

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

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^[1]

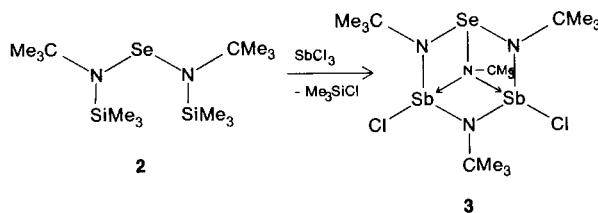
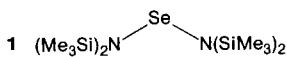
Reaction of $\text{Se}[\text{NCMe}_3(\text{SiMe}_3)_2]$ (2) with SbCl_3 leads to the novel tricyclic compound $\text{SeSb}_2\text{Cl}_2(\text{NCMe}_3)_4$ (3). According to an X-ray structure analysis the six-membered $\text{SeSb}_2\text{Cl}_2(\text{NCMe}_3)_3$ ring in 3 is bound to the NCMe_3 moiety.

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

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

Ergebnisse und Diskussion

$\text{Se}[\text{NCMe}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (2), dargestellt aus $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ und Se_2Cl_2 ^[13], 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 $^1\text{H-NMR}$ -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 intensitätsstärkstes 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.

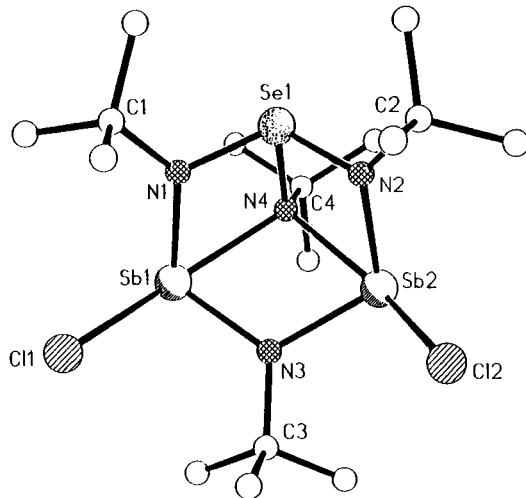
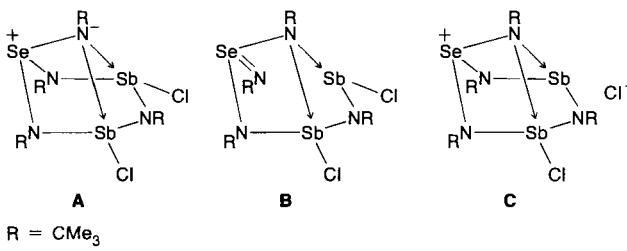


Abb. 1. Struktur von $\text{SeSb}_2\text{Cl}_2(\text{NCMe}_3)_4$ (3) im Kristall; Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Sb_1-Cl_1 260.4(1), Sb_2-Cl_2 255.9(1), Sb_1-N_1 212.2(3), Sb_1-N_3 204.5(3), Sb_1-N_4 229.8(3), Sb_2-N_2 212.0(3), Sb_2-N_3 203.5(3), Sb_2-N_4 231.1(3), N_1-Se_1 179.1(3), N_2-Se_1 179.9(3), Se_1-N_4 183.1(2), $\text{N}_1-\text{Se}_1-\text{N}_4$ 87.5(1), $\text{N}_1-\text{Se}_1-\text{N}_2$ 109.1(1), $\text{N}_2-\text{Se}_1-\text{N}_4$ 87.5(1), $\text{Sb}_2-\text{N}_2-\text{Se}_1$ 105.5(1), $\text{Sb}_1-\text{N}_4-\text{Sb}_2$ 96.2(1), $\text{Sb}_1-\text{N}_4-\text{Se}_1$ 97.6(1), $\text{Sb}_2-\text{N}_4-\text{Se}_1$ 97.3(1)

Die Molekülstruktur (Abb. 1) zeigt nach Röntgenstrukturanalysen sehr unterschiedliche Sb–N-Bindungslängen. Während Sb_1-N_3 [204.5(3) pm] und Sb_2-N_3 [203.5(3) pm] im erwarteten Bereich für Sb–N-Einfachbindungen liegen^[14], sind Sb_1-N_1 [212.2(3) pm] und Sb_2-N_2 [212.0(3) pm] etwas länger und Sb_1-N_4 [229.8(3) pm] und Sb_2-N_4 [231.1(3) pm] erheblich länger. Der Mittelwert der Sb–N-Abstände im sechsgliedrigen sesselförmigen Ring ist denen in bekannten Ringsystemen vergleichbar^[15–17]. Die Sb–Cl-Bindungen [260.4(1) bzw. 255.9(1) pm] sind etwa 25

pm länger als erwartet^[14]. 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)^[2,3,8], 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 $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitutionsreaktion betrachten, die wegen sterischer Faktoren eingefroren ist.

Es ist auch denkbar, den Aufbau von 3 aus dem sechsgliedrigen $\text{SeSb}_2\text{Cl}_2(\text{NCMe}_3)_3$ -Ring und einem aufgesetzten Nitren, NCMe_3 , 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_4O_{10} 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-teatraaza-3,5-distibatricyclo[3.1.1.0^{3,6}]heptan (3): 0.768 g (2.09 mmol) 2 und 0.477 g (2.09 mmol) SbCl_3 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. eingeengt. 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: $m/z = 456$ [$\text{Sb}_2\text{Cl}_2(\text{NCMe}_3)_2$], 441 [$\text{SbCl}_2(\text{NCMe}_3)_2 - \text{Me}$].

$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Sb}_2\text{Se}$ (677.85) Ber. Cl 10.46 N 8.27
Gef. Cl 10.8 N 8.2

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[18] von 3 bei -120°C : $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Sb}_2\text{Se}$, $M = 677.8$, Orthorhombisch, $a = 1587.3(3)$, $b =$

1713.0(2), $c = 1861.1(6)$ pm, $V = 5.0604 \text{ nm}^3$, Raumgruppe $Pbca$, $Z = 8$, $Q_{\text{ber.}} = 1.78 \text{ Mg/m}^3$, 4426 Reflexe gemessen, davon 3764 unabhängige mit $|F_0| > 3\sigma(F_0)$, $2\Theta = 8–48^\circ$, $-4 \leq h \leq 18$, $-19 \leq k \leq 19$, $-21 \leq l \leq 21$ verfeinert auf $R = 0.0215$, $R_w = 0.0276$; $S = 1.70$; Daten-Parameter-Verhältnis 16.6:1; Restelektronendichte: max/min $3.8/-4.3 \text{ e}^- \text{ nm}^{-3} \times 10^{-2}$. Intensitäten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED-Vier-Kreisdiffraktometer bei 153 K mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) und Graphitmonochromator mit Hilfe einer Profilanalyse gesammelt. Die Kristallgröße betrug $0.4 \times 0.5 \times 0.7$ mm, eine semiempirische Absorptionskorrektur ($\mu = 3.79 \text{ mm}^{-1}$) ergab max. und min. Transmissionen von 0.857 bzw. 0.754. SHELXTL-PC^[19] 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 [$(d_{\text{CH}}) = 100$ pm]. Atomkoordinaten siehe Tab. 1.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\times 10^{-1}$ [pm^2]) von 3 [$U(\text{eq})$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors]

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Sb(1)	2403(1)	1858(1)	1567(1)	16(1)
C1(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)
C1(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_3 : 10025-91-9

- ^[1] Herr Professor Joseph Grobe zum 60. Geburtstag gewidmet.
- ^[2] A. Gieren, V. Lamm, R. C. Haddon, M. L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5070–5073.
- ^[3] A. Haas, J. Kasprowski, *Chimia* **1987**, *41*, 340.
- ^[4] R. T. Oakley, R. W. Reed, A. W. Cordes, S. L. Craig, J. B. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7745–7749.
- ^[5] 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.
- ^[6] E. G. Awere, J. Passmore, P. S. White, T. Klapötke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1415–1417.
- ^[7] R. J. Gillespie, J. P. Kent, J. F. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1251–1259.
- ^[8] H. W. Roesky, K. L. Weber, J. W. Bats, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2686–2692.
- ^[9] H. W. Roesky, K. L. Weber, U. Seseke, W. Pinkert, M. Noltemeyer, W. Clegg, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 565–571.
- ^[10] V. Chandrasekhar, T. Chivers, J. F. Fait, S. S. Kumaravel, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5373–5374.

Synthese und Struktur von $\text{SeSb}_2\text{Cl}_2(\text{NCMe}_3)_4$

- [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 Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [¹⁹] SHELXTL-PC Programm, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1990**.

[339/91]