

# Synthese und Struktur von $\text{SeSb}_2\text{Cl}_2(\text{NCMe}_3)_4$ – eines nur von Stickstoffatomen umgebenen Selenimids<sup>[1]</sup>

Már Björgvinsson, Herbert W. Roesky\*, Frank Pauer und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 2. September 1991

**Key Words:** Selenium imide / Nitrene complex / Antimony-nitrogen-selenium heterocycle / Selenium-nitrogen-antimony heterocycle

## Synthesis and Structure of $\text{SeSb}_2\text{Cl}_2(\text{NCMe}_3)_4$ – a Compound with a Selenium Atom Coordinated by three Nitrogen Atoms<sup>[1]</sup>

Reaction of  $\text{Se}[\text{NCMe}_3(\text{SiMe}_3)]_2$  (**2**) with  $\text{SbCl}_3$  leads to the novel tricyclic compound  $\text{SeSb}_2\text{Cl}_2(\text{NCMe}_3)_4$  (**3**). According to

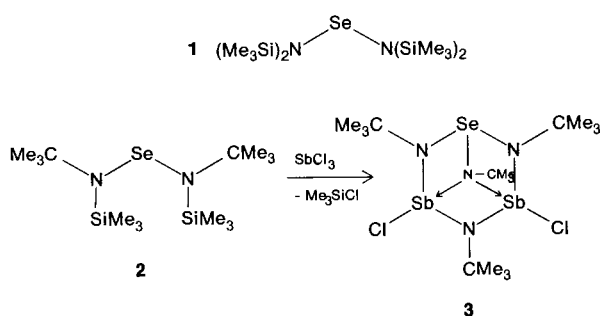
an X-ray structure analysis the six-membered  $\text{SeSb}_2\text{Cl}_2(\text{NCMe}_3)_3$  ring in **3** is bound to the  $\text{NCMe}_3$  moiety.

In den letzten Jahren hat das Interesse an Verbindungen mit Selen-Stickstoff-Bindungen zugenommen<sup>[2–11]</sup>. Dabei wurden interessante Ringstrukturen wie  $(\text{Ph}_2\text{C}_2\text{N}_3\text{Se})_2$ <sup>[4]</sup>,  $[\text{Pt}(\text{Se}_2\text{N}_2\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]\text{Cl}$ <sup>[5]</sup>,  $[\text{SeNSeNSe}]^{2+}$   $[\text{AsF}_6]_2^{-[6]}$  und  $(\text{Me}_3\text{CN})_6(\text{Se})_9$ <sup>[8]</sup> gefunden.

Kürzlich gelang uns die Darstellung und Strukturaufklärung von  $\text{Se}[\text{N}(\text{SiMe}_3)]_2$  (**1**)<sup>[12]</sup> und  $\text{Se}[\text{NCMe}_3(\text{SiMe}_3)]_2$  (**2**). Beide Verbindungen bieten sich als Startmoleküle für die Synthese neuer Se–N-Verbindungen an.

## Ergebnisse und Diskussion

$\text{Se}[\text{NCMe}(\text{SiMe}_3)]_2$  (**2**), dargestellt aus  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$ <sup>[13]</sup>, reagiert mit Antimontrichlorid in Acetonitril unter Chlortrimethylsilan-Abspaltung in einer komplexen aber reproduzierbaren Reaktion zu  $\text{SeSb}_2\text{Cl}_2(\text{NCMe}_3)_4$  (**3**).



Die gelbe kristalline Verbindung **3** fällt stets mit geringen Mengen eines orangen amorphen Pulvers an, das nach massenspektroskopischen Untersuchungen auf  $\text{Se}_6(\text{NCMe}_3)_2$  hindeutet. **3** schmilzt unter Zersetzung zwischen 128 und 131 °C und zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum drei Resonanzsignale im Intensitätsverhältnis von 1:1:2 [ $\delta(\text{CCl}_4)$ : 1.53, 1.40, 1.32].

Im Massenspektrum (FI) kann als größtes Fragment-Ion bei  $m/z = 456$  lediglich der viergliedrige  $\text{Sb}_2\text{Cl}_2(\text{NCMe}_3)_2$ -Ring beobachtet werden. Als intensivitätsstärkstes Ion tritt

$[\text{Sb}_2\text{Cl}_2(\text{NCMe}_3)_2 - \text{Me}]$  auf ( $m/z = 441$ ). Dies deutet auf die leichte Fragmentierung von **3** hin.

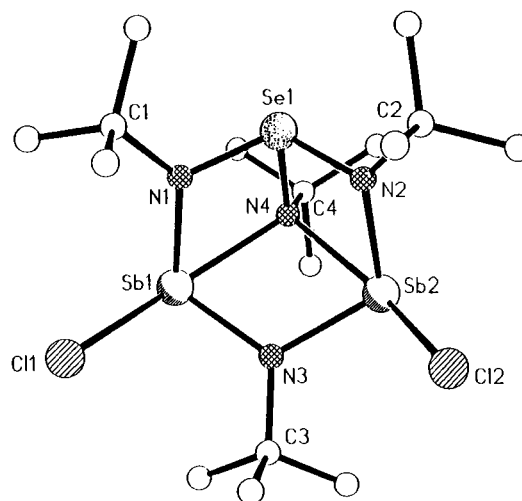
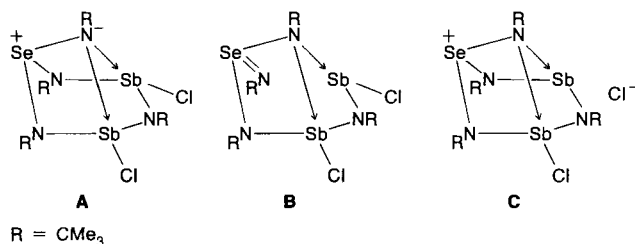


Abb. 1. Struktur von  $\text{SeSb}_2\text{Cl}_2(\text{NCMe}_3)_4$  (**3**) im Kristall; Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Sb1–Cl1 260.4(1), Sb2–Cl2 255.9(1), Sb1–N1 212.2(3), Sb1–N3 204.5(3), Sb1–N4 229.8(3), Sb2–N2 212.0(3), Sb2–N3 203.5(3), Sb2–N4 231.1(3), N1–Se1 179.1(3), N2–Se1 179.9(3), Se1–N4 183.1(2), N1–Se1–N4 87.5(1), N1–Se1–N2 109.1(1), N2–Se1–N4 87.5(1), Sb2–N2–Se1 105.5(1), Sb1–N4–Sb2 96.2(1), Sb1–N4–Se1 97.6(1), Sb2–N4–Se1 97.3(1)

Die Molekülstruktur (Abb. 1) zeigt nach Röntgenstrukturanalysen sehr unterschiedliche Sb–N-Bindungslängen. Während Sb1–N3 [204.5(3) pm] und Sb2–N3 [203.5(3) pm] im erwarteten Bereich für Sb–N-Einfachbindungen liegen<sup>[14]</sup>, sind Sb1–N1 [212.2(3) pm] und Sb2–N2 [212.0(3) pm] etwas länger und Sb1–N4 [229.8(3) pm] und Sb2–N4 [231.1(3) pm] erheblich länger. Der Mittelwert der Sb–N-Abstände im sechsgliedrigen sesselförmigen Ring ist denen in bekannten Ringsystemen vergleichbar<sup>[15–17]</sup>. Die Sb–Cl-Bindungen [260.4(1) bzw. 255.9(1) pm] sind etwa 25

pm länger als erwartet<sup>[14]</sup>. Die Se–N-Bindungen [Se1–N1 179.1(3), Se1–N2 179.9(3), Se1–N4 183.1(2) pm] sind zwar etwas kürzer als für Se(II)–N bekannt (181–190 pm)<sup>[2,3,8]</sup>, liegen jedoch in einem Bereich, wie sie für Se(IV) zu erwarten wären. Die Bindungslängen (vor allem die längeren Sb–N-Bindungen) werden am besten durch die Resonanzstruktur A erklärt.



Auch die Grenzstrukturen wie **B** und **C** sind notwendig, um die kleineren Unterschiede in den Se–N- und Sb–N-Bindungslängen zu erklären. Die Lage eines Sb-Atoms läßt sich auch als eine Zwischenstufe einer S<sub>N</sub>2-Substitutionsreaktion betrachten, die wegen sterischer Faktoren eingefroren ist.

Es ist auch denkbar, den Aufbau von **3** aus dem sechsgliedrigen SeSb<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(NCMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Ring und einem aufgesetzten Nitren, NCMe<sub>3</sub>, zu erklären.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in der Legende zur Abb. 1 mitgeteilt, Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. M.B. dankt der *Alexander von Humboldt-Stiftung* für ein Stipendium.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche werden unter trockenem Stickstoff in einer Trockenbox oder einer Glasvakuumapparatur durchgeführt. Das Lösungsmittel MeCN wurde über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet und vor Gebrauch destilliert. – MS: Varian Gerät CH5. – NMR: Bruker AM250, externer Standard TMS. – Elementaranalyse: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

3,5-Dichlor-2,4,6,7-tetrakis(1,1-dimethylethyl)-1-selena-2,4,6,7-tetraaza-3,5-distibatricyclo[3.1.1.0<sup>3,6</sup>]heptan (**3**): 0.768 g (2.09 mmol) **2** und 0.477 g (2.09 mmol) SbCl<sub>3</sub> werden in die getrennten Teile eines H-förmigen Reaktionsgefäßes aus Glas gefüllt. Dieses ist mit Teflonventilen und einer Glasfritte versehen. Die Verbindungen werden jeweils in MeCN (30 ml) gelöst und die Lösungen bei –78°C zusammengegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch Raumtemp. erreicht hat, wird es bei dieser Temp. 1 Woche unter Rühren gehalten. Dabei entsteht eine gelbe Lösung und ein orangefarbener Feststoff, der abfiltriert wird. Die gelbe Lösung wird langsam i. Vak. eingengt. Dabei entstehen gelbe Kristalle von **2** (94 mg) und geringe Mengen eines orangefarbenen, amorphen Feststoffs, der durch Dekantieren entfernt wird. Zers.-P. 128–131°C. – FI-MS: *m/z* = 456 [Sb<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(NCMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 441 [SbCl<sub>2</sub>(NCMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Me].

C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>Se (677.85) Ber. Cl 10.46 N 8.27  
Gef. Cl 10.8 N 8.2

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse<sup>[18]</sup> von **3** bei –120°C: C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>Se, *M* = 677.8, Orthorhombisch, *a* = 1587.3(3), *b* =

1713.0(2), *c* = 1861.1(6) pm, *V* = 5.0604 nm<sup>3</sup>, Raumgruppe *Pbca*, *Z* = 8,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.78 Mg/m<sup>3</sup>, 4426 Reflexe gemessen, davon 3764 unabhängige mit  $|F_o| > 3\sigma(F_o)$ ,  $2\theta = 8-48^\circ$ ,  $-4 \leq h \leq 18$ ,  $-19 \leq k \leq 19$ ,  $-21 \leq l \leq 21$  verfeinert auf *R* = 0.0215, *R<sub>w</sub>* = 0.0276; *S* = 1.70; Daten-Parameter-Verhältnis 16.6:1; Restelektronendichte: max/min 3.8/–4.3 e<sup>–</sup> nm<sup>–3</sup> × 10<sup>–2</sup>. Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Vier-Kreisdiffraktometer bei 153 K mit Mo-*K<sub>α</sub>*-Strahlung ( $\lambda$  = 71.073 pm) und Graphitmonochromator mit Hilfe einer Profilanalyse gesammelt. Die Kristallgröße betrug 0.4 × 0.5 × 0.7 mm, eine semiempirische Absorptionskorrektur ( $\mu$  = 3.79 mm<sup>–1</sup>) ergab max. und min. Transmissionen von 0.857 bzw. 0.754. SHELXTL-PC<sup>[19]</sup> wurde für alle Berechnungen benutzt. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode gelöst und nach dem Vollmatrix-Verfahren verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert [*d*<sub>CH</sub>] = 100 pm]. Atomkoordinaten siehe Tab. 1.

Tab. 1. Atomkoordinaten (× 10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (× 10<sup>–1</sup>) [pm<sup>2</sup>] von **3** [*U*(eq) berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U<sub>ij</sub>*-Tensors]

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	2403(1)	1858(1)	1567(1)	16(1)
Cl(1)	967(1)	1669(1)	2220(1)	25(1)
N(1)	3052(2)	1353(2)	2449(1)	19(1)
C(1)	2896(2)	1364(2)	3247(2)	22(1)
C(11)	2270(2)	715(2)	3440(2)	31(1)
C(12)	2551(2)	2169(2)	3450(2)	35(1)
C(13)	3723(2)	1244(2)	3648(2)	31(1)
Sb(2)	3260(1)	304(1)	663(1)	18(1)
Cl(2)	2488(1)	–1007(1)	667(1)	39(1)
N(2)	3812(2)	46(2)	1673(1)	23(1)
C(2)	4191(3)	–685(2)	1980(2)	29(1)
C(21)	4927(3)	–488(2)	2476(2)	45(1)
C(22)	3516(3)	–1129(2)	2394(2)	42(1)
C(23)	4529(3)	–1178(2)	1352(2)	40(1)
N(3)	2209(2)	939(2)	887(1)	19(1)
C(3)	1421(2)	883(2)	437(2)	24(1)
C(31)	1651(2)	597(2)	–317(2)	33(1)
C(32)	1031(2)	1699(2)	–346(2)	36(1)
C(33)	787(2)	336(2)	784(2)	35(1)
Se(1)	4015(1)	977(1)	2086(1)	16(1)
N(4)	3716(2)	1427(2)	1230(1)	15(1)
C(4)	4355(2)	1955(2)	881(2)	19(1)
C(41)	5172(2)	1504(2)	749(2)	27(1)
C(42)	3953(2)	2204(2)	167(2)	26(1)
C(43)	4514(2)	2668(2)	1356(2)	26(1)

CAS-Registry-Nummern

**2**: 139101-65-8 / **3**: 139101-66-9 / SbCl<sub>3</sub>: 10025-91-9

<sup>[1]</sup> Herrn Professor *Joseph Grobe* zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>[2]</sup> A. Gieren, V. Lamm, R. C. Haddon, M. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5070–5073.

<sup>[3]</sup> A. Haas, J. Kasprowski, *Chimia* **1987**, *41*, 340.

<sup>[4]</sup> R. T. Oakley, R. W. Reed, A. W. Cordes, S. L. Craig, J. B. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7745–7749.

<sup>[5]</sup> P. F. Kelly, I. P. Parkin, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1052–1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1047.

<sup>[6]</sup> E. G. Awere, J. Passmore, P. S. White, T. Klapötke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1415–1417.

<sup>[7]</sup> R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1251–1259.

<sup>[8]</sup> H. W. Roesky, K. L. Weber, J. W. Bats, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2686–2692.

<sup>[9]</sup> H. W. Roesky, K. L. Weber, U. Seseke, W. Pinkert, M. Nolte-meyer, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 565–571.

<sup>[10]</sup> V. Chandrasekhar, T. Chivers, J. F. Fait, S. S. Kumaravel, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5373–5374.

- [11] D. Fenske, A. Frankenau, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1990**, 45, 427–432.
- [12] M. Björgvinsson, H. W. Roesky, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5140–5143.
- [13] M. Björgvinsson, H. W. Roesky, F. Pauer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, im Druck.
- [14] R. Blom, A. Haaland, *J. Mol. Struct.* **1985**, 128, 21–27.
- [15] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 388, 207–217.
- [16] G. Rajca, W. Schwarz, J. Weidlein, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, 39, 1219–1223.
- [17] W. Neubert, H. Pritzkow, H. P. Latscha, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 298–299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 287.
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55668, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] SHELXTL-PC Programm, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1990**.

[339/91]