 \leq k \leq 12$ $-18 \leq l \leq 18$	$-10 \leq h \leq 12$ $-17 \leq k \leq 20$ $-11 \leq l \leq 18$	$-11 \leq h \leq 11$ $-16 \leq k \leq 17$ $-16 \leq l \leq 7$
gesammelte Reflexe	15872	9144	8928
davon unabhängig	5552 ($R_{\text{int}} = 0.0385$)	3472 ($R_{\text{int}} = 0.0391$)	3422 ($R_{\text{int}} = 0.0749$)
davon beobachtet	3331	2745	1795
$R1, wR2$ (2σ)	0.0256, 0.0370	0.0350, 0.0660	0.0375, 0.0625
$R1, wR2$ (alle)	0.0547, 0.0417	0.0520, 0.0734	0.0847, 0.0724
Max./min. Transm.	0.513/0.214	0.862/0.714	0.957/0.755
Daten/Restr./Param.	5552/0/289	3472/0/235	3422/0/235
GOOF F^2	0.84	1.03	0.82
Restdichten [e/Å ³]	0.65/−0.64	1.29/−0.38	0.75/−0.35
CCDC	693670	682940	682939

Tabelle A.6.: Kristallstrukturdaten für $[Ph_3S][N_3]$, $Li[N(NO_2)_2] \cdot 2H_2O$ und $[C_5H_6N][N(NO_2)_2]$.

	$[Ph_3S][N_3]$ (62)	$Li[N(NO_2)_2] \cdot 2H_2O$ (63)	$[C_5H_6N][N(NO_2)_2]$ (64)
Summenformel	$C_{18}H_{15}N_3S$	$H_4LiN_3O_6$	$C_5H_6N_4O_4$
Molmasse [Da]	305.40	148.99	186.13
Temperatur [K]	150	200	200
Kristallgröße [mm]	$0.25 \times 0.25 \times 0.11$	$0.13 \times 0.10 \times 0.02$	$0.21 \times 0.10 \times 0.06$
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloses Plättchen	farblose Nadel
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$C2/c$	$P2_1/n$
a [Å]	11.9473(4)	12.574(5)	3.7009(2)
b [Å]	10.8360(5)	7.679(5)	14.4548(7)
c [Å]	12.9600(5)	6.321(5)	14.6214(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	95.613(4)	114.351(5)	94.281(6)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	1634.98(11)	556.0(6)	780.00(7)
Z	4	4	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.241	1.78	1.585
μ [mm ⁻¹]	0.197	0.186	0.138
$F(000)$	640	304	384
θ -Bereich [°]	3.8–26.0	4.2–26.5	1.0–26.0
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14$ $-10 \leq k \leq 13$ $-15 \leq l \leq 15$	$-12 \leq h \leq 15$ $-8 \leq k \leq 9$ $-7 \leq l \leq 6$	$-4 \leq h \leq 2$ $-17 \leq k \leq 17$ $-17 \leq l \leq 17$
gesammelte Reflexe	9209	1464	3991
davon unabhängig	3200 ($R_{int} = 0.0325$)	575 ($R_{int} = 0.0382$)	1537 ($R_{int} = 0.0472$)
davon beobachtet	2025	312	881
$R1, wR2$ (2σ)	0.0384, 0.0725	0.0329, 0.0656	0.0349, 0.0656
$R1, wR2$ (alle)	0.0570, 0.0849	0.0637, 0.0694	0.0975, 0.0771
Max./min. Transm.	0.980/0.955	0.999/0.977	0.995/0.982
Daten/Restr./Param.	3200/0/208	575/2/55	1537/0/118
GOOF F^2	1.05	1.00	0.98
Restdichten [$e/\text{Å}^3$]	0.54/−0.24	0.20/−0.23	0.12/−0.17
CCDC	693669	677079	677080

Tabelle A.7.: Kristallstrukturdaten für $[Ph_3S][Ag(N_3)_2]$, $[Ph_4P][Ag(N_3)_2]$ und $[Ag(NCCH_3)]_2[SiF_6]$.

	$[Ph_3S][Ag(N_3)_2]$ (69)	$[Ph_4P][Ag(N_3)_2]$ (70)	$[Ag(NCCH_3)]_2[SiF_6]$ (71)
Summenformel	$C_{18}H_{15}AgN_6S$	$C_{24}H_{20}AgN_6P$	$C_4H_6Ag_2F_6N_2Si$
Molmasse [Da]	455.29	531.30	439.94
Temperatur [K]	200	135	200
Kristallgröße [mm]	$0.15 \times 0.10 \times 0.09$	$0.31 \times 0.18 \times 0.06$	$0.19 \times 0.15 \times 0.08$
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloser Block	farbloser Block
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	Cc	$P2/n$	$P2_1/c$
a [Å]	16.3409(12)	16.4246(7)	8.8952(14)
b [Å]	10.5219(8)	7.3362(3)	5.6792(9)
c [Å]	10.6388(6)	19.1152(8)	10.1049(18)
α [°]	90	90	90
β [°]	94.213(6)	103.219(4)	91.378(14)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	1824.3(2)	2242.24(17)	510.33(15)
Z	4	4	2
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.658	1.574	2.863
μ [mm ⁻¹]	1.234	0.995	4.01
$F(000)$	912	1072	412
θ -Bereich [°]	3.8–26.0	3.8–26.0	1.0–26.0
Indexbereich	$-20 \leq h \leq 20$ $-12 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 13$	$-20 \leq h \leq 19$ $-8 \leq k \leq 9$ $-17 \leq l \leq 23$	$-7 \leq h \leq 7$ $-11 \leq k \leq 11$ $-13 \leq l \leq 13$
gesammelte Reflexe	8433	12464	4849
davon unabhängig	3522 ($R_{int} = 0.0447$)	4383 ($R_{int} = 0.0408$)	991 ($R_{int} = 0.099$)
davon beobachtet	2607	2682	919
$R1, wR2$ (2σ)	0.0370, 0.0686	0.0308, 0.0814	0.0450, 0.1119
$R1, wR2$ (alle)	0.0616, 0.0796	0.0517, 0.0885	0.0487, 0.1170
Max./min. Transm.	0.890/0.862	0.940/0.862	0.723/0.458
Daten/Restr./Param.	3522/0/235	4383/0/290	991/0/82
GOOF F^2	1.04	0.98	1.12
Restdichten [e/Å ³]	0.98/−0.54	0.42/−0.32	1.83/−1.23
CCDC	692513	692514	613560

Tabelle A.8.: Kristallstrukturdaten für 2-Me₂NCH₂C₆H₄TeF₃, [(2-Me₂N(H)CH₂C₆H₄)₂TeOF₃]₂-[SiF₆] und [(2-Me₂NCH₂C₆H₄)₂TeOH]₂[SiF₆].

	2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄ - TeF ₃ (74)	[(2-Me ₂ N(H)CH ₂ C ₆ H ₄) ₂ - TeOF ₃] ₂ [SiF ₆] · (CH ₂ Cl ₂) _{0.5} / (Me ₂ CO) _{0.48} (78)	[(2-Me ₂ NCH ₂ C ₆ H ₄) ₂ - TeOH] ₂ [SiF ₆] · 4 CHCl ₃ (77)
Summenformel	C ₉ H ₁₂ F ₃ NTe	C _{20.75} H _{31.75} Cl _{0.25} F ₆ N ₂ O ₂ Si _{0.5} Te	C ₄₀ H ₅₄ Cl ₁₂ F ₆ N ₄ O ₂ SiTe ₂
Molmasse [Da]	318.80	605.73	411.99
Temperatur [K]	200	100	100
Kristallgröße [mm]	0.16 × 0.13 × 0.04	0.26 × 0.21 × 0.12	0.21 × 0.19 × 0.10
Farbe, Habitus	farbloses Plättchen	farbloses Plättchen	farbloser Block
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> [Å]	7.4445(3)	11.6164(4)	9.2274(2)
<i>b</i> [Å]	11.4769(3)	11.7950(4)	10.1749(2)
<i>c</i> [Å]	12.2661(4)	17.6888(7)	11.5339(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	98.487(3)	109.952(3)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1048.02(11)	2397.1(2)	1017.90(4)
<i>Z</i>	4	4	2
ρ _{calc} [g cm ⁻³]	2.021	1.679	1.344
μ [mm ⁻¹]	2.842	1.361	1.465
<i>F</i> (000)	608	1214	412
θ-Bereich [°]	1.0–26.0	3.9–26.0	3.7–26.0
Indexbereich	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 12	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 10	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 12
gesammelte Reflexe	5476	11221	5227
davon unabhängig	2054 (<i>R</i> _{int} = 0.0414)	4690 (<i>R</i> _{int} = 0.065)	3675 (<i>R</i> _{int} = 0.025)
davon beobachtet	1748	2157	3205
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2σ)	0.0246, 0.0418	0.0408, 0.0625	0.0273, 0.0615
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle)	0.0329, 0.0433	0.1029, 0.0715	0.0316, 0.0625
Max./min. Transm.	0.89/0.802	0.850/0.727	0.851/0.754
Daten/Restr./Param.	2054/0/127	4690/0/284	3675/0/203
GOOF <i>F</i> ²	0.93	0.79	0.98
Restdichten [e/Å ³]	0.82/-0.47	1.38/-0.56	0.31/-0.58
CCDC	628929	630910	664218

Tabelle A.9.: Kristallstrukturdaten für $(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ und $[\text{Ph}_3\text{S}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

	$(2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}$ (76)	$[\text{Ph}_3\text{S}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OTe}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BrOS}$
Molmasse [Da]	411.99	361.30
Temperatur [K]	100	100
Kristallgröße [mm]	$0.21 \times 0.19 \times 0.10$	$0.29 \times 0.06 \times 0.03$
Farbe, Habitus	farbloser Block	farbloses Plättchen
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$	$P2_1/n$
a [Å]	9.2274(2)	11.8279(5)
b [Å]	10.1749(2)	10.5732(5)
c [Å]	11.5339(3)	13.1582(5)
α [°]	90	90
β [°]	109.952(3)	92.857(4)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	1017.90(4)	1643.50(12)
Z	4	4
ρ_{calc} [g cm ⁻³]	1.344	1.460
μ [mm ⁻¹]	1.465	2.624
$F(000)$	412	736
θ -Bereich [°]	3.7–26.0	3.9–26.0
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 11$ $-12 \leq k \leq 12$ $-14 \leq l \leq 12$	$-13 \leq h \leq 14$ $-12 \leq k \leq 13$ $-16 \leq l \leq 16$
gesammelte Reflexe	5227	9472
davon unabhängig	3675 ($R_{\text{int}} = 0.024$)	3206 ($R_{\text{int}} = 0.055$)
davon beobachtet	3205	2005
$R1, wR2$ (2σ)	0.0273, 0.0615	0.0338, 0.0553
$R1, wR2$ (alle)	0.0316, 0.0625	0.0746, 0.0664
Max./min. Transm.	0.851/0.754	0.920/0.712
Daten/Restr./Param.	3675/0/203	3206/3/198
GOOF F^2	0.98	0.92
Restdichten [e/Å ³]	0.31/−0.58	0.61/−0.40
CCDC	681994	694100

B. Tabellarische Übersicht der NMR-Daten

Tabelle B.1.: Tabellarische Übersicht der NMR-Daten (δ in ppm); gemessen bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ^a, $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ^b, $0\text{ }^\circ\text{C}$ ^c bzw. $25\text{ }^\circ\text{C}$ (ohne Index); $R = 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$.

Verbindung	Lsm.	⁷⁷ Se	¹²⁵ Te	¹⁹ F	¹⁴ N
Se(N ₃) ₄ (1)	CD ₂ Cl ₂ ^a	1323			-136/-173/-315(br)
[PNP][Se(N ₃) ₅] (3)	CD ₂ Cl ₂ ^a	1252			-138/-221/-309(br)
[PNP] ₂ [Se(N ₃) ₆] (5)	CD ₂ Cl ₂ ^a	1246			-139/-248/-292(br)
SeF ₄	CD ₂ Cl ₂ ^c	1120		32.1(br)	
SeOF ₂	CD ₂ Cl ₂ ^c	1397		42.8	
[PNP][SeF ₅] (2)	CD ₂ Cl ₂ ^c	1264		13.4(br)	
[PNP] ₂ [SeF ₆] (4)	CD ₂ Cl ₂ ^c	1253		41.5(br)	
[PNP][SeOF ₃] (6)	CD ₂ Cl ₂ ^c	964		17.8	
Se(CN) ₂ (8)	CH ₂ Cl ₂ ^b	292			
Me ₂ SeF ₂ (9)	CD ₂ Cl ₂	790		-71.0	
CH ₂ F(CH ₃)SeF ₂	CD ₂ Cl ₂	-	-83.4/-209.5		
Et ₂ SeF ₂ (10)	CD ₂ Cl ₂	865		-94.8	
<i>i</i> -Pr ₂ SeF ₂ (11)	CH ₂ Cl ₂	929		-110.4	
Ph ₂ SeF ₂ (13)	CH ₂ Cl ₂	783		-67.0	
Mes ₂ SeF ₂ (14)	CDCl ₃	804		-68.5	
Tipp ₂ SeF ₂ (15)	CDCl ₃	819		-50.9	
R ₂ SeF ₂ (17)	CH ₂ Cl ₂	835		-71.4	
Me ₂ Se(N ₃) ₂ (21)	CD ₂ Cl ₂ ^a	574			-136/-190/-248(br)
Et ₂ Se(N ₃) ₂ (22)	CD ₂ Cl ₂ ^a	692			-134/-189/-250(br)
<i>i</i> -Pr ₂ Se(N ₃) ₂ (23)	CH ₂ Cl ₂ ^a	816			-135/-150/-307(br)
Ph ₂ Se(N ₃) ₂ (25)	CH ₂ Cl ₂ ^a	662			-136/-181/-251(br)
Mes ₂ Se(N ₃) ₂ (26)	CH ₂ Cl ₂ ^a	635			-
R ₂ Se(N ₃) ₂ (29)	CH ₂ Cl ₂ ^a	769			-144/-217/-313(br)
MeSeF ₃ (30)	CH ₂ Cl ₂	1257		-37.8(br)	
<i>i</i> -PrSeF ₃ (31)	CH ₂ Cl ₂	1276		-57.7(br)	
PhSeF ₃ (32)	CH ₂ Cl ₂	1162		-28.0/-70.6	
PhSeOF	CH ₂ Cl ₂	1078		45.4	

B. Tabellarische Übersicht der NMR-Daten

Tabelle B.1.: Tabellarische Übersicht der NMR-Daten (δ in ppm); gemessen bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ^a, $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ^b, $0\text{ }^\circ\text{C}$ ^c bzw. $25\text{ }^\circ\text{C}$ (ohne Index); $R = 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (Fortsetzung).

Verbindung	Lsm.	⁷⁷ Se	¹²⁵ Te	¹⁹ F	¹⁴ N
MesSeF ₃ (33)	CH ₂ Cl ₂	1230		-3.8/-78.5	
TippSeF ₃ (34)	CH ₂ Cl ₂	1232		+2.8/-74.4	
Mes*SeF ₃ (35)	CDCl ₃	1249		-12.3/-49.9	
RSeF ₃ (36)	CH ₂ Cl ₂	996		-26.3/-46.5	
MeSe(N ₃) ₃ (37)	CH ₂ Cl ₂ ^a	951			-137/-/-
MeSeN ₃	CH ₂ Cl ₂ ^a	1015			-
<i>i</i> -PrSe(N ₃) ₃ (38)	CH ₂ Cl ₂ ^a	1014			-139/-/-
<i>i</i> -PrSeN ₃	CH ₂ Cl ₂ ^a	1185			-
PhSe(N ₃) ₃ (39)	CH ₂ Cl ₂ ^a	899			-138/-/-
PhSeN ₃	CH ₂ Cl ₂ ^a	1130			-
MesSe(N ₃) ₃ (40)	CH ₂ Cl ₂ ^a	884			-138/-174/-
MesSeN ₃	CH ₂ Cl ₂ ^a	1012			-
TippSe(N ₃) ₃ (41)	CH ₂ Cl ₂ ^a	900			-138/-175/-
TippSeN ₃	CH ₂ Cl ₂ ^a	982			-
Mes*Se(N ₃) ₃ (42)	CH ₂ Cl ₂ ^a	-			-
Mes*SeN ₃	CH ₂ Cl ₂ ^a	1002			-
RSe(N ₃) ₃ (43)	CD ₂ Cl ₂ ^a	920			-136/-225/-
RSeN ₃	CD ₂ Cl ₂ ^a	1046			-
biphenSe (45)	CDCl ₃	450			
biphenSeF ₂ (47)	CH ₂ Cl ₂	796		-61.5	
biphenSeCl ₂ (48)	CDCl ₃	658			
biphenSeBr ₂ (49)	CDCl ₃	581			
biphenSe · I ₂ (50)	CDCl ₃	457			
biphenSe ₂ (46)	CDCl ₃	347			
biphen(SeF ₃) ₂ (52)	CH ₂ Cl ₂	1154		+6.4/-73.6	
biphenSe ₂ · I ₂ (53)	CDCl ₃	356			
[Me ₃ Te][N(NO ₂) ₂] (55)	D ₂ O		439		-14/-58(br)
[Ph ₃ Te][N(NO ₂) ₂] (58)	CDCl ₃		788		-13/-56(br)
[Me ₃ Se][N(NO ₂) ₂] (56)	Aceton-D ₆	260			-11/-58(br)
	CD ₃ CN	256			-11/-55(br)
[Ph ₃ Se][N(NO ₂) ₂] (59)	CDCl ₃	498			-12/-56(br)
[Me ₃ S][N(NO ₂) ₂] (57)	Aceton-D ₆				-10/-55(br)
	D ₂ O				-14/-59(br)
[Ph ₃ S][N(NO ₂) ₂] (60)	CDCl ₃				-11/-58(br)

Table B.1.: Tabellarische Übersicht der NMR-Daten (δ in ppm); gemessen bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ^a, $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ^b, $0\text{ }^\circ\text{C}$ ^c bzw. $25\text{ }^\circ\text{C}$ (ohne Index); $R = 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (Fortsetzung).

Verbindung	Lsm.	⁷⁷ Se	¹²⁵ Te	¹⁹ F	¹⁴ N
[Me ₃ S]N ₃ (61)	D ₂ O				-133/-282
[Ph ₃ S]N ₃ (62)	CDCl ₃				-130/-277
Me ₂ Te[N(NO ₂) ₂] ₂ (66)	CDCl ₃		1295		-20/-104(br)
Ph ₂ Te[N(NO ₂) ₂] ₂ (67)	CDCl ₃		1286		-18/-105(br)
Mes ₂ Te[N(NO ₂) ₂] ₂ (68)	CDCl ₃		1334		-16/-101(br)
[Ph ₄ P][Ag(N ₃) ₂] (70)	CDCl ₃				-132/-258
R ₂ TeF ₂ (72)	CDCl ₃		1285	-127.3	
R ₂ Te(N ₃) ₂ (73)	CDCl ₃		1092		-134/-207/-296
RTeF ₃ (74)	CDCl ₃		1496	-71.4/-98.7	
RTe(N ₃) ₃ (75)	CDCl ₃		1280		-139/-197/-288
R ₂ TeO (76)	CDCl ₃		1160		
[R ₂ TeOF ₃] ₂ [SiF ₆] (78)	CDCl ₃		843	-18.7/-45.2	

B. Tabellarische Übersicht der NMR-Daten

C. Details zu den quantenmechanischen Rechnungen

Alle quantenmechanischen Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian durchgeführt.³³⁵ Die Berechnungen zu den Strukturen und Schwingungsfrequenzen der binären Selen-Stickstoff-Verbindungen **1**, **3** und **5** aus Kapitel 3 wurden berechnet und optimiert mit der BLYP-Methode.^{336–344} Für Stickstoff wurde ein D95V-Basissatz verwendet,³⁴⁵ während die Außenelektronen des Selen mit einem ECP28MWB-Pseudopotential (Stuttgart/Dresden)³⁴⁶ und die Valenzelektronen mit folgender Kontraktion (4s5p1d)/[2s3p1d] ($d_{exp} = 0.338$) behandelt wurden.^{346,347} Alle drei Spezies wurden zuerst ohne Symmetrieeinschränkungen (C_1) optimiert und anschließend die Schwingungsfrequenzen erneut in C_2/C_4 (**1**), C_1 (**3**) und S_6 (**5**) berechnet.

Die quantenmechanischen Berechnungen für die Selencyanide **7** und **8** aus Kapitel 4 wurden mit Hilfe der MP2-Methode durchgeführt.^{348–351} Für Kohlenstoff und Stickstoff wurde ein *cc*-pVTZ-Basissatz und für Selen ein ECP28MWB-Pseudopotential³⁴⁶ mit folgendem Basissatz (14s10p2d1f)/[3s3p2d1f]³⁵² verwendet.

Die quantenmechanischen Berechnungen zu den Tellur-Verbindungen aus Kapitel 11 wurden, um mit publizierten Rechnungen zu Sulfonyl-, Selenenyl-, und Tellurenylfluoriden zu vergleichen,¹⁴³ für alle Elemente außer Tellur mit einem 6-311+G(d,p) Basissatz durchgeführt.³⁵³ Für Tellur wurde ein SDB-*cc*-pVTZ Basissatz mit einem relativistischen Pseudopotential verwendet.³⁴⁶ Alle Strukturen wurden ohne Symmetrieeinschränkungen voll optimiert und besitzen keine imaginären Schwingungsfrequenzen. Die angegebenen Energien enthalten Korrekturen für die Nullpunktschwingungsenergie.

Tabelle C.1.: Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen für $Se(N_3)_4$ (**1**), $[Se(N_3)_5]^-$ (**3**) und $[Se(N_3)_6]^{2-}$ (**5**); IR-Intensitäten in Klammern in $km\ mol^{-1}$.

	1	1	3	5
Punktgruppe	C_4	C_2	C_1	S_6
$-E$ [a.u.]	665.849893	665.849682	830.117964	994.261982
<i>NIMAG</i>	0	0	0	0
Dipolmoment [D]	1.2	0.8	0.6	0.0
<i>zpe</i> [kcal mol ⁻¹]	29.6	29.4	36.5	42.9
$d(Se-N)$ [Å]	2.050	ax. 2.008 äq. 1.951	2.11–2.17	2.161
$d(N_\alpha-N_\beta)$ [Å]	1.260	ax. 1.259 äq. 1.273	1.25–1.26	1.242
$d(N_\beta-N_\gamma)$ [Å]	1.172	ax. 1.172 äq. 1.165	1.18	1.190
$\langle N-Se-N \rangle$ [°]	86.0	ax. 174.1 äq. 114.0	88.5/91.0	88.6
$\langle Se-N-N \rangle$ [°]	122.1	ax. 126.2 äq. 118.3	ax. 114.3 äq. 120.0–121.5	120.6
$\langle N-N-N \rangle$ [°]	175.1	ax. 175.0 äq. 174.4	175.8–177.0	176.0
$\nu(Se-N)$ [cm ⁻¹]	339 (155)	307 (7) 340 (229) 353 (183) 388 (8)	325 (382) 328 (333)	305 (342) 309 (306)
$\nu_s(N_3)$ [cm ⁻¹]	1218 (362)	1165 (347) 1173 (38) 1229 (421) 1246 (29)	1239 (321) 1241 (293)	1255 (166) 1256 (238)
$\nu_{as}(N_3)$ [cm ⁻¹]	2040 (997)	2040 (874) 2051 (4) 2057 (984) 2062 (203)	2003 (1782) 2007 (1380)	1983 (1677) 1984 (2610)
MULLIKEN-Partial- ladung Se [e]	+0.80	+0.76	+0.80	+0.90

Tabelle C.2.: Quantenchemische Rechnungen für $\text{Me}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (**21**) und $\text{MeSe}(\text{N}_3)_3$ (**37**) auf dem B3LYP/cc-pVDZ-Niveau (ECP28MWB für Se).

	$\text{Me}_2\text{Se}(\text{N}_3)_2$ (21)		$\text{MeSe}(\text{N}_3)_3$ (37)
Punktgruppe	C_2	C_{2v}	C_1
$-E$ [a.u.]	417.556034	417.564072	541.813812
ΔE [kcal mol $^{-1}$]	5.0	0.0	
<i>NIMAG</i>	0	0	0
Dipolmoment [D]	0.4	4.7	3.2
<i>ZPE</i> [kcal mol $^{-1}$]	63.0	62.9	47.3
$d(\text{Se}-\text{N})$ [Å]	2.124	2.113	äq. 1.949/ax. 2.077
$d(\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta)$ [Å]	1.222	1.227	äq. 1.244/ax. 1.230
$d(\text{N}_\beta-\text{N}_\gamma)$ [Å]	1.153	1.149	äq. 1.137/ax. 1.147
$\angle(\text{N}-\text{Se}-\text{N})$ [°]	173.9	173.1	ax.-ax. 171.1/ax.-äq. 89.7
$\angle(\text{Se}-\text{N}-\text{N})$ [°]	114.5	111.6	äq. 113.9/ax. 112.8
$\angle(\text{N}-\text{N}-\text{N})$ [°]	179.4	177.3	äq. 174.6/ax. 176.9
NBO-Ladung (Se)	+1.17	+1.14	+1.35

D. Details zu den Empfindlichkeitstests

Von Silberdinitramid (**54**) wurde die Empfindlichkeit gegenüber Schlag, Reibung und elektrostatischer Entladung bestimmt.³⁵⁴ Die Schlagempfindlichkeit wurde gemäß STANAG 4489³⁵⁵, modifiziert gemäß Anleitung³⁵⁶ mit einem BAM³⁵⁷ Fallhammer³⁵⁸ bestimmt. Die Reibeempfindlichkeit wurde gemäß STANAG 4487³⁵⁹, modifiziert gemäß Anleitung³⁶⁰ mit einem BAM³⁵⁷ Reibeapparat bestimmt. Die Verbindung wurde klassifiziert gemäß der *UN Recommendations on the transport of dangerous goods*.³⁶¹ Die elektrostatische Empfindlichkeit wurde mit einem ESD 2010EN-Gerät (OZM RESEARCH, WINS PARK 1.15 Software-Packet) geprüft.³⁶²

Um die Zersetzungstemperatur zu bestimmen, wurde ein LINSEIS DSC PT 10³⁶³ mit einer Heizrate von 5 °C min^{-1} und einem Stickstoffstrom von 5 L h^{-1} verwendet. Für die Messung wurden ca. 2.5 mg Substanz in einem Al-Behälter, ausgestattet mit einem kleinen Loch (0.1 mm) für austretendes Gas, verpresst.

D. Details zu den Empfindlichkeitstests

E. Abkürzungsverzeichnis

as	anti-symmetrisch
ax	axial
äq	äquatorial
ber.	berechnet
biphen	2,2'-Biphenyldiyl
br	breit (NMR)
Ch	Chalkogen
d	Dublett (NMR)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EI	Elektronenstoßionisation (Massenspektrometrie)
et al.	<i>et altera</i> = und andere
FAB	Fast Atom Bombardement (Massenspektrometrie)
gef.	gefunden
ip	in phase
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplung [Hz]
Lsm.	Lösungsmittel
m	mittelstark (IR)
M ⁺	Molekülkation
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
Mes*	2,4,6-Tri- <i>t</i> -butylphenyl
MS	Massenspektrum
<i>m/z</i>	Relative Masseneinheiten
NBA	3-Nitrobenzylalkohol (FAB-Massenspektren)
<i>NIMAG</i>	Number of Imaginary Frequencies
NMR	Kernmagnetische Resonanz
oop	out of phase
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
<i>PES</i>	Potential Energy Surface (Potentialhyperfläche)
PNP	Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium
ppm	Parts per Million
R	organischer Substituent
Refl.	Reflexe
$\rho_{ber.}$	berechnete Dichte
s	Singulett (NMR), stark (IR), symmetrisch (Schwingungsbande)
Sdp.	Siedepunkt
Schmp.	Schmelzpunkt
t	Triplet (NMR)
Tipp	2,4,6-Tri- <i>i</i> -propylphenyl
w	schwach (IR)
Zers.	Zersetzung
<i>zpe</i>	Zero Point Energy (Nullpunktschwingungsenergie)
δ	chemische Verschiebung [ppm]; Deformationschwingung
ν	Valenzschwingung

F. Literaturverzeichnis

1. Müller von Reichenstein, F. J. *Phys. Arb. einträcht. Freunde Wien* **1785**, 1, 47.
2. Klaproth, M. H. *Chemische Untersuchung der Siebenbürgischen Golderze*; Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1803.
3. Wöhler, F. *Ann. Chem. Pharm.* **1840**, 35, 111–112.
4. Wöhler, F. *Liebigs Ann. Chem.* **1852**, 84, 69–81.
5. Wöhler, F. *Liebigs Ann. Chem.* **1855**, 93, 233–238.
6. Wöhler, F.; Dean, J. *Liebigs Ann. Chem.* **1856**, 97, 1–9.
7. Alderman, L. C.; Bergin, J. J. *Arch. Environ. Health* **1986**, 41, 354–358.
8. Agricola, G. *Georgii Agricolae Bergmannus sive de re metallica*; Basel, 1530.
9. Gay-Lussac, J. L.; Thénard, L. J. *Ann. Phys.* **1809**, 32, 1–15.
10. *Nobel Lectures, Chemistry 1901–1921*; Elsevier Publishing Company: Amsterdam, 1966.
11. Argo, W. L.; Mathers, F. C.; Humiston, B.; Anderson, C. O. *J. Phys. Chem.* **1919**, 23, 348–355.
12. Haas, A. *Geschichte der Fluorchemie in Deutschland*; Verlag Dr. Dieter Winkler: Bochum, 2006.
13. Curtius, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 3023.
14. Tornieporth-Oetting, I. C.; Klapötke, T. M. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 559–568.
15. Golub, A. M.; Köhler, H.; Stopenko, V. V. *Chemistry of Pseudohalides*; Elsevier: Amsterdam, 1986.

16. Patai, S. *The Chemistry of the Azido Group*; Wiley Interscience: London, 1971.
17. Bock, H.; Dammel, R. *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 518–540.
18. Magnus, P.; Roe, M. B.; Lynch, V.; Hulme, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1609–1610.
19. Johnson, J. P.; MacLean, G. K.; Passmore, J.; White, P. S. *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1687–1692.
20. Wiberg, N.; Schwenk, G.; Schmid, K. H. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1209–1215.
21. Fimml, W.; Sladky, F. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1131–1133.
22. Christe, K. O.; Boatz, J. A.; Gerken, M.; Haiges, R.; Schneider, S.; Schroer, T.; Tham, F. S.; Vij, A.; Vij, V.; Wagner, R. I.; Wilson, W. W. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4275–4285.
23. Kornath, A.; Blecher, O.; Ludwig, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 183–190.
24. Nojima, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 1811–1815.
25. Curtius, T.; Schmidt, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 1571–1581.
26. Tiecco, M.; Testaferri, L.; Santi, C.; Tomassini, C.; Marini, F.; Bagnoli, L.; Temperini, A. *Angew. Chem.* **2003**, *42*, 3131–3133.
27. Hassner, A.; Amarasekara, A. S. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5185–5188.
28. Back, T. G.; Kerr, R. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 134–135.
29. Back, T. G.; Kerr, R. G.; Arif, A. M.; Cowley, A. H.; Pakulski, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1208.
30. Schwab, I. *Beiträge zur Chemie der Pseudohalogenide des Tellurs*, LMU, 2005.
31. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Schwab, I. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2005**, *180*, 957–960.
32. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Naumann, D.; Schwab, I. *J. Fluorine Chem.* **2004**, *125*, 997–1005.

33. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Schwab, I. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6024–6026.
34. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Ruscitti, O. P.; Schiller, A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1184–1193.
35. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Schwab, I.; Vogt, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2701–2709.
36. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Polborn, K.; Ruscitti, O. P. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2001**, *171–172*, 373–382.
37. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Ruscitti, O. P. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5426–5427.
38. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Polborn, K.; Schwab, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14166–14175.
39. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Nöth, H.; Galvez-Ruiz, J. C.; Polborn, K.; Schwab, I.; Suter, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5254–5265.
40. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Polborn, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 710–711.
41. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Polborn, K.; Schwab, I. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2677–2682.
42. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Polborn, K.; Ruscitti, O. P. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *112*, 207–212.
43. Nguyen Minh, T.; Ruelle, P.; Ha, T. K. *J. Mol. Struct.* **1983**, *13*, 353–364.
44. Austad, T.; Esperas, S. *Acta Chem. Scand.* **1974**, *A28*, 892–896.
45. Emerson, K. *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 970–974.
46. Linke, K. H.; Lemmer, F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 211–216.
47. Linke, K. H.; Lemmer, F. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 203–210.
48. Cocksedge, H. E. *J. Chem. Soc., Trans.* **1908**, *93*, 2175–2177.

F. Literaturverzeichnis

49. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Galvez-Ruiz, J. C.; Nöth, H.; Schwab, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *24*, 4764–4769.
50. Haiges, R.; Boatz, J. A.; Vij, A.; Gerken, M.; Schneider, S.; Schroer, T.; Christe, K. O. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6027–6031.
51. Wang, L. J.; Zgierski, M. Z.; Mezey, P. G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2080–2084.
52. Mahjoub, A. R.; Zhang, X.; Seppelt, K. *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 261–265.
53. Mahjoub, A. R.; Leopold, D.; Seppelt, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *618*, 83–88.
54. Lentz, D.; Szwak, M. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5207–5211.
55. Ang, H.-G.; Fraenk, W.; Karaghiosoff, K.; Klapötke, T. M.; Mayer, P.; Nöth, H.; Sprott, J.; Warchhold, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2894–2900.
56. Massa, W.; Lau, C.; Möhlen, M.; Neumüller, B.; Dehnicke, K. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3008–3010.
57. Garcia-Fernandez, H. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 1210–1215.
58. Schmitz-DuMont, O.; Ross, B. *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 1061–1062.
59. Strecker, W.; Mahr, C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1934**, *221*, 199–208.
60. Strecker, W.; Ebert, W. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, *58*, 2527–2534.
61. Damiens, A. *Ann. Chim. Appl.* **1923**, *19*, 44–119.
62. Metzner, R. *Ann. Chim. Phys.* **1898**, *15*, 203–288.
63. Folkerts, H.; Neumüller, B.; Dehnicke, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1011–1015.
64. Awere, E. G.; Brooks, W. V. F.; Passmore, J.; White, P. S.; Sun, X.; Cameron, T. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2439–2449.
65. Christe, K. O.; Zhang, X.; Sheehy, J. A.; Bau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6338–6348.
66. Kniep, R.; Korte, L.; Krysch, R.; Poll, W. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 351–352.

67. Bowater, I. C.; Brown, R. D.; Burden, F. R. *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, *28*, 454–460.
68. Edwards, A. J.; Hewaidy, F. I. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2977–2980.
69. Berry, R. S. *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933–938.
70. Müller, U. *Nachr. Chem.* **2006**, *54*, 1088–1090.
71. Kaufmann, L.; Lerner, H.-W.; Bolte, M. *Acta Crystallogr.* **2007**, *C63*, o588–o590.
72. Haiges, R.; Boatz, J. A.; Yousufuddin, M.; Christe, K. O. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2927–2932.
73. Haiges, R.; Boatz, J. A.; Schroer, T.; Yousufuddin, M.; Christe, K. O. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4948–4953.
74. Haiges, R.; Boatz, J. A.; Bau, R.; Schneider, S.; Schroer, T.; Yousufuddin, M.; Christe, K. O. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1894–1899.
75. Haiges, R.; Boatz, J. A.; Vij, A.; Vij, V.; Gerken, M.; Schneider, S.; Schroer, T.; Yousufuddin, M.; Christe, K. O. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6844–6848.
76. Haiges, R.; Boatz, J. A.; Schneider, S.; Schroer, T.; Yousufuddin, M.; Christe, K. O. *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3210–3214.
77. Okano, K.; Saito, I.; Mine, T.; Suzuki, Y.; Yamada, T.; Rupesinghe, N.; Amaratunga, G. A. J.; Milne, W. I.; Zahn, D. R. T. *J. Non-Cryst. Solids* **2007**, *353*, 308–312.
78. Haiges, R.; Schroer, T.; Yousufuddin, M.; Christe, K. O. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2691–2695.
79. Karaghiosoff, K.; Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Nöth, H.; Schütt, T.; Suter, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 170–179.
80. Klapötke, T. M.; Nöth, H.; Schütt, T.; Warchhold, M. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2197–2199.
81. Filippou, A. C.; Portius, P.; Schnakenburg, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12396–12397.

F. Literaturverzeichnis

82. Filippou, A. C.; Portius, P.; Neumann, D. U.; Wehrstedt, K.-D. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4524–4527.
83. Fenske, D.; Dörner, H. D.; Dehnicke, K. *Z. Naturforsch.* **1983**, *38B*, 1301–1303.
84. Polborn, K.; Leidl, E.; Beck, W. *Z. Naturforsch.* **1988**, *43B*, 1206–1208.
85. Klobukowski, L. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1234–1239.
86. Kaupp, C.; van Wüllen, C.; Franke, R.; Schmitz, F.; Kutzelnigg, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11939–11950.
87. Baker, L. J.; Rickard, C. E. F.; Taylor, M. J. *Polyhedron* **1995**, *14*, 401–405.
88. Abriel, W. *Z. Naturforsch.* **1985**, *B40*, 1691–1697.
89. Abriel, W.; Erhardt, H. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 965–967.
90. Knop, O.; Linden, A.; Vincent, B. R.; Choi, S. C.; Cameron, T. S.; Boyd, R. J. *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1984–2008.
91. Pilme, J.; Robinson, E. A.; Gillespie, R. J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6198–6204.
92. Dixon, D. D.; de Jong, W. A.; Peterson, K. A.; Christe, K. O. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8627–8634.
93. Hoyer, S.; Emmler, T.; Seppelt, K. *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 1415–1422.
94. Atanasov, M.; Reinen, D. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5092–5103.
95. Christe, K. O. *Pure Appl. Chem.* **1974**, *4*, 115–141.
96. Lentz, D.; Szwak, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2008**, 1289–1291.
97. Cataldo, F. *Polyhedron* **2000**, *19*, 681–688.
98. Jonkers, G.; De Lange, C. A.; Noodleman, L.; Baerends, E. J. *Mol. Phys.* **1982**, *46*, 609–620.
99. Jonkers, G.; Mooyman, R.; De Lange, C. A. *Mol. Phys.* **1981**, *43*, 655–667.
100. Pierce, L.; Nelson, R.; Thomas, C. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 3423–3431.

101. Aynsley, E. E.; Greenwood, N. N.; Sprague, M. J. *J. Chem. Soc.* **1964**, 704–708.
102. Aksnes, O.; Foss, O. *Acta Chem. Scand.* **1954**, 8, 1787–1795.
103. Kaufmann, H. P.; Kogler, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1926**, 59B, 178–186.
104. Birckenbach, L.; Kellermann, K. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58B, 2377–2386.
105. Birckenbach, L.; Kellermann, K. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1925**, 58B, 786–794.
106. Arnold, W.; Rogowski, F. *Z. Naturforsch.* **1965**, 20b, 806–807.
107. Fehér, F.; Hirschfeld, D.; Linke, K. M. *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 154.
108. Hazell, A. C. *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 843–844.
109. Fehér, M.; Pasinszki, T.; Veszpremi, T. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 945–951.
110. Pyykkö, P.; Runeberg, N. *J. Mol. Struct.* **1991**, 234, 279–290.
111. Rosenberg, H.; Olsen, J. F.; Howell, J. M. *J. Mol. Struct.* **1978**, 48, 249–258.
112. Mayer, E. *Monatsh. Chem.* **1970**, 101, 846–849.
113. Murray, J. S.; Lane, P.; Clark, T.; Politzer, P. *J. Mol. Model.* **2007**, 13, 1033–1038.
114. Politzer, P.; Murray, J. S.; Lane, P. *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, 107, 3046–3052.
115. Burchell, C. J.; Kilian, P.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D.; Tersago, K.; Van Alsenoy, C.; Blockhuys, F. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 710–716.
116. Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
117. Nakanishi, W.; Hayashi, S. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 6074–6081.
118. Damerius, R.; Huppmann, P.; Lentz, D.; Seppelt, K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2821–2826.
119. Seppelt, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 416, 12–18.
120. Christe, K. O.; Curtis, E. C.; Schack, C. J.; Pilipovich, D. *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1679–1682.

F. Literaturverzeichnis

121. Moock, K. H.; Boere, R. T. *J. Fluorine Chem.* **1994**, *68*, 175–179.
122. Bowater, I. C.; Brown, R. D.; Burden, F. R. *J. Mol. Spectrosc.* **1967**, *23*, 272–279.
123. Paetzold, R.; Aurich, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *315*, 72–78.
124. Rolfe, J. A.; Woodward, L. A. *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51*, 778–780.
125. Prideaux, E. B. R.; Cox, C. B. *J. Chem. Soc.* **1928**, 739–745.
126. Prideaux, E. B. R.; Cox, C. B. *J. Chem. Soc.* **1927**, 928–929.
127. Feldmann, C.; Jansen, M. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2173–2176.
128. Milne, J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3592–3595.
129. Baran, E. J. *J. Fluorine Chem.* **1977**, *10*, 255–259.
130. Gillespie, R. J.; Spekkens, P.; Milne, J. B.; Moffett, D. *J. Fluorine Chem.* **1976**, *7*, 43–54.
131. Paetzold, R.; Aurich, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *335*, 281–288.
132. Milne, J.; Lahaie, P. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2425–2428.
133. Paetzold, R.; Aurich, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *348*, 94–106.
134. Paetzold, R.; Aurich, K. *Z. Chem.* **1966**, *6*, 152–153.
135. Kornath, A.; Kadzimirsz, D.; Ludwig, R. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3066–3069.
136. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Schwab, I. *Acta Crystallogr.* **2005**, *E61*, o2984–o2986.
137. Kessler, U.; Jansen, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1782–1786.
138. Birchall, R.; Gillespie, J.; Vekris, S. L. *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 1672–1679.
139. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Scherr, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1618–1626.
140. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Scherr, M. *Z. Naturforsch.* **2006**, *B61*, 528–534.

141. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Polborn, K.; Ruscitti, O. P. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5169–5176.
142. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Polborn, K.; Schwab, I. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1831–1834.
143. Poleschner, H.; Seppelt, K. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6565–6574.
144. Ou, X.; Janzen, A. F. *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 279–283.
145. Lermontov, S. A.; Zavorin, S. I.; Bakhtin, I. V.; Pushin, A. N.; Zefirov, N. S.; Stang, P. J. *J. Fluorine Chem.* **1998**, *87*, 75–83.
146. Tougelidis, G. *Chimika Chronika* **1997**, *26*, 379–390.
147. Kasemann, R.; Naumann, D. *J. Fluorine Chem.* **1988**, *41*, 321–334.
148. Forster, A. M.; Downs, A. J. *Polyhedron* **1985**, *4*, 1625–1635.
149. Haas, A.; Weiler, H. U. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 943–951.
150. Maxwell, W. M.; Wynne, K. J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1707–1712.
151. Lau, C.; Passmore, J. *J. Fluorine Chem.* **1976**, *7*, 261–300.
152. Wynne, K. J. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1868–1870.
153. Wynne, K. J. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 299–301.
154. Wynne, K. J.; Puckett, J. *Chem. Commun.* **1968**, 1532.
155. Sato, S.; Arakawa, H.; Horn, E.; Furukawa, N. *Chem. Lett.* **1998**, 213–214.
156. Foss, O. *Inorg. Synth.* **1953**, *4*, 91–93.
157. Foss, O. *Inorg. Synth.* **1953**, *4*, 88–91.
158. Maaninen, A.; Chivers, T.; Parvez, M.; Pietikainen, J.; Laitinen, R. S. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4093–4097.
159. Sugihara, A. *Kagaku to Kogyo* **1985**, *59*, 319–322.

160. Conde, A.; Bernier, F.; Lopez-Castro, A.; Marquez, R. *Acta Crystallogr.* **1970**, B26, 2135.
161. McCullough, J. D.; Marsh, R. E. *Acta Crystallogr.* **1950**, 3, 41–45.
162. Beckmann, J.; Duthie, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1849–1855.
163. Filatov, A. S.; Block, E.; Petrukhina, M. A. *Acta Crystallogr.* **2005**, C61, o596–o598.
164. Maleev, A. V.; Potekhin, K. A.; Stepanov, A. V.; Struchkov, Y. T.; Chovnikova, N. G.; Plokhikh, I. G.; Koz'min, A. S.; Zhdankin, V. V.; Zefirov, N. S. *Sulfur Letters* **1990**, 11, 171–176.
165. Sato, S.; Matsuo, M.; Nakahodo, T.; Furukawa, N.; Nabeshima, T. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8091–8093.
166. McCullough, J. D.; Campbell, T. W.; Gould, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5753–5754.
167. Behaghel, O.; Hofmann, K. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1939**, 72B, 582–593.
168. Gaidis, J. M. *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 2811–2813.
169. Murphy, P. J. *Sci. Synth.* **2001**, 10, 307–323.
170. Courtot, C. Motamedi, A. *Compt. Rend.* **1934**, 199, 531–533.
171. Hope, H.; Knobler, C.; McCullough, J. D. *Acta Crystallogr.* **1970**, B26, 628–640.
172. Neugebauer, W.; Kos, A. J.; von Ragué Schleyer, P. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, 107–118.
173. Schubert, U.; Neugebauer, W.; von Ragué Schleyer, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1184–1185.
174. Hellwinkel, D.; Fahrbach, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 715, 68–73.
175. Wittig, G.; Herwig, W. *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1511–1512.
176. Murata, S.; Suzuki, T.; Yanagisawa, A.; Suga, S. *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, 28, 433–438.

177. McCullough, J. D.; Hamburger, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 803–807.
178. McCullough, J. D.; Hamburger, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 508–513.
179. Neumüller, B.; Dehnicke, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 30–33.
180. Godfrey, S. M.; McAuliffe, C. A.; Pritchard, R. G.; Sarwar, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1031–1035.
181. Akabori, S.; Takanohashi, Y.; Aoki, S.; Sato, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 3121–3125.
182. Takada, H.; Metzner, P.; Philouze, C. *Chem. Commun.* **2001**, 2350–2351.
183. Maddox, H.; McCullough, J. D. *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 522–526.
184. Hope, H.; McCullough, J. D. *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 712–718.
185. Arca, M.; Cristiani, F.; Devillanova, F. A.; Garau, A.; Isaia, F.; Lippolis, V.; Verani, G.; Demartin, F. *Polyhedron* **1997**, *16*, 1983–1991.
186. Nakanishi, W.; Hayashi, S.; Nakamura, Y.; Iwamura, H. *Chem. Lett.* **1992**, 735–738.
187. Nakanishi, W.; Sakamoto, K.; Isaka, K.; Hayashi, S. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1992**, *67*, 79–82.
188. Cristiani, F.; Demartin, F.; Devillanova, F. A.; Isaia, F.; Lippolis, V.; Verani, G. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6315–6324.
189. van Bolhuis, F.; Koster, P. B.; Migchelsen, T. *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 90–91.
190. McCullough, J. D. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1142–1146.
191. Milne, J.; Williams, A. J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4534–4538.
192. Bryce, M. R.; Chesney, A.; Lay, A. K.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 2451–2459.
193. Luk'yanov, O. A.; Gorelik, V. P.; Tartakovskiy, V. A. *Russ. Chem. Bull.* **1994**, *43*, 89–92.

194. Bottaro, J. C.; Penwell, P. E.; Schmitt, R. J. *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 945–949.
195. Shlyapochnikov, V. A.; Tafipolsky, M. A.; Tokmakov, I. V.; Baskir, E. S.; Anikin, O. V.; Strelenko, Y. A.; Luk'yanov, O. A.; Tartakovsky, V. A. *J. Mol. Struct.* **2001**, *559*, 147–166.
196. Luk'yanov, O. A.; Anikin, O. V.; Tartakovsky, V. A. *Russ. Chem. Bull.* **1996**, *45*, 433–440.
197. Luk'yanov, O. A.; Kozlova, I. K.; Shitov, O. P.; Konnova, Y. V.; Kalinina, I. V.; Tartakovsky, V. A. *Russ. Chem. Bull.* **1996**, *45*, 863–867.
198. Luk'yanov, O. A.; Shvedova, S. N.; Shepelev, E. V.; Varfolomeeva, O. N.; Malkina, N. N.; Tartakovsky, V. A. *Russ. Chem. Bull.* **1996**, *45*, 1497–1498.
199. Luk'yanov, O. A.; Agevnin, A. R.; Leichenko, A. A.; Seregina, N. M.; Tartakovsky, V. A. *Russ. Chem. Bull.* **1995**, *44*, 108–112.
200. Luk'yanov, O. A.; Anikin, O. V.; Gorlelik, V. P.; Tartakovsky, V. A. *Russ. Chem. Bull.* **1994**, *43*, 1457–1461.
201. Luk'yanov, O. A.; Konnova, Y. V.; Klimova, T. A.; Tartakovsky, V. A. *Russ. Chem. Bull.* **1994**, *43*, 1200–1202.
202. Luk'yanov, O. A.; Shlykova, N. I.; Tartakovsky, V. A. *Russ. Chem. Bull.* **1994**, *43*, 1680–1683.
203. Berger, B.; Bircher, H.; Studer, M.; Wälchli, M. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2005**, *30*, 184–190.
204. Klapötke, T. M.; Mayer, P.; Schulz, A.; Weigand, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2032–2033.
205. Venkatachalam, S.; Santhosh, G.; Ninan, K. N. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2004**, *29*, 178–187.
206. Ang, H.-G.; Fraenk, W.; Karaghiosoff, K.; Klapötke, T. M.; Nöth, H.; Sprott, J.; Suter, M.; Vogt, M.; Warchhold, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2901–2906.
207. Gilardi, R.; Butcher, R. J. *J. Chem. Crystallogr.* **2002**, *32*, 477–484.

208. Gilardi, R.; Butcher, R. J. *J. Chem. Crystallogr.* **2000**, *30*, 599–604.
209. Butcher, R. J.; Gilardi, R. D. *J. Chem. Crystallogr.* **1998**, *28*, 95–104.
210. Gilardi, R. D.; Butcher, R. J. *J. Chem. Crystallogr.* **1998**, *28*, 673–681.
211. Gilardi, R. D.; Butcher, R. J. *J. Chem. Crystallogr.* **1998**, *28*, 105–110.
212. Gilardi, R. D.; Butcher, R. J. *J. Chem. Crystallogr.* **1998**, *28*, 163–169.
213. Gilardi, R.; Flippen-Anderson, J.; George, C.; Butcher, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9411–9416.
214. Christe, K. O.; Wilson, W. W.; Petrie, M. A.; Michels, H. H.; Bottaro, J. C.; Gilardi, R. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5068–5071.
215. Trammell, S.; Goodson, P. A.; Sullivan, B. P. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1421–1422.
216. Mebel, A. M.; Lin, M. C.; Morokuma, K.; Melius, C. F. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6842–6848.
217. Politzer, P.; Seminario, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 348–352.
218. Politzer, P.; Seminario, J. M.; Concha, M. C.; Redfern, P. C. *J. Mol. Struct.* **1993**, *287*, 235–240.
219. Pinkerton, A. A.; Ritchie, J. P. *J. Mol. Struct.* **2003**, *657*, 57–74.
220. Ritchie, J. P.; Zhurova, E. A.; Martin, A.; Pinkerton, A. A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14576–14589.
221. Andreev, A. B.; Anikin, O. V.; Ivanov, A. P.; Krylov, V. K.; Pak, Z. P. *Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49*, 1974–1976.
222. Bottaro, J. C.; Penwell, P. E.; Schmitt, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9405–9410.
223. Löbbecke, S.; Krause, H. H.; Pfeil, A. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1997**, *22*, 184–188.
224. Musa, F. H.; McWhinnie, W. R. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *159*, 37–45.

F. Literaturverzeichnis

225. Ash, P.; Lee, J.-S.; Titus, D. D.; Mertes, K. B.; Ziolo, R. F. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, 91–101.
226. Lee, J.-S.; Titus, D. D.; Ziolo, R. F. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2487–2492.
227. Lee, J.-S.; Titus, D. D.; Ziolo, R. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 501–502.
228. Titus, D. D.; Lee, J.-S.; Ziolo, R. F. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 381–388.
229. Ziolo, R. F.; Pritchett, K. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *116*, 211–217.
230. Ziolo, R. F.; Titus, D. D. *J. Appl. Crystallogr.* **1976**, *9*, 506–507.
231. Chen, M. T.; George, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4580–4583.
232. Herrmann, W. A.; Brauer, G.; Edelmann, F. T.; Breiting, D. K.; Karsch, H. H.; Auner, N. *Synthetic methods of organometallic and inorganic chemistry*; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1996.
233. Wildi, B. S.; Taylor, S. W.; Potratz, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1965–1967.
234. Bonner, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5078–5082.
235. Dektar, J. L.; Hacker, N. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6004–6015.
236. Imazeki, S.; Sumino, M.; Fukasawa, K.; Ishihara, M.; Akiyama, T. *Synthesis* **2004**, *10*, 1648–1654.
237. Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*; Wiley, New York: 1997.
238. Alavi, S.; Thompson, D. L. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 232–240.
239. Bernstein, J.; Davis, R. E.; Shimoni, L.; Chang, N.-L. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1689–1708.
240. Etter, M. C.; MacDonald, J. C.; Bernstein, J. *Acta Crystallogr.* **1990**, *B46*, 256–262.

241. Bräse, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5320–5374.
242. Sharp, K. G.; Coyle, T. D. *J. Fluorine Chem.* **1971**, *1*, 249–251.
243. Beckers, H.; Bürger, H.; Eujen, R.; Rempfer, B.; Oberhammer, H. *J. Mol. Struct.* **1986**, *140*, 281–301.
244. Beckers, H.; Brauer, D. J.; Bürger, H.; Wilke, C. J. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, 31–38.
245. Barrow, M. J. *Acta Crystallogr.* **1982**, *B38*, 150–154.
246. Ojima, I.; Inabe, S.; Nakatsugawa, K.; Nagai, Y. *Chem. Lett.* **1975**, 331–334.
247. Hertenstein, U.; Hünig, S. *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 195–196.
248. Evans, D. A.; Truesdale, L. K.; Carroll, G. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 55–56.
249. Bither, T. A.; Knoth, W. H.; Lindsey, R. V.; Sharkey, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4151–4153.
250. Olsson, L.; Ottosson, C.-H.; Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7460–7479.
251. Scherr, M. *Untersuchungen zu Cycloalkantellur(IV)fluoriden/aziden sowie erste Hinweise zur Existenz von Tellur(II)fluoriden*, Diplomarbeit, LMU, 2005.
252. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Scherr, M.; Schwab, I. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 40–42.
253. Kornath, A. *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3231–3232.
254. Wilsdorf, H. *Acta Crystallogr.* **1948**, *1*, 115–118.
255. West, C. D. *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **1936**, *95*, 421–425.
256. Bassiere, M. *Compt. Rend.* **1935**, *201*, 735–737.
257. Agrell, I.; Lamnevik, S. *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 2038–2040.

258. Agrell, I. *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 2647–2658.
259. Guo, G.-C.; Wang, Q.-M.; Mak, T. C. W. *J. Chem. Crystallogr.* **1999**, *29*, 561–564.
260. Schmidt, C. L.; Dinnebier, R.; Wedig, U.; Jansen, M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 907–916.
261. Hahn, H.; Gilbert, E. *Z. Anorg. Chem.* **1949**, *258*, 77–93.
262. Shanley, E. S.; Ennis, J. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 2503–2506.
263. Afyon, S.; Höhn, P.; Armbrüster, M.; Baranov, A.; Wagner, F. R.; Somer, M.; Kniep, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1671–1680.
264. Beck, W.; Klapötke, T. M.; Klüfers, P.; Kramer, G.; Rienäcker, C. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1669–1674.
265. Curtius, T.; Rissom, J. *J. Prakt. Chem.* **1898**, *58*, 261–309.
266. Beck, W.; Fehlhammer, W. P.; Poellmann, P.; Schuierer, E.; Feldl, K. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2335–2361.
267. Hiller, W.; Hösler, K.; Dehnicke, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *574*, 7–13.
268. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Galvez-Ruiz, J.-C.; Nöth, H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9625–9627.
269. Beck, W.; Nöth, H. *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 419–422.
270. Beck, W.; Schuierer, E.; Feldl, K. *Angew. Chem.* **1984**, *78*, 267–268.
271. Busch, B.; Hellner, E.; Dehnicke, K. *Naturwissenschaften* **1976**, *63*, 531–532.
272. Neumüller, B.; Schmock, F.; Dehnicke, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1243–1245.
273. Guo, G.-C.; Mak, T. C. W. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3460–3462.
274. Khalaji, A. D.; Amirasr, M.; Falvello, L. R.; Soler, T. *Anal. Sci.* **2006**, *22*, x47–x48.

275. Ren, C. X.; Ye, B. H.; Feng, W. H.; Chen, X. M.; Ng, S. W. *Acta Crystallogr.* **2004**, *E60*, m652–m653.
276. Penner, G. H.; Li, W. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5588–5597.
277. Penner, G. H.; Liu, X. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2006**, *49*, 151–167.
278. Iqbal, J.; Sharp, D. W. A.; Winfield, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 461–464.
279. Prescott, A.; Sharp, D. W. A.; Winfield, J. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 936–939.
280. Prescott, A.; Sharp, D. W. A.; Winfield, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 667–668.
281. Engman, L.; Wojton, A.; Oleksyn, B. J.; Sliwinski, J. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2004**, *179*, 285–292.
282. Muges, G.; Panda, A.; Kumar, S.; Apte, S. D.; Singh, H. B.; Butcher, R. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 884–892.
283. Drake, J. E.; Hursthouse, M. B.; Kulcsar, M.; Light, M. E.; Silvestru, A. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *623*, 153–160.
284. Panda, A.; Muges, G.; Singh, H. B.; Butcher, R. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 1986–1993.
285. Butcher, T. S.; Detty, M. R. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 177–180.
286. Majeed, Z.; McWhinnie, W. R.; Hamor, T. A. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *549*, 257–262.
287. Hamor, T. A.; Chen, H.; McWhinnie, W. R.; McWhinnie, S. L.; Majeed, Z. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *523*, 53–61.
288. Detty, M. R.; Williams, A. J.; Hewitt, J. M.; McMillan, M. *Organometallics* **1995**, *14*, 5258–5262.
289. Kaur, R.; Singh, H. B.; Butcher, R. J. *Organometallics* **1995**, *14*, 4755–4763.

290. Detty, M. R.; Friedman, A. E.; McMillan, M. *Organometallics* **1994**, *13*, 3338–3345.
291. Maslakov, A. G.; McWhinnie, W. R.; Perry, M. C.; Shaikh, N.; McWhinnie, S. L. W.; Hamor, T. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 619–624.
292. Singh, H. B.; Sudha, N.; Butcher, R. T. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1431–1435.
293. Minkin, V. I.; Sadekov, I. D.; Maksimenko, A. A.; Kompan, O. E.; Struchkov, Y. T. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *402*, 331–348.
294. Singh, H. B.; Sudha, N.; West, A. A.; Hamor, T. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 907–913.
295. Al-Salim, N.; West, A. A.; McWhinnie, W. R.; Hamor, T. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2363–2371.
296. Ahmed, M. A. K.; McCarthy, A. E.; McWhinnie, W. R.; Berry, F. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 771–775.
297. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Schwab, I. *Acta Crystallogr.* **2005**, *E61*, o4047–o4048.
298. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Schwab, I. *Acta Crystallogr.* **2005**, *E61*, o4045–o4046.
299. Lau, C.; Passmore, J.; Richardson, E. K.; Whidden, T. K.; White, P. S. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 2273–2280.
300. CSD, “Cambridge Structural Database. Version 5.29. Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge UK.”, November 2007.
301. Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
302. Schatte, G.; Chivers, T.; Tuononen, H. M.; Suontamo, R.; Laitinen, R.; Valkonen, J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 443–451.
303. Beckmann, J.; Dakternieks, D.; Duthie, A.; Ribot, F.; Schürmann, M.; Lewcenko, N. A. *Organometallics* **2003**, *22*, 3257–3261.

304. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Ruscitti, O. P. *Z. Naturforsch.* **2002**, *B57*, 145–150.
305. Naumann, D.; Tyrre, W.; Hermann, R.; Pantenburg, I.; Wickleder, M. S. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 833–842.
306. Schatte, G.; Chivers, T.; Jaska, C.; Sandblom, N. *Chem. Commun.* **2000**, 1657–1658.
307. Chivers, T.; Parvez, M.; Schatte, G. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5171–5177.
308. Kobayashi, K.; Deguchi, N.; Takahashi, O.; Tanaka, K.; Horn, E.; Kikuchi, O.; Furukawa, N. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1746–1748.
309. Domasevitch, K. V.; Skopenko, V. V.; Rusanov, E. B. *Z. Naturforsch.* **1996**, *B51*, 832–837.
310. Alcock, N. W.; Harrison, W. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 709–712.
311. Beckmann, J.; Dakternieks, D.; Duthie, A.; Lewcenko, N. A.; Mitchell, C.; Schürmann, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 1856–1862.
312. Minoura, M.; Sagami, T.; Akiba, K.-y.; Modrakowski, C.; Sudau, A.; Seppelt, K.; Wallenhauer, S. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2827–2829.
313. Jang, M.; Janzen, A. F. *J. Fluorine Chem.* **1991**, *52*, 45–50.
314. Ahmed, L.; Morrison, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7411–7413.
315. Janzen, A. F.; Alam, K.; Blackburn, B. J. *J. Fluorine Chem.* **1989**, *42*, 173–178.
316. Grelbig, T.; Krügerke, T.; Seppelt, K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *544*, 74–80.
317. Secco, A. S.; Alam, K.; Blackburn, B. J.; Janzen, A. F. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2125–2129.
318. Alam, K.; Janzen, A. F. *J. Fluorine Chem.* **1985**, *27*, 467–469.
319. Klein, G.; Naumann, D. *J. Fluorine Chem.* **1985**, *30*, 259–268.
320. Tötsch, W.; Sladky, F. *Z. Naturforsch.* **1983**, *B38*, 1025–1026.

F. Literaturverzeichnis

321. Feynman, R. P.; Leighton, R. B.; Sands, M. *Feynman Vorlesungen über Physik*; Oldenbourg: München, 4. Auflage; 2001.
322. Shriver, D. F.; Drezzon, M. A. *The manipulation of air sensitive compounds*; A Wiley Interscience publication Wiley: New York, 1986.
323. Krief, A.; Derock, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 3083–3086.
324. Jeske, J.; Martens-von Salzen, A.; Du Mont, W.-W.; Jones, P. G. *Acta Crystallogr.* **1998**, C54, 1873–1875.
325. Kaur, R.; Singh, H. B.; Patel, R. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2719–2726.
326. Kuhn, N.; Faupel, P.; Zauder, E. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 302, C4–C6.
327. Günther, W. H. H.; Nepywoda, J.; Chu, J. Y. C. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 74, 79–84.
328. Hellwinkel, D.; Fahrbach, G. *Chem. Ber.* **1968**, 101, 574–584.
329. Leicester, H. M. *Org. Synth., Coll. Vol. 2* **1957**, 240–241.
330. Leicester, H. M.; Bergstrom, F. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 3587–3591.
331. Lederer, C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, 44, 2287–2292.
332. Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Mayer, P.; Piotrowski, H.; Ruscitti, O. P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 229–234.
333. Sheldrick, G. M. “SHELX-97”, 1997.
334. Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M.; Spagna, R. “SIR97”, 1997.
335. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Kakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.;

- Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Ciu, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. "Gaussian 2003 (Revision A.1)", 2003.
336. Klapötke, T. M.; Schulz, A.; Harcourt, R. *Quantum Chemical Methods in Main Group Chemistry*; Wiley: Chichester, 1998.
337. Klapötke, T. M.; Schulz, A. *Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie*; Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg, 1996.
338. Klapötke, T. M.; Tornieporth-Oetting, I. C. *Nichtmetallchemie*; VCH-Verlag: Weinheim, 1996.
339. Bauschlicher, C. W.; Partridge, H. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 277–282.
340. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
341. Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.
342. Becke, A. D. *Phys. Rev.* **1988**, *38*, 3098–3100.
343. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785.
344. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
345. Dunning Jr., T. H.; Hay, P. J. *Modern Theoretical Chemistry*; Plenum: New York, 3. Auflage; 1976.
346. Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.

F. Literaturverzeichnis

347. Andzelm, J.; Klobukowski, L.; Radzip-Andzelm, L.; Sakai, Y.; Tatewaki, H. *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*; Elsevier: New York, 1984.
348. Frisch, M. J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 281–289.
349. Frisch, M. J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 275–280.
350. Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503–506.
351. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
352. Martin, J. M. L.; Sundermann, A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408–3420.
353. Frisch, M.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Phys. Chem.* **1984**, *80*, 3265–3269.
354. Sucéska, M. *Test Methods for Explosives*; Springer: New York, 1995.
355. *NATO standardization agreement (STANAG) on explosives, impact sensitivity tests, No. 4489*; 1. Auflage; 1999.
356. *WIWEB-Standardarbeitsanweisung 4-5.1.02, Ermittlung der Explosionsgefährlichkeit, hier der Schlagempfindlichkeit mit dem Fallhammer*; 1. Auflage; 2002.
357. <http://www.bam.de/> (zuletzt besucht 06-2008).
358. <http://www.reichel-partner.de/> (zuletzt besucht 06-2008).
359. *NATO standardization agreement (STANAG) on explosives, impact sensitivity tests, No. 4487*; 1. Auflage; 1999.
360. *WIWEB-Standardarbeitsanweisung 4-5.1.02, Ermittlung der Explosionsgefährlichkeit, hier der Reibeempfindlichkeit am Reibeapparat*; 1. Auflage; 2002.
361. Schlag: unempfindlich > 40 J, weniger empfindlich ≥ 35 J, empfindlich ≥ 4 J, sehr empfindlich ≤ 3 J. Reibung: unempfindlich > 360 N, weniger empfindlich = 360 N, empfindlich < 360 N und > 80 N, sehr empfindlich ≤ 80 N, extrem empfindlich ≤ 10 N; gemäß *UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods*.

362. <http://www.ozm.cz/en/sensitivity-tests/small-scale-electrostatic-discharge-tester/> (zuletzt besucht 06-2008).
363. <http://www.linseis.com/> (zuletzt besucht 06-2008).

Publikationsliste

Zuschriften

- Synthesis and Structures of Cycloalkanetellurium(IV) Fluorides and Azides
Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, Peter Mayer, and Matthias Scherr
Z. Naturforsch. **2006**, *61b*, 528–534.
- Polyfluorinated hexabenzyl hexaazaisowurtzitanes
Tobias Kerscher, Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, Kurt Polborn,
and Matthias Scherr
J. Fluorine Chem. **2006**, *127*, 1030–1035.
- Formation of Unexpected Selenium-Rich Compounds by Selenation of the Very
Bulky $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CLi}$: *s*-Tetraselenane, a Novel Polyseleno Heterocycle
Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, Kurt Polborn, and Matthias Scherr
Eur. J. Inorg. Chem. **2006**, 2937–2941.
- Bis[acetonitrilesilver(I)] hexafluorosilicate
Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, and Matthias Scherr
Acta Crystallogr. **2006**, *E62*, m2634–m2635.
- Lithium dicyanoargentate(I) acetonitrile disolvate
Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, Peter Mayer, Matthias Scherr, and Ingo
Schwab
Acta Crystallogr. **2006**, *E62*, m2666–m2667.
- Bis(2,4,6-trimethylphenyl)tellurium(IV) Dicyanide: the First Crystal Structure for
a Tellurium Cyanide of the Type $\text{R}_2\text{Te}(\text{CN})_2$
Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, Matthias Scherr, and Ingo Schwab
Z. Anorg. Allg. Chem. **2007**, *633*, 40–42.

- 1,3-Bis[chlorobis(dimethylphenylsilyl)methyl]trisilane
Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, and Matthias Scherr
Acta Crystallogr. **2007**, *E63*, o1965–o1966.
- Tellurium(IV) fluorides and azides containing the nitrogen donor substituent $R = 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$; crystal structure of RTeF_3 and of an unusual Te(VI) fluoride salt
Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, and Matthias Scherr
Z. Anorg. Allg. Chem. **2007**, *633*, 1618–1626.
- Bis{bis[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]hydroxytelluronium} hexafluorosilicate chloroform tetrasolvate
Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, and Matthias Scherr
Acta Crystallogr. **2007**, *E63*, o4189.
- The Binary Selenium(IV) Azides $\text{Se}(\text{N}_3)_4$, $[\text{Se}(\text{N}_3)_5]^-$, and $[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$
Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, Matthias Scherr, Ralf Haiges, and Karl O. Christe
Angew. Chem. **2007**, *119*, 8840–8845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8686–8690.
- Oxygen *versus* nitrogen interactions in lithium dinitramidate dihydrate and pyridinium dinitramidate
Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, and Matthias Scherr
Acta Crystallogr. **2008**, *C64*, m17–m19.
- 2,6-Diazidotoluene
Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, Matthias Scherr, and Gunnar Spieß
Acta Crystallogr. **2008**, *E64*, o348.
- Studies on the Properties of Organoselenium(IV) Fluorides and Azides
Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, and Matthias Scherr
Inorg. Chem. **2008**, *47*, 4712–4722.
- Facile Synthesis and Crystal Structure of 1,1,1,3-Tetranitro-3-azabutane
Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, Matthias Scherr, Gunnar Spieß, and F.

Xaver Steemann

Z. Anorg. Allg. Chem. **2008**, *634*, 1244–1246.

- Homoleptic Selenium Cyanides: Attempted Preparation of $\text{Se}(\text{CN})_4$ and Redetermination of the Crystal Structure of $\text{Se}(\text{CN})_2$

Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, and Matthias Scherr

Inorg. Chem. **2008**, *47*, 7025–7028.

- Crystal structure of the first monomeric organotellurium(IV) oxide: bis(2-dimethylaminomethylphenyl)tellurium(IV) oxide

Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, and Matthias Scherr

Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. **2008**, *in Druck*.

- Synthesis and Structures of Triorganochalcogenium (Te, Se, S) Dinitramides

Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, and Matthias Scherr

Eur. J. Inorg. Chem. **2008**, <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200800565>.

- First structural characterization of solvate-free silver dinitramide, $\text{Ag}[\text{N}(\text{NO}_2)_2]$

Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, and Matthias Scherr

Dalton Trans. **2008**, *in Druck*.

- The Binary Silver Nitrogen Anion $[\text{Ag}(\text{N}_3)_2]^-$

Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, and Matthias Scherr

eingereicht.

- Binary Selenium(IV) Fluorides, Oxofluorides, and their Anions

Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, Matthias Scherr, Ralf Haiges, and Karl O. Christe

in Vorbereitung.

- Synthesis and application of trimethylsilyl dinitramide as dinitramide transfer reagent; preparation of covalent organotellurium(IV) dinitramides

Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, and Matthias Scherr

in Vorbereitung.

Vorträge

- A Study of Fluorinated Hexabenzyl Hexaazaisowurtzitanes
18th International Symposium on Fluorine Chemistry,
Bremen/Germany, August 2006
Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, Kurt Polborn, and Matthias Scherr
- Synthesis and structural characterization of organoselenium(IV) fluorides as pre-
cursors for new selenium(IV) azides
15th European Symposium on Fluorine Chemistry,
Prague/Czech Republic, July 2007
Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, and Matthias Scherr

Posterbeiträge

- Synthesis and Structures of Cycloalkanetellurium(IV) Fluorides and Azides
18th International Symposium on Fluorine Chemistry,
Bremen/Germany, August 2006
Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, Peter Mayer, and Matthias Scherr
- Tellurium fluorides and azides containing the nitrogen donor substituent
 $R = 2\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4$
15th European Symposium on Fluorine Chemistry,
Prague/Czech Republic, July 2007
Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, and Matthias Scherr

Lebenslauf

PERSÖNLICHE ANGABEN

Matthias Scherr (Dipl.-Chem.)

E-Mail: matthias.scherr@gmx.de

Geb. 01.01.1980 in Augsburg

ledig, Deutscher

WERDEGANG

09/1986 – 07/1990	Pestalozzi Grundschule Gersthofen
09/1990 – 06/1999	Paul-Klee-Gymnasium Gersthofen
10/1999 – 09/2000	Zivildienst, Sozialstation St. Peter und Paul, Augsburg
10/2000 – 12/2005	Diplomstudiengang Chemie, Wahlfach Analytische Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität, München
10/2002	Vordiplom
04/2005	Diplom
05/2005 – 12/2005	Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. T. M. KLAPÖTKE (Thema: „Untersuchungen zu Cycloalkantellur(IV)fluoriden/aziden sowie erste Hinweise zur Existenz von Tellur(II)fluoriden“)
seit 01/2006	Anfertigung dieser Dissertation bei Prof. Dr. T. M. KLAPÖTKE

BISHERIGE BESCHÄFTIGUNGEN

1996 – 2001	Ferienarbeiter/Werkstudent (mehrmals) bei SGL Carbon AG, Meitingen; Produktion und Werkzeugschleiferei
2002 – 2004	Werkstudent (mehrmals) bei F.B. Silbermann GmbH & Co KG, Gablingen; analytisches Labor (Qualitätsüberwachung) und Produktion
seit 01/2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Department Chemie und Biochemie (LMU)

Mitgliedschaften

seit 08/2007	Gesellschaft Deutscher Chemiker e. V. (GDCh)
seit 08/2007	Verband angestellter Akademiker und leitender Angestellter der chemischen Industrie e. V. (VAA)

I distrust camels or anyone else who can go a
week without a drink.

(Joe E. Lewis)