CHIMIA 42 (1988) Nr. 10 (Oktober)

Herstellung und Charakterisierung der «Cyclothiadi(selenazenium)»-Kationen $[Se_2N_2S]_2^{2\oplus}$, $[XSe_2N_2S]^{\oplus}$ und $[Se_2N_2S]^{2\oplus}$

Alois Haas* und Jörg Kasprowski

Abstract: Bis(sulfinylamido)selenium, prepared from Se_2Cl_2 and $(CH_3)_3SiNSO$, forms with MF_5 (molar ratio 1:1) in SO_2 salts of the dimeric so-called cyclothiadi(selenazenium) cation $[Se_2N_2S]_2^{2\oplus}$ $(MF_6^{\ominus})_2$ (**1a**: M = As; **1b**: M = Sb; **1c**: M = Nb). When the compounds **1a** and **1c** are treated with Cl_2 or **1a** with Br_2 the corresponding halogenocyclothiadi(selenazenium) derivatives $[XSe_2N_2S]^{\oplus}MF_6^{\ominus}$ (**2a:** M = As, X = Cl; **2b:** M = As, X = Br; **3a:** M = Nb, X = Cl) are obtained. – Similarly $Se(NSO)_2$ reacts with $SbCl_5$ (molar ratio 1:0.5–0.7) in CH_2Cl_2 to yield $[ClSe_2N_2S]^{\oplus}SbCl_6^{\ominus}$ (**3b**). With PCl_5 in CH_2Cl_2 solution $Se(NSO)_2$ reacts to $[ClSe_2N_2S]^{\oplus}Cl^{\ominus}$ (**3c**) which provides in a metathetical reaction with $AgAsF_6$ almost quantitatively $[Se_2N_2S]^{2\oplus}(AsF_6^{\ominus})_2$ (**4**). The latter salt of a dication can also be made from $Se(NSO)_2$ and AsF_5 (molar ratio 1:3) in SO_2. Crystal structure analyses for **1a** and **3a–c** prove the suggested structures.

Kationische SN_2Se_2-Heterocyclen wurden bisher durch Umsetzung von $[(CH_3)_3Si]_2N{-}S{-}N[Si(CH_3)_3]_2$ mit SeX_4 (X = Cl, Br)[1] oder von $[Se_{4(8)}]^{2\oplus}(AsF_6^{\ominus})_2$ sowie $[Se_4]^{2\oplus}(Sb_2F_{11}^{\ominus})_2$ mit S_4N_4[2] synthetisiert. Für das Kation in $[Se_2N_2S]_2^{2\oplus}(MF_6^{\ominus})_2$ konnte eine Bis[cyclothiadi(selenazenium)]-Struktur mittels Kristallstrukturanalyse nachgewiesen werden[2]. Nach spektroskopischen Befunden sollte ein Kation dieser Konstitution auch in $[Se_2N_2S^{\oplus}X^{\ominus}]_2$ enthalten sein[1].

Da $S(NSO)_2$ mit $SbCl_5$[3] bzw. $TiCl_4$[4] zu $S_4N_4 \cdot SbCl_5$ bzw. $S_2N_2 \cdot TiCl_4$ reagiert, interessierte uns das Reaktionsverhalten von $Se(NSO)_2$. Durch Umsetzung von $(CH_3)_3SiNSO$ mit Se_2Cl_2 lässt sich $Se(NSO)_2$ in guten Ausbeuten erhalten, und wir konnten bestätigen, dass seine Struktur der von $S(NSO)_2$ entspricht[5].

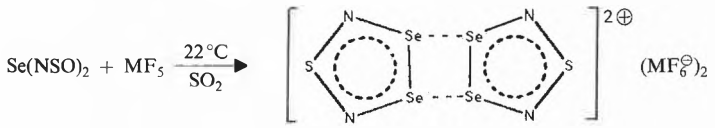
$Se(NSO)_2$ reagiert mit MF_5 bei 22 °C in SO_2 (Molverhältnis 1:1) zu $[Se_2N_2S^{\oplus}]_2(MF_6^{\ominus})_2$ (**1a–c**; siehe Schema 1). Wie aus spektroskopischen Untersuchungen, Farbe, Elementaranalyse und physikalischen Daten hervorgeht, sind die Produkte **1a** und **1b** mit den bereits bekannten Verbindungen $[Se_2N_2S]_2^{2\oplus}(MF_6^{\ominus})_2$[2] identisch, Unterschiede werden lediglich in den IR-Spektren beobachtet. Eine Kristallstrukturanalyse sicherte die Identität, so dass die früher zusätzlich angegebenen IR-Banden[2] vermutlich auf Verunreinigungen zurückzuführen sind.

Die bessere Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen ermöglichte nun auch die Herstellung neuer Derivate, wie z. B. **1c**. Halogenierungen von **1a** bzw. **1c** führten zu den bisher unbekannten 3-Halogenocyclothiadi(selenazenium)-Verbindungen (**2a**, **2b** bzw. **3a**; vgl. Schema 2), die sich aus SO_2 umkristallisieren lassen. An Luft zersetzen sich die orangefarbenen Kristalle von **2a**, **2b** bzw. **3a** sofort zu braunen bzw. schwarzen Feststoffen.

Die Struktur von **3a** wurde röntgenographisch bestimmt[6], im Kation betragen die Atomabstände d(Se-Se) = 2.377(2) Å, d(Se-N) = 1.77 Å, d(S-N) = 1.594(9) und 1.53(1) Å.

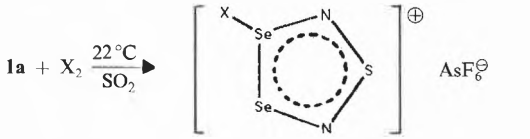
Versuche zur Iodierung von **1a** mit I_2 in SO_2 blieben erfolglos. Weitere 3-Chlorcyclothiadi (selenazenium) - Verbindungen (**3b**, **3c**) konnten durch Umsetzung von $Se(NSO)_2$ mit $SbCl_5$ oder PCl_5 in CH_2Cl_2 synthetisiert werden (Schema 3). Bei der Synthese von **3b** wurde SO_2 als weiteres Produkt IR-spektroskopisch nachgewiesen. An Luft verhält sich **3b** wie **2a**; es ist in SO_2 nur wenig, in $POCl_3$ aber sehr gut löslich. Eine Kristallstrukturanalyse[6] bestätigte die Ringstruktur des Kations.

Schema 1

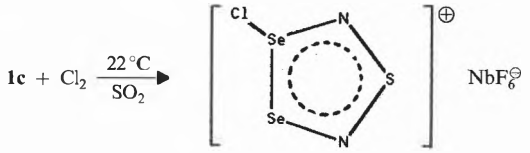


1a: M = As; 39.6%
1b: M = Sb; 38.2%
1c: M = Nb; 47.7%

Schema 2

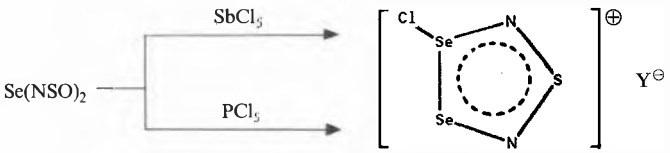


2a: X = Cl; > 90%; *m.p.* 168 °C
2b: X = Br; 99%; *m.p.* 133–135 °C



3a: > 90%, *m.p.* 156–158 °C

Schema 3



3b: Y = $SbCl_6$; orange Kristalle, *m.p.* 128–138 °C
3c: Y = Cl; orange-rote Kristalle, *m.p.* 178–180 °C

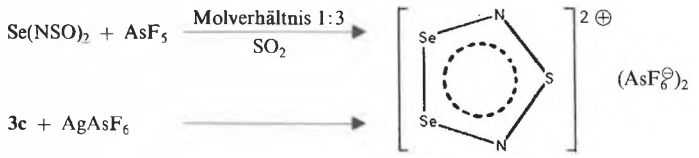
* *Korrespondenz:* Prof. Dr. A. Haas
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
Ruhr-Universität Bochum
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1
(Bundesrepublik Deutschland)

CHIMIA 42 (1988) Nr. 10 (Oktober)

Die Unlöslichkeit von **3c** in CH_2Cl_2, SO_2 und $POCl_3$ sowie der hohe Schmelzpunkt sprechen für eine ionische Verbindung, jedoch kann bisher noch nicht ausgeschlossen werden, dass beide Chloratome kovalent gebunden sind[7]. Als ein anderer Syntheseweg zu **3c** bietet sich die Chlorierung von $[Se_2N_2S^{\oplus}Cl^{\ominus}]_2$[1] an. IR-spektroskopisch ist **3c** bei der Umsetzung von $[Se_2N_2S^{\oplus}Cl^{\ominus}]_2$ mit Cl_2 in SO_2 als Hauptprodukt nachweisbar, doch selbst bei geringem Cl_2-Überschuss werden ca. 50% der Ausgangsverbindung nicht umgesetzt (vermutlich mangels Löslichkeit in SO_2). Reines **3c** ist auch durch Chlorierung von **2a** mit $POCl_3$ erhältlich: Lässt man eine Lösung von **2a** in $POCl_3$ bei 22°C stehen, so wachsen innerhalb von zwei Wochen orangerote Kristalle von **3c**.

Bei der Umsetzung von $Se(NSO)_2$ mit einem dreifachen AsF_5-Überschuss bildet sich in guter Ausbeute **4** (Schema 4), ohne dass **1a** als Zwischenprodukt nachgewiesen werden konnte. Nahezu quantitativ entsteht **4** auch bei der Reaktion von **3c** mit $AgAsF_6$.

Schema 4



4

Frisch gereinigte Kristalle von **4** sind farblos, Spuren von Verunreinigungen färben es von schwach gelb bis braun. Zusammensetzung und Struktur des extrem luftempfindlichen Dikations werden durch vollständige Elementaranalyse, IR-, Raman-, ^{77}Se-NMR- und Massenspektren sowie durch den zusätzlichen Syntheseweg bestätigt. Auch alle übrigen der hier beschriebenen neuen Verbindungen sind auf analoge Weise charakterisiert worden.

Eingegangen am 13. September 1988 [FC 149]

[1] G. Wolmershäuser, C.R. Brulet, G.B. Street, *Inorg. Chem. 17* (1978) 3586.
[2] R.J. Gillespie, J.P. Kent, J.F. Sawyer, *Inorg. Chem. 20* (1981) 4053.
[3] M. Becke-Goehring, G. Magin, *Z. Anorg. Allg. Chem. 340* (1965) 126.
[4] H.W. Roesky, J. Anhaus, W.S. Sheldrick, *Inorg. Chem. 23* (1984) 75.
[5] A. Haas, J. Kasprowski, *Chimia 41* (1987) 340.
[6] C. Krüger, unveröffentlichte Ergebnisse.
[7] Anmerkung bei der Korrektur: Die inzwischen fertiggestellte Kristallstrukturanalyse[6] bestätigt den ionischen Aufbau $[ClSe_2N_2S]^{\oplus}Cl^{\ominus}$.