NOTIZEN

Eine neue Synthese und das IR-Spektrum von $[SNBr_{0,4}]_x$

A New Synthesis and the IR Spectrum of $[SNBr_{0,4}]_x$

Udo Demant und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Z. Naturforsch. **41b**, 929–930 (1986); eingegangen am 13. März 1986

Synthesis, IR Spectra, Mass Spectra, Polymeric Compounds

$[SNBr_{0,4}]_x$ was prepared by the reaction of trithiazyl chloride with $BrSiMe_3$ in CH_2Cl_2 solution at −60 °C. The IR spectrum is recorded and discussed. The mass spectrum is in agreement with samples prepared by other pathways.

Das Interesse an der polymeren Verbindung $[SNBr_{0,4}]_x$ beruht vor allem auf ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit, die an die Größenordnung metallischer Leiter heranreicht [1–5]. Das Material entsteht durch Einwirkung von Brom-Dampf auf polymeres Schwefelnitrid, $[SN]_x$ [1, 4, 6] oder auf Tetraschwefeltetranitrid, S_4N_4 [3, 5] als schwarzes, feuchtigkeitsempfindliches Pulver. Nach massenspektrometrischen Untersuchungen sind die auf den beiden Wegen erhaltenen Proben identisch [7].

Wir erhielten nun $[SNBr_{0,4}]_x$ durch Einwirkung von Trimethylbromsilan auf das leicht zugängliche Trithiazylchlorid in Dichlormethanlösung. Die Reaktion (1) vollzieht sich bereits bei −60 °C innerhalb weniger Sekunden, die Stoffausbeute ist praktisch vollständig:

$$10\,(NSCl)_3 + 30\,BrSiMe_3 \rightarrow 30\,NSBr_{0,4} + 30\,ClSiMe_3 + 9\,Br_2 \qquad (1)$$

Man isoliert den schwarzbraunen Niederschlag durch Filtration, Waschen mit CH_2Cl_2 und Trocknen im Vakuum. Der massenspektrometrische Befund (Elektronenstoßanregung, 70 eV) des nach (1) dargestellten Präparats ist weitgehend identisch mit den aus den Reaktionen von $(SN)_x$ und S_4N_4 mit Brom erhaltenen Präparaten [7]. Unterschiede ergeben sich in dem Fehlen der Molekülionen S_2^+, S_2N^+, S_3N^+, $S_4N_2^+$, die von [7] angegeben werden, während wir zusätzlich SN_2^+ beobachten. Alle übrigen Molekülionen werden auch von uns mit vergleichbarer relativer Häufigkeit gefunden. Wichtigste Massenfragmente sind (in Klammern relative Häufigkeit in %): SN^+ (100), SN_2^+ (16), $NSBr^+$ (48), $S_3N_3^+$ (17), $S_4N_4^+$ (2), Br_2^+ (100), Br^+ (90). Das Auftreten von Br^+ bzw. Br_2^+ erklären wir mit dem direkten Bindungsbruch von S–Br-Bindungen des $[SNBr_{0,4}]_x$ bzw. von gasförmigem NSBr. Andere Autoren [7] diskutieren allerdings die Herkunft dieser Ionen auch von locker gebundenem Br_2 bzw. von $Br_3^{\ominus}$. Diese Überlegungen stützen sich auf den Befund eines Raman-Spektrums, in dem für $[SNBr_{0,4}]_x$ zwei Banden bei 154 und 230 cm^{-1} angegeben werden [3], die allerdings weder mit dem Raman-Spektrum des Br_2 noch mit dem des Br_3^- (im $CsBr_3$) übereinstimmen [8]. Für die Herkunft von Br^+ bzw. Br_2^+ im Massenspektrum des $[SNBr_{0,4}]_x$ als Folge spontanen SBr-Bindungsbruchs spricht neben dem Verlauf von Rekation (1), der primär zu $(SNBr)_3$ führen sollte und bei dem sekundär Brom abgespalten wird, auch die Bromierungsreaktion von $S_4N_4Cl[FeCl_4]$. Diese führt über primär gebildetes $S_4N_4Br[FeBr_4]$ zur Abspaltung von Brom; das zunächst entstehende Radikalkation $S_4N_4^+$ stabilisiert sich anschließend durch H-Abstraktion vom Lösungsmittel CH_2Cl_2 [9].

Das IR-Spektrum von $[SNBr_{0,4}]_x$ ist im Bereich von 1500–400 cm^{-1} in Abb. 1 wiedergegeben; Tab. I enthält die Bandenmaxima mit den Zuordnungsvorschlägen. Wegen der starken Reflexion des Materials und der dunklen Farbe ließ sich ein einwandfreies IR-Spektrum nur mit Hilfe der Fourier-Transformationstechnik erhalten. Mit den von Street *et al.* [3] angegebenen Bandenmaxima bei 1000, 810, 690 und 620 cm^{-1} finden wir daher nur mäßige Übereinstimmung. Wir beobachten die SN-Valenzschwin-

Tab. I. IR-Spektrum von $[SNBr_{0,4}]_x$.

cm^{-1}	Int.*	Zuordnung
1404	s	2 × 704
1115	ss, br	644 + 475
1021	m	νSN
849	sst	νSN
704	sst	νSN
644	sst	νSN
475	sst	δSN_2
305	ss	νSBr

* sst = sehr stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/86/0700–0929/$ 01.00/0

Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

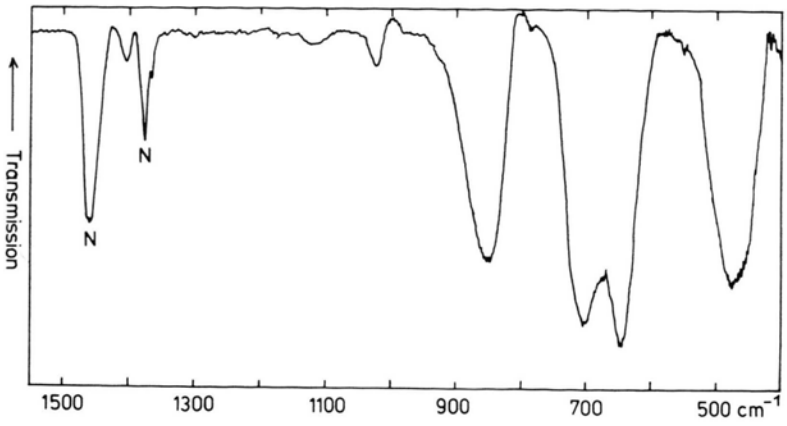

Abb. 1. IR-Spektrum von $[SNBr_{0,4}]_x$. N = Banden des Einbettungsmittels Nujol.

gungen bei 1021, 849, 704 und 644 cm^{-1}, während eine starke Bande bei 475 cm^{-1} im wesentlichen SN_2-Deformationsschwingungs-Charakter hat. Die SN-Valenzschwingungen des $[SNBr_{0,4}]_x$ liegen damit im Bereich von $(SNCl)_3$ [8, 10] bzw. von S_4N_4 [8, 11]. Eine weitere Bande geringer Intensität tritt bei 305 cm^{-1} auf; wir ordnen sie der S–Br-Valenzschwingung zu. In diesen Bereich wird sie auch bei anderen SBr-Verbindungen zugeordnet [8].

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. CH_2Cl_2 und $BrSiMe_3$ wurden über P_4O_{10} getrocknet und hiervon direkt abdestilliert. $(NSCl)_3$ erhielten wir aus NH_4Cl, SCl_2 und Chlor [12]. Die IR-Spektren wurden im Bereich von 200–400 cm^{-1} mit einem Perkin-Elmer-Gerät Typ 577 registriert; im Bereich von 4000–400 cm^{-1} stand ein IR-Fourier-Transformgerät IFS 48 der Firma Bruker zur Verfügung.

$[SNBr_{0,4}]_x$

1,34 g $(NSCl)_3$ (5,47 mmol) werden in 35 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf −60 °C gekühlt. Man tropft langsam unter Rühren 2,51 g $BrSiMe_3$ (16,4 mmol) zu, wobei sofort Farbwechsel von grün nach schwarz stattfindet. Man läßt unter Rühren auf R.T. anwärmen, filtriert, wäscht mit CH_2Cl_2 und trocknet i. Vak. Ausbeute 1,14 g (89%).

Gef.	N 17,70	S 39,03	Br 41,53,
Ber.	N 17,94	S 41,01	Br 40,97.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit mit Sachmitteln.

[1] G. B. Street, W. D. Gill, R. H. Geiss, R. L. Greene und J. J. Mayerle, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1977,** 407.
[2] W. D. Gill, W. Bludau, R. H. Geiss, P. M. Grant, R. L. Greene und G. B. Street, Phys. Rev. Lett. **38,** 1305 (1977).
[3] G. B. Street, R. L. Bingham, J. I. Crowley und J. Kuyper, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1977,** 464.
[4] M. Akhtar, J. Kleppinger, A. G. MacDiarmid, J. Milliken, M. J. Moran, C. K. Chiang, M. J. Cohen, A. J. Heeger und D. L. Peebles, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1977,** 473.
[5] M. Akhtar, C. K. Chiang, A. J. Heeger und A. G. MacDiarmid, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1977,** 846.
[6] W. D. Gill, W. Beyer und G. B. Street, Bull. Am. Phys. Soc. **22,** 372 (1977).
[7] R. D. Smith und G. B. Street, Inorg. Chem. **17,** 938 (1978).
[8] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen I, G. Thieme-Verlag, Stuttgart–New York 1981.
[9] U. Thewalt, K. Holl, U. Demant, U. Müller und K. Dehnicke, Z. Naturforsch., im Druck.
[10] A. Turowski, R. Appel, W. Sawodny und K. Molt, J. Mol. Struct. **48,** 313 (1978).
[11] J. Bragin und M. V. Evans, J. Chem. Phys. **51,** 268 (1969).
[12] W. L. Jolly und K. D. Maguire, Inorg. Synth. **9,** 101 (1967).