

DIMETHYLDICHLOROANTIMON-AZID UND -CYANAT

H.G. NADLER und K. DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 27. November 1974)

Summary

Dimethyldichloroantimony azide and cyanate, prepared by the reaction of Me_2SbCl_3 with NaN_3 and AgNCO , respectively, form as shown by mass, IR and Raman spectroscopic data dimeric compounds of the type $\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{Sb}(\text{X})_2\text{SbCl}_2\text{Me}_2$ ($\text{X} = \text{N}_3, \text{NCO}$), bridged by the α -N-atoms of the N_3 -groups or by the N-atoms of the NCO groups, respectively.

Zusammenfassung

Die aus Me_2SbCl_3 und NaN_3 bzw. AgNCO zugänglichen Verbindungen, Dimethyldichloroantimon-azid und -cyanat, bilden nach den Massenspektren und den IR- und Raman-Spektren dimere, über die α -N-Atome der Azidogruppen bzw. über die N-Atome der Cyanatogruppen verbrückte Moleküle des Typs $\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{Sb}(\text{X})_2\text{SbCl}_2\text{Me}_2$ mit $\text{X} = \text{N}_3, \text{NCO}$.

I. Darstellung und Eigenschaften von $[\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{SbN}_3]_2$ und $[\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{SbNCO}]_2$

Dimeres, über die α -N-Atome der Azidogruppen verbrücktes Tetrachlorantimonazid $[\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{SbN}_3]_2$ entsteht aus SbCl_5 und Trimethylsilylazid [1], Chlorazid [2] bzw. Natriumazid [3,4], wobei im letzteren Fall die Primärstufe der Substitution in einer Addition des N_3^- -Ions an das SbCl_5 zu dem isolierbaren Komplex $[\text{SbCl}_5\text{N}_3]^-$ führt. Bei Versuchen, das Lewis-acide Verhalten von Dimethylantimontrichlorid gegenüber verschiedenen Halogenid- und Pseudohalogenidionen zu prüfen, fanden wir, dass nur F^- und CN^- zu definierten Komplexen führen [6]. Dieses Verhalten ist durch die Bildung von (1/1)-Addukten mit Dimethylsulfoxid u.a. im Prinzip bekannt [5]. Mit N_3^- bzw. NCO^- jedoch findet Substitution gemäss Gl. 1 statt.

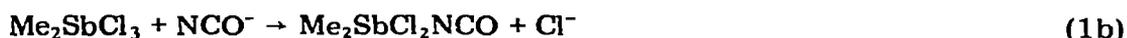
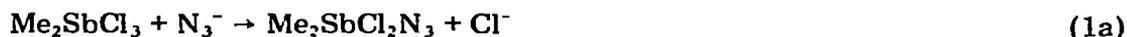


TABELLE I

SCHWINGUNGSSPEKTREN UND ZUORDNUNGSVORSCHLÄGE VON $[\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{SbN}_3]_2$ (I) UND $[\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{SbNCO}]_2$ (II)

I		II		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	
		3550ss ^a	3545ss	2205 + 1305
3320ss		3490ss		2102 + 1250
2480ss	2922st		2930st	2 X 1250
		2205sst	2205	$\nu(\text{CH}_3)$
2102sst			2195ss	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$
2080(Sch)				$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$
	2090m			$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$
		1728s		
			1374m	$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$
		1305s		$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$
1250st	1243ss			$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$
1220m	1219st	1229m	1228st	$\delta(\text{CH}_3)$
1200ss	1200ss	1210(Sch)	1210(Sch)	$\delta(\text{CH}_3)$
		1119m		
880(Sch)		890(Sch)		$\rho(\text{CH}_3)$
838st		853sst		$\rho(\text{CH}_3)$
		780(Sch)		$\rho(\text{CH}_3)$
		665sst	662m	$\delta(\text{NCO})$
650st	653m			$\delta, \gamma(\text{N}_3)$
		612st		$\gamma(\text{NCO})$
575m	565st	579s	571st	$\nu(\text{SbC})$
519st	518sst	528st	520sst	$\nu(\text{SbC})$
419sst	418sst	453sst	448sst	$\nu(\text{SbN})$
363s		360s	360m	$\nu(\text{SbN})$
305(Sch)				$\nu(\text{SbCl}_2)$
293sst		298sst		$\nu(\text{SbCl}_2)$
	270sst		270sst	$\nu(\text{SbCl}_2)$
237m	232m	227m-st	222sst	$\nu(\text{SbCl}_2)$
	217m			
185m	175s	192m-st	188m	$\delta(\text{CSbC})$
	159m		156m	$\delta(\text{SbCl}_2)$
136m(br)		134m(br)		$\delta(\text{SbCl}_2)$
	123st			$\delta(\text{SbCl}_2)$
			100st	$\delta(\text{SbCl}_2)$

^asst, sehr stark; st, stark; m, mittel; s, schwach; ss, sehr schwach; (Sch), Schulter; (br), breit.

Die zentrosymmetrischen Strukturen der Punktgruppen C_{2h} und D_{2h} erfordern Alternativverbot in den beiden spektroskopischen Effekten. Man erkennt, dass dieses in nennenswertem Ausmass nur im langwelligen Teil zu beobachten ist und somit erfahrungsgemäss nur für die Gerüstschwingungen zutrifft. Dagegen lassen sich z.B. die inneren Schwingungen der CH_3 -Gruppen als weitgehend ungekoppelt zueinander behandeln, so dass sie in den Spektren zufällig entarten. Die Schwingungen des $\rho(\text{CH}_3)$ -Typs sind nur in den IR-Spektren erkennbar; sie sind allgemein in den Raman-Spektren mit höchstens geringen Intensitäten beobachtbar.

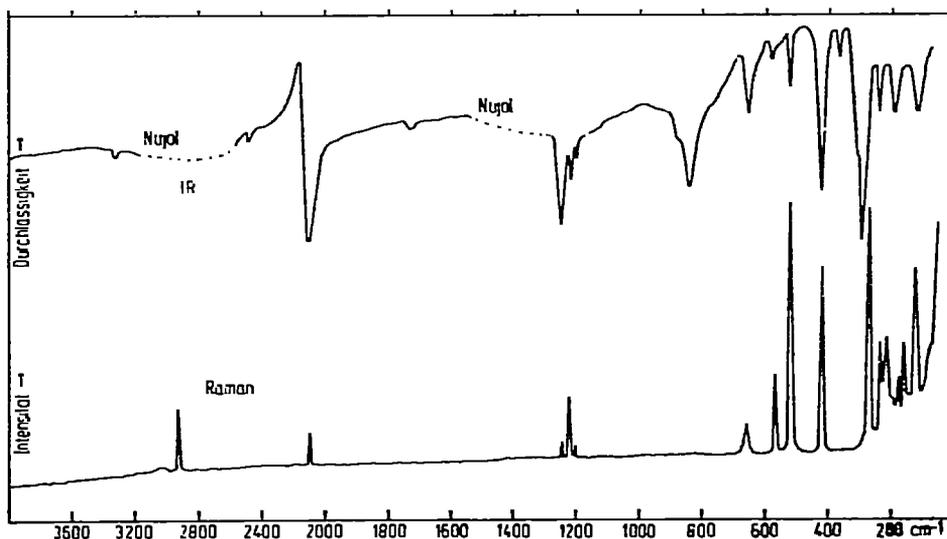


Fig. 1. IR- und Raman-Spektrum von $[\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{SbN}_3]_2$.

Schwingungen der N_3 - und NCO -Gruppen

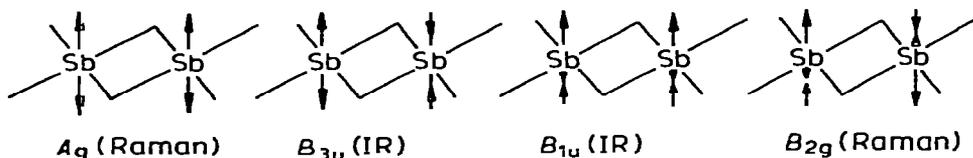
Für die beiden N_3 -Gruppen von I, deren α -N-Atome mit den Sb-Atomen einen ebenen Ring bilden, sind sowohl für $\nu_{as}(\text{N}_3)$ als auch für $\nu_s(\text{N}_3)$ je eine Gleichtakt- (Raman) und je eine Gegentaktsschwingung (IR) zu erwarten. Das Analoge gilt für die NCO -Gruppen von II. Wenngleich die Frequenzlagen dieser Banden das Alternativverhalten nicht eindeutig belegen, so gilt das jedoch sehr exakt für die Anzahl dieser Schwingungen, die bei Vorliegen eines nichtebenen Ringes oder einer die Symmetrie erniedrigenden asymmetrischen Ligandenverteilung in beiden Effekten je paarweise auftreten müssten. Die eindeutige Zuordnung von $\nu_s(\text{N}_3)$ im IR-Spektrum zu der Bande bei 1250 cm^{-1} ergibt sich aus der Beobachtung der charakteristischen Oberschwingung bei 2480 cm^{-1} sowie aus dem Kombinationston mit $\nu_{as}(\text{N}_3)$ bei 3320 cm^{-1} . Gegenüber $[\text{Cl}_4\text{SbN}_3]_2$ weisen die (N_3) -Valenzschwingungen von I keine auffälligen Besonderheiten auf.

Da sich zwischen den in Betracht kommenden Punktgruppen C_{2h} und D_{2h} schwingungsspektroskopisch nicht unterscheiden lässt, bleibt die Frage zu beantworten, ob die Elementarzelle nicht gegebenenfalls beide Molekülsymmetrien enthält, wie Strähle kürzlich kristallographisch für das Beispiel $[\text{Cl}_4\text{TaN}_3]_2$ zeigen konnte [13]. In diesem Fall ergab das Schwingungsspektrum jedoch zwei jeweils getrennt voneinander liegende (N_3) -Valenzschwingungen, die sich den beiden Molekülformen zuordnen liessen. In den hier behandelten Fällen I und II sprechen die Spektren für das Vorliegen nur jeweils einer Symmetrie.

(SbC)-Valenzschwingungen

Für die Festlegung der (SbC)-Valenzschwingungen kommt nach allen spektroskopischen Erfahrungen [9-11,14] ausschliesslich der Bereich zwischen $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ in Betracht. Es fällt auf, dass in den Schwingungsspektren von I und II zwar je zwei (SbC)-Valenzschwingungen im IR- und Raman-Spektrum auftreten, jedoch keine nennenswerten Frequenzunterschiede beobachtet wer-

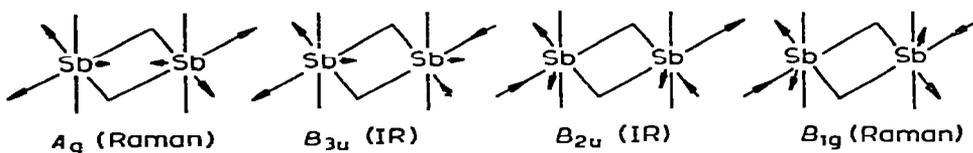
den können (s. Tab. 1). Demgegenüber lässt sich bei den (SbCl)-Valenzschwingungen das geforderte Alternativverbot eindeutig feststellen (s.u.). Dieser Sachverhalt hängt offensichtlich mit den verschiedenen Punktlagen der Liganden CH_3 und Cl zusammen. Die insgesamt 4 möglichen (SbC)-Valenzschwingungen gehören den Rassen A_g , B_{3u} , B_{2g} und B_{1u} an; ihre angenäherten Symmetriekoordinaten sind wie folgt:



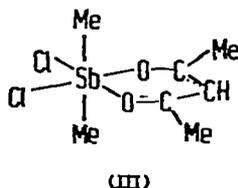
Bei den Schwingungen der Rassen A_g und B_{3u} bleiben die Sb-Atome in Ruhe, eine Kopplung in nennenswertem Ausmass mit Ringschwingungen und Schwingungen der Cl-Liganden findet nicht statt. Die Schwingungen sind daher praktisch energiegleich, was für I durch die Beobachtung der Banden bei 519 cm^{-1} (IR) und 518 cm^{-1} (Raman) bestätigt wird. Entsprechendes gilt für II mit den Banden $528/520\text{ cm}^{-1}$. Dagegen sind bei den Schwingungen der Rassen B_{1u} und B_{2g} die Sb-Atome wegen ihres asymmetrischen Charakters in merklichem Ausmass an der Schwingungsamplitude beteiligt, und zwar mit jeweils vergleichbarer Auslenkung, so dass die Kopplungseinflüsse durch andere Schwingungen endlich sein werden. Dies führt wiederum zu zwei nahezu energiegleichen Schwingungen, beobachtbar bei I mit den Banden $575/565\text{ cm}^{-1}$ und bei II mit dem Bandenpaar $579/571\text{ cm}^{-1}$.

SbCl-Valenzschwingungen

Anders liegen die Verhältnisse bei den in der Molekülebene befindlichen Cl-Liganden. Ihre Valenzschwingungen lassen sich durch die folgenden, angenäherten Symmetriekoordinaten beschreiben:



Bei diesen Schwingungen nehmen die Sb-Atome in allen Fällen an der Schwingungsamplitude teil, und zwar in jeweils verschiedener Weise und unterschiedlichem Ausmass. Der Einfluss der Kopplungen durch die Ringschwingungen ist daher jeweils merklich verschieden, so dass man mit der Beobachtung energieungleicher Schwingungen rechnen kann. Diese Erwartung wird durch den experimentellen Befund bestätigt. Der starken IR-Absorption bei 293 cm^{-1} entspricht keine Bande im Raman-Effekt, während die sehr intensive Raman-Streulinie bei 270 cm^{-1} mit keiner IR-Bande koindiziert. Ganz entsprechendes lässt sich in den Spektren des Cyanats II beobachten. Diese Befunde sind eine wichtige spektroskopische Stütze für die in den Verbindungen I und II vorgeschlagene Ligandenverteilung. Eine analoge Anordnung von CH_3 - und Cl-Liganden wird aufgrund von Protonenresonanz- und IR-Spektren in den monomeren Chelate bildenden Verbindungen Dimethyldichloroantimonacetylacetonat [15-17] und Dimethyldichloroantimonoxinat [18] angenommen (III).



(Sb₂N₂)-Ringschwingungen und Deformationsschwingungen

Eine genauere Festlegung der (Sb₂N₂)-Ringschwingungen und der Deformationsschwingungen der SbCl₂- und SbMe₂-Gruppen erweist sich als weitaus schwieriger. Geht man davon aus, dass mit Ausnahme der inneren Schwingungen von (N₃)- und (NCO)-Gruppen praktisch alle von Schwingungen der Liganden CH₃ und Cl herrührenden Banden von I und II miteinander vergleichbare Frequenzlagen und Intensitäten aufweisen (s. Tab.1), so verbleiben für die (Sb₂N₂)-Ringvalenzschwingungen nur die in beiden Effekten sehr intensiven Maxima für I bei 419 cm⁻¹ (IR)/418 cm⁻¹ (Raman) bzw. für II 453 (IR)/448 cm⁻¹ (Raman), die als einzige eine merkliche Differenz in den Frequenzlagen aufweisen. Ihr Auftreten mit grossen Intensitäten in IR- und Raman-Effekt lässt auf zufällige Entartung schliessen.

Im Deformationsschwingungsbereich kann die in Tab. 1 getroffene Zuordnung wegen fehlender Vergleichsspektren nur qualitativ sein, jedoch belegt das im Bereich unterhalb 300 cm⁻¹ beobachtete, sehr deutlich ausgeprägte Alternativverhalten die zentrosymmetrischen Strukturen von I und II.

Experimentelles

Sämtliche Versuche wurden unter sorgfältig gereinigtem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entsprechend gereinigt.

(1) Darstellung von Me₂SbCl₃

Zur Darstellung von Me₂SbCl₃ verwendeten wir ein früher beschriebenes [19], von uns abgewandeltes Verfahren, wonach wir anstelle von Chlor Sulfurylchlorid als Chlorierungsmittel des Me₂SbCl benutzten. Dies hat den Vorteil nahezu vollständiger Ausbeuten.

Zu einer Lösung von 18.8 g Me₂SbCl [19, 20] (0.1 Mol) in 50 ml Diäthyläther werden bei -70°C 13.6 g SO₂Cl₂ (0.1 Mol) langsam unter Rühren zuge tropft. Nach einstündigem Rühren bei -70°C ist die Umsetzung beendet; man entfernt SO₂ und Äther bei Raumtemperatur im Hochvakuum. Zur Reinigung kristallisiert man aus Diäthyläther um.

(2) [Me₂Cl₂SbN₃]₂

1.29 g Me₂SbCl₃ (0.005 Mol) werden mit 0.324 g feingepulvertem, bei 100°C im Vakuum getrocknetem Natriumazid (0.005 Mol) 24 Stunden bei Raumtemperatur in 50 ml Methylenchlorid gerührt. Das entstandene NaCl wird abfiltriert und die Lösung im Vakuum auf 10 ml eingeeengt. Die entstandenen farblosen Kristallnadeln werden filtriert und mit wenig CH₂Cl₂ gewaschen. Ausbeute 85% [Me₂Cl₂SbN₃]₂, bezogen auf Me₂SbCl₃. Analysen: Gef.: C, 9.25; H, 2.28; Cl, 26.69; N, 15.61; Sb, 46.37. C₂H₆Cl₂N₃Sb ber.: C, 9.07; H, 2.28; Cl, 26.78; N, 15.87; Sb, 45.98%.

(3) $[Me_2Cl_2SbNCO]_2$

Man rührt eine Lösung von 1.032 g Me_2SbCl_3 (0.004 Mol) in 50 ml Diäthyläther mit 0.599 g $AgNCO$ (0.004 Mol). Nach 24 Stunden filtriert man ausgechiedenes $AgCl$ unter trockenem Schutzgas ab, engt die Lösung vorsichtig auf 10 ml ein und erhält nach dem Filtrieren und Trocknen im Hochvakuum $[Me_2Cl_2SbNCO]_2$ in 88%iger Ausbeute, bezogen auf Me_2SbCl_3 . Analysen: Gef.: C, 13.65; H, 2.95; Cl, 26.45; N, 5.07; O, 5.77; Sb, 45.63. $C_3H_6Cl_2NOSb$ ber.: C, 13.61; H, 2.28; Cl, 26.78; N, 5.29; O, 6.04; Sb, 45.98%.

(4) Spektren

Die IR-Spektren wurden als Nujol-Verreibungen zwischen CsJ-Scheiben (Perkin-Elmer 457) bzw. Hostaflorescheiben für den Bereich $400-100\text{ cm}^{-1}$ (Perkin-Elmer 180) erhalten. Für die Raman-Spektren stand ein Varian 83 Gerät zur Verfügung, Laser-Anregung 5145 \AA . Die Massenspektren wurden mit einem Varian CH 7-Gerät aufgenommen.

Dank

Der Fonds der Deutschen Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützten diese Arbeit in dankenswerter Weise.

Literatur

- 1 N. Wiberg und K.H. Schmid, Chem. Ber., 100 (1967) 741.
- 2 U. Müller und K. Debrücke, Z. Anorg. Allg. Chem., 350 (1967) 113.
- 3 A. Schmidt, Chem. Ber., 100 (1967) 3725; Z. Anorg. Allg. Chem., 381 (1971) 31.
- 4 U. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem., 396 (1973) 187.
- 5 N. Nishu, Y. Matsumura und R. Okawara, J. Organometal. Chem., 30 (1971) 59.
- 6 H.G. Nadler, Dissertation, Universität Marburg, in Vorbereitung.
- 7 U. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem., 388 (1972) 207.
- 8 A. Schmidt, Chem. Ber., 101 (1968) 3976.
- 9 G.G. Long, G.O. Doak und L.D. Freedman, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 209.
- 10 R.G. Goel, E. Maslowsky, Jr. und C.V. Senoff, Inorg. Chem., 10 (1971) 2572.
- 11 H. Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem., 273 (1953) 161.
- 12 A.J. Downs, R. Schmutzler und I.A. Steer, Chem. Commun., (1966) 221.
- 13 J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem., 405 (1974) 139.
- 14 E. Maslowsky, J. Organometal. Chem., 70 (1974) 153.
- 15 Y. Kawasaki und R. Okawara, Bull. Chem. Soc. Jap., 40 (1967) 428.
- 16 Y. Matsumura und R. Okawara, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 4 (1968) 521.
- 17 H.A. Meinema und J.G. Noltes, J. Organometal. Chem., 16 (1969) 257.
- 18 H.A. Meinema, E. Rivarola und J.G. Noltes, J. Organometal. Chem., 17 (1969) 71.
- 19 O.J. Scherer, P. Hornig und M. Schmidt, J. Organometal. Chem., 6 (1966) 259.
- 20 G.T. Morgan und G.R. Davies, Proc. Roy. Soc., 110 (1926) 528.