

Synthese, Strukturen und Eigenschaften von $\text{Cl}_2\text{TeSeN}_2\text{S}$ und $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]_2^{2+} [\text{XSO}_3^-]_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{CF}_3$)

Alois Haas*, Jörg Kasprowski und Michael Pryka

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

Eingegangen am 16. Oktober 1991

Key Words: 1,3,4,2,5-Thiadiselenadiazolium / 1,3 λ^4 ,4,2,5-Thiatelluraselenadiazole

Synthesis, Structures, and Properties of $\text{Cl}_2\text{TeSeN}_2\text{S}$ and $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]_2^{2+} [\text{XSO}_3^-]_2$ ($\text{X} = \text{F}, \text{CF}_3$)

Treatment of $\text{Se}(\text{NSO})_2$ with TeCl_4 provides the covalent five-membered ring species $\text{Cl}_2\text{TeNSNSe}$ (**1**). Reaction of $\text{Se}(\text{NSO})_2$ with XSO_3H ($\text{X} = \text{F}$ or CF_3) leads to bis(1,3,4,2,5-thiadiselen-

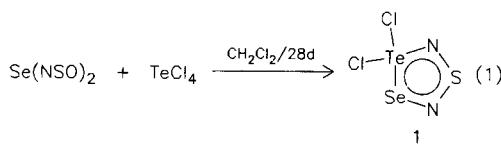
diazolium) cations with the anions FSO_3^- (**2a**) and CF_3SO_3^- (**2b**). X-ray structure analyses for **1** and **2b** are presented.

$\text{Se}(\text{NSO})_2$ ^[1–4] ermöglicht einen einfachen Zugang zu Selen-Schwefel-Stickstoff-Heterocyclen. Vergleichbare tellurhaltige Verbindungen sind bisher nur vereinzelt bekannt geworden. Ausgehend von der vielversprechenden Ausgangsverbindung $\text{Te}(\text{NSO})_2$ ^[5] gelang es durch Umsetzung mit SbCl_5 in CH_2Cl_2 nur das Ringsystem $\text{SNSNTeCl} \cdot \text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$ ^[6] zu isolieren und zu charakterisieren. Ein zweiter tellurhaltiger Heterocyclus, $(\text{ClTeNSN})_3\text{N}$ ^[7], ist aus TeCl_4 und $\text{Me}_3\text{SiNSNSiMe}_3$ synthetisiert worden. Im folgenden berichten wir über Reaktionen von $\text{Se}(\text{NSO})_2$ gegenüber TeCl_4 sowie über Protolyse mit HSO_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{CF}_3$).

3,3-Dichlor-1,3 λ^4 ,4,2,5-thiatelluraselenadiazol (**1**)

In den letzten Jahren hat sich eine umfangreiche Chemie des Fünfringbindungssystems ENENE (E = S oder Se) entwickelt. Besonders zahlreich vertreten sind kationische Spezies, für die es eine Reihe aktueller Beispiele ($\text{ClSe}_2\text{N}_2\text{S}^{+}$ ^[4], $\text{Se}_3\text{N}_2^{2+}$ ^[8] oder $\text{S}_3\text{N}_2^{2+}$ ^[9]) gibt. Durch Umsetzung von $\text{Se}(\text{NSO})_2$ mit SeCl_4 ist 1988 die Synthese der Ringspezies $\text{ClSeNSNSe}^{+}\text{Cl}^-$ gelungen^[4]. Es lag daher nahe, auch das Reaktionsverhalten von $\text{Se}(\text{NSO})_2$ gegenüber TeCl_4 zu untersuchen, um so auf analogem Wege zu einem tellurhaltigen Fünfring zu gelangen.

Läßt man $\text{Se}(\text{NSO})_2$ und TeCl_4 über mehrere Wochen aufeinander einwirken, so entsteht ein Kristallgemisch, aus dem gemäß (**1**) **1** in roten Kristallen isoliert werden kann. Die neben **1** isolierbaren Produkte sind Gegenstand aktueller Untersuchungen. Über die Ergebnisse wird in späteren Publikationen berichtet.



Das IR-Spektrum von **1** zeigt große Ähnlichkeit zu den Spektren der ClSeNSNSe -Ringe^[4].

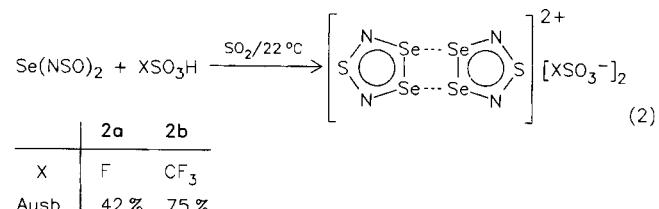
Neben den typischen Schwingungen der $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Gruppierung ν_{as} , ν_s und δ bei 1035, 941 und 429 cm^{-1} und einer $\text{Se}-\text{N}$ -Valenzschwingung (609 cm^{-1}) ist zusätzlich eine Schwingungsbande bei 559 cm^{-1} zu beobachten, die man als $\nu(\text{Te}-\text{N})$ interpretieren kann. Für $\text{Te}(\text{NSO})_2$ ist $\nu(\text{Te}-\text{N})$ bei 595 cm^{-1} zu finden^[5]. Bemerkenswert ist, daß im Massenspektrum von **1** ein intensiver Molekül-Ionen-Peak und ein entsprechendes Abbaumuster beobachtet werden. Diese Ergebnisse und die durch eine Einkristallstrukturanalyse ermittelten Te–Cl-Abstände (s. Diskussion der Strukturen) veranlassen uns, **1** als kovalente Spezies zu interpretieren.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß durch die einfache Synthese und zweifelsfreie Charakterisierung von **1** ein Einstieg in die Chemie von Te–N-Ringsystemen gefunden ist, der eine Reihe interessanter Ergebnisse verspricht.

Bis(1,3,4,2,5-thiadiselenadiazolium)-bis(fluorsulfonat) (**2a**) und -bis(trifluormethansulfonat) (**2b**)

Das Reaktionsverhalten von $\text{Se}(\text{NSO})_2$ gegenüber zahlreichen Lewissäuren wie z.B. AsF_5 , TiCl_4 oder SbCl_5 ist intensiv untersucht worden^[2–4]. In diesem Zusammenhang interessierte auch das Verhalten von $\text{Se}(\text{NSO})_2$ gegenüber protonierenden Säuren.

Setzt man $\text{Se}(\text{NSO})_2$ mit HSO_3X ($\text{X} = \text{F}, \text{CF}_3$) im Verhältnis 1:1 um, so können dunkelgrünblaue Kristalle isoliert werden. Farbe, thermisches Verhalten, Elementaranalyse, IR- und Massenspektrum der Produkte lassen den Schlüß zu, daß – wie auch bei den Umsetzungen von $\text{Se}(\text{NSO})_2$



mit MF_5 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$ oder Nb) – das dimere Kation $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]_2^{2+}$ in Form der Salze **2a** und **2b** gemäß (2) entstanden ist.

Um im Falle der Sulfonate **2a** und **2b** das Vorhandensein einer monomeren, kationischen Einheit ausschließen zu können, haben wir von **2b** eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt (s. unten).

Wählt man einen Säureüberschuß (3:1 oder 5:1), so kann zwar ^{77}Se -NMR-spektroskopisch neben einer Resonanz bei $\delta = 1600$ auch ein für das Dikation $\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}^{2+}$ charakteristisches Signal ($\delta = 2400$) beobachtet werden, jedoch können nach Entfernen des Lösungsmittels IR-spektroskopisch nur **2a** bzw. **2b** nachgewiesen werden.

Molekülstrukturen von **1** und **2b**

Abbildung 1 zeigt eine ORTEP-Zeichnung von **1**. Der mit 2.007 Å gefundene Te–N-Bindungsabstand ist im Vergleich zu den Te–N-Einfachbindungsabständen von $\text{Te}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit 2.045 bzw. 2.053 Å^[10] oder $\text{Te}(\text{NSO})_2$ mit 2.039 Å^[5] leicht verkürzt. Nach Pauling ist für den Te–N-Einfachbindungsabstand ein Wert von 2.04 Å zu erwarten^[11]. Ähnliche Te–N-Bindungsabstände beobachtet man in den Ringsystemen $(\text{Ph}_3\text{PNTeCl}_3)_2 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1.996 Å)^[12] und $(\text{CITeNSN})_3\text{N}$ (2.033 Å)^[7]. Zwar findet man in **1** mit $d[\text{Te} - \text{Cl}(1)] = 2.782$ und $d[\text{Te} - \text{Cl}(2)] = 2.403$ Å deutlich unterschiedliche Te–Cl-Bindungsabstände, jedoch ist die Differenz nicht so stark ausgeprägt wie zwischen den endständigen (2.311 Å) und den verbrückenden Cl-Atomen (2.929 Å) im tetrameren TeCl_4 ^[13]. Analog zu TeCl_4 kann **1** als polymeres Netzwerk mit verzerrt oktaedrischer Koordination am Te-Atom interpretiert werden (Abb. 2). So sind in **1** die intermolekularen Te–N- (3.210 Å) sowie Te–Cl(1)-Abstände (2.933 Å) kürzer als die Summe der entsprechenden von der Waals-Radien, die 3.70 bzw. 4.00 Å^[11] betragen.

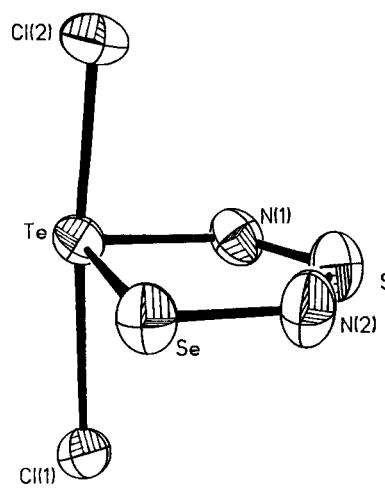


Abb. 1. Molekülstruktur von **1**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Te–Se 2.542(1), Te–N(1) 2.007(6), Te–Cl(2) 2.403(2), S–N(1) 1.549(6), Te–Cl(1) 2.782(2), Se–N(2) 1.813(6), S–N(2) 1.526(6); Se–Te–Cl(2) 94.6(1), N(1)–Te–Cl(2) 88.5(2), Te–Se–N(2) 94.0(2), Te–N(1)–S 118.9(3), Se–Te–N(1) 88.2(2), Se–Te–Cl(1) 86.9(1), N(1)–Te–Cl(1) 85.4(2), Cl(1)–Te–Cl(2) 173.6(1), N(1)–S–N(2) 116.5(3), Se–N(2)–S 122.3(4)

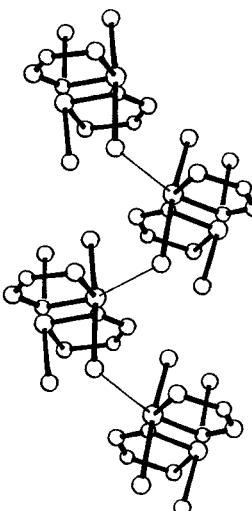


Abb. 2. Polymere Ketten im Kristallgitter von **1**

Die Einkristallröntgenstrukturanalyse von **2b** steht im Einklang mit den bereits beschriebenen Derivaten des dimeren Kations $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]_2^{2+}$ ^[14]. Wie diese trägt **2b** ein In-

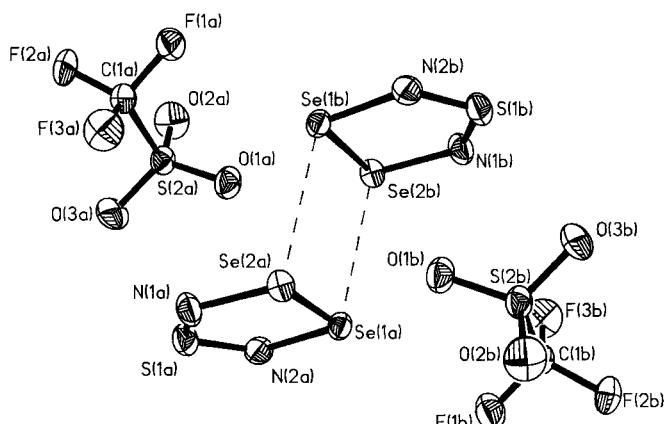


Abb. 3. Molekülstruktur von **2b**; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]; Se(1a)–Se(2a) 2.363(1), Se(2a)–N(1a) 1.789(4), Se(1a)–N(2a) 1.786(4), S(1a)–N(1a) 1.552(5), S(1a)–N(2a) 1.560(5), Se(1a)–Se(2b) 3.084, Se(2a)–Se(1b) 3.084, Se(2a)–Se(1a)–N(2a) 93.8(1), Se(1a)–Se(2a)–N(1a) 93.8(1), N(1a)–S(1a)–N(2a) 113.2(2), Se(1a)–N(2a)–S(1a) 119.5(3), Se(2a)–N(1a)–S(1a) 119.6(3)

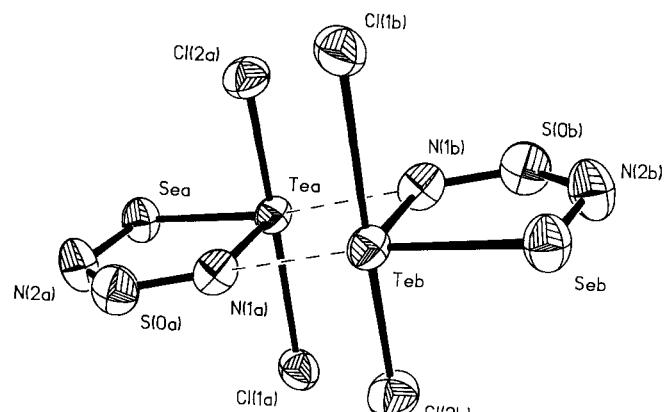


Abb. 4. Dimere Einheiten im Kristallgitter von **1**



versionszentrum inmitten der durch die beiden Fünfringe aufgespannten Ebene (Abb. 3). Die Bindungslängen und -winkel unterscheiden sich ebenfalls nicht signifikant, so daß auch im Falle von **2b** eine dimere kationische Spezies $[\text{Se}_2\text{N}_2\text{S}]_2^{2+}$ angenommen werden muß.

Auch im Kristallgitter von **1** können aufgrund der sekundären Te–N-Bindungen dimere Einheiten formuliert werden (Abb. 4). Der entstehende viergliedrige Te_2N_2 -Ring ist analog zum Se_4 -Ring in **2b** aufgrund der Zentrosymmetrie des Moleküls planar.

Experimenteller Teil

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen mit hinreichendem Dampfdruck wurden in einer Standard-Vakuum-Apparatur mit Young-Ventilen, Feststoffe in einer Glove-Box (Firma M. Braun GmbH, München) gehandhabt. Als Inertgas diente über Sicapent getrocknetes Argon (4N). Glasgeräte wurden vor Gebrauch im Argonstrom bzw. i. Vak. ($< 10^{-3}$ mbar) getrocknet. Die Lösemittel SO_2 und CH_2Cl_2 wurden vor Gebrauch über Sicapent bzw. Molekülsieb getrocknet. – IR: KBr-Preßlinge, Bruker IFS 85 FT (4000 – 400 cm^{-1}). Sehr schwache Banden und Schultern werden nicht aufgeführt. – MS: Varian MAT-CH 5, 70 eV, Emission 10 μA . – Die Darstellung von $\text{Se}(\text{NSO})_2$ erfolgte nach Literaturangaben^[11], TeCl_4 und XSO_3H ($\text{X} = \text{F}, \text{CF}_3$) wurden in handelsüblicher Form eingesetzt.

Röntgenstrukturanalysen von **1 und **2b**:** Atomkoordinaten und thermische Parameter enthalten die Tabellen 1 und 2.

Kristallstrukturanalyse^[15] von **1 bei 20°C:** $\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SSeTe}$, Kristallgröße $0.48 \times 0.2 \times 0.3$ mm, orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 8.432(4)$, $b = 7.939(4)$, $c = 19.974(6)$ Å, $V = 1337.1(10)$ Å 3 ,

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und thermische Parameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **1**. $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Te	8951(1)	691(1)	5896(1)	38(1)
Se	9928(1)	1763(1)	7022(1)	48(1)
S	12517(2)	462(3)	6194(1)	56(1)
N(1)	11193(6)	24(7)	5686(3)	46(2)
N(2)	11988(7)	1279(8)	6849(3)	59(2)
Cl(1)	8714(2)	-2466(2)	6491(1)	52(1)
Cl(2)	9418(2)	3305(2)	5322(1)	54(1)

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und thermische Parameter [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] von **2b**. $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$

Atom	x	y	z	U_{eq}
Se(1)	1777(1)	8982(1)	5498(1)	25(1)
Se(2)	1059(1)	10880(1)	6621(1)	26(1)
S(1)	631(2)	8740(1)	8529(2)	34(1)
S(2)	-3413(2)	8660(1)	7321(2)	28(1)
F(1)	-4818(4)	10690(3)	6446(4)	43(1)
F(2)	-5632(4)	9942(4)	8533(4)	47(1)
F(3)	-3455(4)	10899(3)	8470(4)	50(1)
O(1)	-2176(5)	9034(3)	6306(4)	37(1)
O(2)	-4601(5)	7926(4)	6632(5)	47(1)
O(3)	-2870(5)	8251(4)	8769(5)	43(1)
N(1)	526(5)	10170(4)	8359(5)	33(1)
N(2)	1315(5)	8085(4)	7121(5)	31(1)
C(1)	-4367(6)	10126(5)	7731(6)	30(2)

$Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 3.353 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo}-K_{\alpha}) = 0.71073 \text{ \AA}$, Siemens-R3m/V-Diffraktometer, Meßmethode ω , $[(\sin \Theta)/\lambda]_{\text{max}} = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$, 1807 gemessene Reflexe $[+h +k +l]$, gemittelt zu 1538, davon 1338 beobachtet [$F > 2.0 \sigma(F)$], Strukturlösung durch direkte Methoden, empirische Absorptionskorrektur, 64 verfeinerte Parameter, $R = 0.0373$, $R_w = 0.0368$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], maximale Restelektronendichte = 0.96 eÅ $^{-3}$, Programm: SHELXTL PLUS.

Kristallstrukturanalyse^[15] von **2b bei 20°C:** $\text{C}_2\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_4\text{Se}_4$, Kristallgröße $0.1 \times 0.15 \times 0.3$ mm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.657(2)$, $b = 10.783(2)$, $c = 8.893(2)$ Å, $\beta = 90.55(3)^\circ$, $V = 830.1(3)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 2.937 \text{ g cm}^{-3}$, $\lambda(\text{Mo}-K_{\alpha}) = 0.71073 \text{ \AA}$, Siemens R3m/V Diffraktometer, Meßmethode ω , $[(\sin \Theta)/\lambda]_{\text{max}} = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$, 2128 gemessene Reflexe $[+h +k \pm l]$, gemittelt zu 1893, davon 1447 beobachtet [$F > 6.0 \sigma(F)$]. Strukturlösung durch direkte Methoden, empirische Absorptionskorrektur, 119 verfeinerte Parameter, $R = 0.0326$, $R_w = 0.0360$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], maximale Restelektronendichte = 1.21 eÅ $^{-3}$, Programm: SHELXTL PLUS.

3,3-Dichlor-1,3,4,4,2,5-thiatelluraselenadiazol (1): In ein 50-mL-Carius-Rohr mit Young-Ventil werden 0.52 g (2.6 mmol) $\text{Se}(\text{NSO})_2$, 0.65 g (2.4 mmol) TeCl_4 und 10 ml CH_2Cl_2 gegeben. Nach kurzzeitigem Schütteln erwärmt man das Gemisch 14 d auf 35°C und läßt es weitere 14 d bei 22°C stehen. Bereits nach 24 h hat sich ein dunkelgrüner kristalliner Niederschlag gebildet, und nach 28 h sind zusätzlich dunkelrote Kristalle von **1** zu erkennen. Nach 28 d wird die rote Lösung dekantiert, das Kristallgemisch zweimal mit ca. 10 ml CH_2Cl_2 gewaschen und 24 h i. Vak. getrocknet. Das an Luft sehr langsam zersetzbare **1** wird unter einem Mikroskop in einer mit Argon gefluteten Kristallisationsschale mechanisch aussortiert. Ausb. 0.22 g (27%), Schmp. 191°C (Zers., ab 174°C Schwarzfärbung). – IR: $\tilde{\nu} = 1035 \text{ cm}^{-1}$ (vs), 941 (s), 609 (s), 559 (s), 429 (m). – MS (110°C): m/z (%) = 338 (17) [M^+], 303 (78) [$\text{ClIN}_2\text{SSeTe}^+$], 292 (23) [$\text{Cl}_2\text{NSeTe}^+$], 268 (41) [N_2SSeTe^+], 257 (25) [ClIN_2Te^+], 246 (16) [Cl_2NSTe^+], 222 (47) [NSeTe^+], 208 (29) [SeTe^+], 200 (60) [Cl_2Te^+], 176 (48) [NSTe^+], 165 (80) [ClTe^+], 144 (20) [NTe^+], 130 (73) [Te^+], 94 (75) [NSe^+], 80 (57) [Se^+], 46 (100) [NS^+], 35 (50) [Cl^+], 32 (40) [S^+].

$\text{Cl}_2\text{N}_2\text{SSeTe}$ (337.5) Ber. Cl 21.01 N 8.30 S 9.50
Gef. Cl 22.2 N 8.5 S 9.9

Bis(1,3,4,2,5-thiadiselenadiazolium)-bis(fluorsulfonat) (2a): In einer Glasapparatur bestehend aus zwei 50-mL-Carius-Rohren mit Young-Ventil, die über eine Glasfritte (D3) miteinander verbunden sind, wird eine Lösung von 0.68 g (3.4 mmol) $\text{Se}(\text{NSO})_2$ in 20 ml SO_2 mit flüssigem Stickstoff abgekühlt. Dazu werden 0.34 g (3.4 mmol) FSO_3H kondensiert. Während sich das Gemisch unter Röhren auf 22°C erwärmt, färbt es sich tiefrot. Nach 1stdg. Röhren läßt man es 5 d bei 22°C stehen. Nach 24 h beginnen dunkelgrünblaue Kristalle von **2a** zu wachsen. Zusätzlich entstehen farblose Kristalle von $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ (IR-spektroskopisch charakterisiert). Nach 5 d wird die rote Lösung dekantiert und das Kristallgemisch mehrmals mit ca. 1 ml SO_2 gewaschen. Durch diesen Vorgang kann das $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ in die Fritte gespült werden. Das verbleibende **2a** wird 24 h i. Vak. getrocknet. Falls nötig, kann **2a** unter einem Mikroskop in einer mit Argon gespülten Kristallisationsschale weiter mechanisch gereinigt werden. Das an Luft sehr langsam zersetzbare **1a** ist in SO_2 , SO_2ClF und CH_2Cl_2 unlöslich. Ausb. 0.22 g (42%), Schmp. 190°C (Zers.). – IR: $\tilde{\nu} = 1293 \text{ cm}^{-1}$ (vs), 1225 (vs), 1064 (s), 994 (m), 950 (s), 760 (s), 624 (s), 585 (s), 578 (s), 562 (m), 489 (w). – MS: (≈ 200 °C): m/z (%) = 220 (37) [Se_2SN_2^+], 174 (24) [Se_2N^+], 160 (78) [Se_2^+], 126 (70) [SeSN^+], 94 (52) [SeN^+], 80 (100) [Se^+ , SO_3^+], 64 (84) [SO_2^+ , S_2^+], 46 (97) [SN^+], 32 (63) [S^+], 28 (82) [N_2^+].

$\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_4\text{Se}_4$ (634.1) Ber. N 8.83 S 20.22 Gef. N 9.5 S 20.5

Bis(1,3,4,2,5-thiadiselenadiazolium)-bis(trifluormethansulfonat) (2b): Versuchsdurchführung und Isolierung wie vorstehend. Eingesetzt werden 0.70 g (3.5 mmol) Se(NSO)₂ und 0.52 g (3.5 mmol) CF₃SO₃H. Außer 2b entstehen keine weiteren kristallinen Produkte. Löslichkeit und Verhalten an Luft gleichen den Eigenschaften von 2a. Ausb. 0.41 g (75%) 2b, Schmp. 240°C (Zers.). — IR: $\tilde{\nu}$ = 1278 cm⁻¹ (s), 1229 (vs), 1209 (vs), 1183 (s), 1150 (s), 1015 (vs), 989 (m), 942 (s), 760 (m), 719 (m), 643 (s), 629 (s), 620 (s), 578 (m), 522 (s), 513 (m), 482 (w). — MS (\approx 220°C): *m/z* (%) = 220 (16) [Se₂Sn₂⁺], 172 (21) [SeS₂N₂⁺], 160 (16) [Se₂⁺], 126 (56) [SeSN⁺], 94 (18) [SeN⁺], 92 (23) [S₂N₂⁺], 80 (52) [Se⁺, SO₃²⁻], 69 (64) [CF₃⁺], 64 (78) [SO₃²⁻, S₂²⁻], 50 (36) [CF₂⁺], 46 (95) [SN⁺], 38 (57) [F₂⁺], 32 (40) [S⁺], 31 (17) [CF⁺], 28 (100) [N₂⁺].

C₂F₆N₄O₆S₄Se₄ (734.1) Ber. C 3.27 N 7.63 S 17.47
Gef. C 3.3 N 8.4 S 18.5

CAS-Registry-Nummern

1: 138605-98-8 / 2a: 138605-99-9 / 2b: 138606-00-5 / Se(NSO)₂: 112612-12-1 / TeCl₄: 10026-07-0 / HSO₃F: 7789-21-1 / HSO₃CF₃: 1493-13-6

[¹¹] A. Haas, J. Kasprowski, *Chimia* **1987**, *41*, 340.

[¹²] A. Haas, J. Kasprowski, *Chimia* **1988**, *42*, 343–344.

[¹³] A. Haas, J. Kasprowski, *Chimia* **1990**, *44*, 57–58.

- [¹⁴] A. Haas, J. Kasprowski, K. Angermund, P. Betz, C. Krüger, Yi-Hung Tsay, S. Werner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1895–1906.
- [¹⁵] A. Haas, R. Pohl, *Chimia* **1989**, *43*, 261–262.
- [¹⁶] A. Haas, R. Pohl, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, im Druck.
- [¹⁷] H. W. Roesky, J. Münzenberg, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 73–74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 61–62.
- [¹⁸] E. G. Awere, J. Passmore, P. S. White, T. Klapötke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1415–1417.
- [¹⁹] W. V. F. Brooks, T. S. Cameron, F. Grein, S. Parsons, J. Passmore, M. J. Schriver, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1079–1081.
- [²⁰] M. Björgvinnsson, H. W. Roesky, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5140–5143.
- [²¹] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**, Chapter 7.
- [²²] J. Münzenberg, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1915–1916.
- [²³] B. Buss, B. Krebs, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2795–2800.
- [²⁴] R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4053–4060.
- [²⁵] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, DW-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55919, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[392/91]