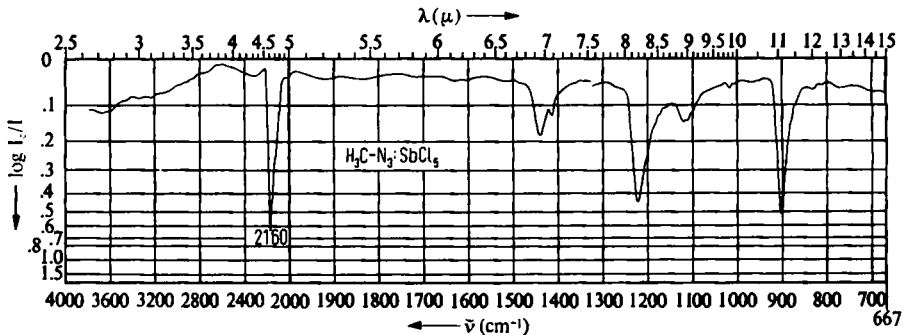




des Methylenimins nur dann aussichtsreich zu sein, wenn sie unter Bildung von Methylenimmonium-Salzen erfolgen, bei denen zwischen den Kationen und Anionen keine Wasserstoffbrücken ausgebildet werden können. Dies kann durch Verwendung voluminöser komplexer Anionen, z. B. durch das Hexachloroantimonat(V)-Ion, erreicht werden<sup>5)</sup>. Wir haben uns daher zunächst auf Versuche zur Darstellung des Methylenimmonium-hexachloroantimonats(V) beschränkt.

Bei der Umsetzung von Methylazid mit Antimon(V)-chlorid in Methylenechlorid bildete sich in exothermer Reaktion eine Additionsverbindung der Zusammensetzung  $H_3CN_3:SbCl_5$ . Sie ist in Methylenechlorid zu etwa 0.6 Mol/l löslich und kristallisiert daher beim Abkühlen der durch die Bildungswärme angewärmten Reaktionslösung nur bei Verwendung eines entsprechend kleinen Lösungsmittelvolumens in großen grünlichgelben Kristallen aus. Beim Erhitzen mit der freien Flamme verschmorte die Substanz lediglich unter Nebelbildung, ohne zu explodieren. Da das Methylazid durch wäßr. Alkali wieder in Freiheit gesetzt werden kann, können sich derartige Additionsverbindungen evtl. zur gefahrloseren Aufbewahrung des Methylazids eignen, soweit dem nicht ihre Hydrolysenempfindlichkeit entgegensteht.

Das IR-Spektrum des Methylazid-Antimon(V)-chlorid-Addukts (Abbild. 1) läßt sich ohne Schwierigkeit mit Hilfe des von MILLIGAN<sup>2)</sup> zugeordneten Spektrums des Methylazids deuten. Da die Moleküle der Komponenten im Donator-Acceptor-Komplex im wesentlichen unverändert erhalten bleiben, entspricht das IR-Spektrum der Additionsverbindung weitgehend der Summe der Komponentenspektren (Tab.). Eine deutliche Frequenzverschiebung ist lediglich für die Schwingungen der Azidgruppe zu erwarten. Die asymm. Valenzschwingung der Azidgruppe sollte bei Beanspruchung eines ihrer freien Elektronenpaare durch den Acceptor ähnlich kurzwellig verschoben werden, wie es z. B. für die CN-Dreifachbindungsvalenzabsorptionen von Nitrilen in deren Additionsverbindungen mit Ansolvosäuren beobachtet werden kann<sup>6-8)</sup>. Wegen der linearen Struktur der Azidgruppe muß bei einer kurzwelligen Verschiebung der



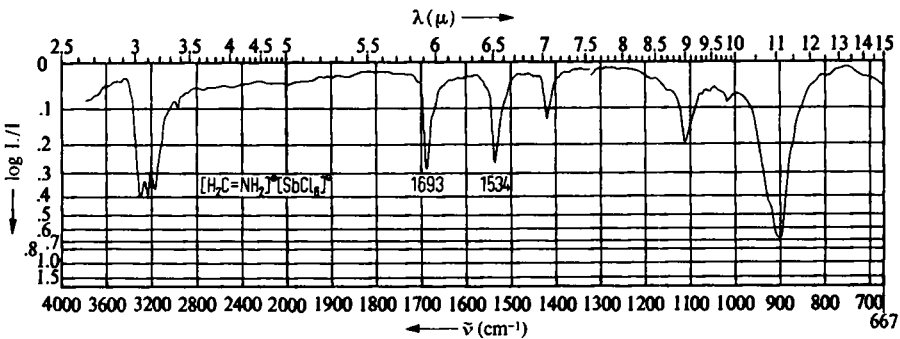
Abbild. 1. IR-Spektrum des Addukts von Antimon(V)-chlorid an Methylazid, Aufnahme von 3800–1325/cm in Hostaflon- und von 1325–632/cm in Paraffinöl

- 5) V. CAGLIOTTI und C. FURLANI, *Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur.* VIII, 24, 633 [1958].
- 6) A. TEREININ, W. FILIMONOW und D. BYSTROW, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 62, 180 [1958].
- 7) H. A. BRUNE und W. ZEIL, *Z. Naturforsch.* 16a, 1251 [1961].
- 8) H. J. COERVER und C. CURRAN, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 3522 [1958].

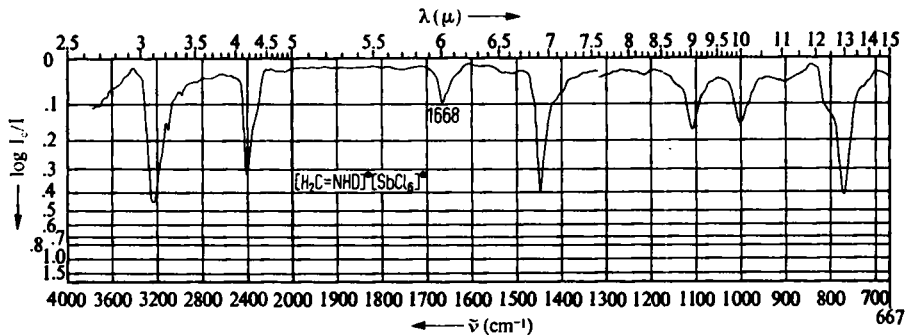
$\nu_{N_3}$  asymm. auch die  $\nu_{N_3}$  symm. infolge der starken Kopplung beider Schwingungen einen Frequenzgang zeigen. Wie aus der Tabelle hervorgeht, werden diese Erwartungen durch das Spektrum des  $H_3CN_3:SbCl_5$  bestätigt.

Auf Grund des IR-Spektrums kann allerdings nicht entschieden werden, an welches der Stickstoffatome der Azidgruppe die Anlagerung der Ansolvosäure erfolgt ist. Es erscheint uns jedoch wahrscheinlich, daß das methylsubstituierte Stickstoffatom basischer als die übrigen ist, und die Addition des  $SbCl_5$  deshalb an diesem Atom erfolgt.

Als wir in eine Lösung des Methylazid-Antimon(V)-chlorid-Addukts in Methylenechlorid trockenen Chlorwasserstoff einleiteten, bildete sich ohne Bestrahlung mit UV-Licht unter Abspaltung von Stickstoff ein feinkristalliner Niederschlag. Die infrarotspektroskopische Untersuchung ergab durch das Auftreten einer wengleich auch wenig intensiven Bande bei 2160/cm, daß neben einer neuen Verbindung noch unumgesetztes  $H_3CN_3:SbCl_5$  vorlag. Bei Wiederholung der Umsetzung in siedendem Methylenechlorid war dann ein Produkt isolierbar, dessen analytische Zusammensetzung und dessen IR-Spektrum (Abbild. 2, Tab.) voll mit den Erwartungen für das Methylenimmonium-hexachloroantimonat(V) übereinstimmten. Außerdem konnten wir durch eine geeignete Versuchsanordnung nachweisen, daß bei der Umsetzung pro Mol Methylazid etwa ein Mol elementarer Stickstoff abgespalten wird.



Abbild. 2. IR-Spektrum des Methylenimmonium-hexachloroantimonats(V), Aufnahme von 3800–1325/cm in Hostafion- und von 1325–632/cm in Paraffinöl



Abbild. 3. IR-Spektrum des N-monodeuterierten Methylenimmonium-hexachloroantimonats(V), Aufnahme von 3800–1325/cm in Hostafion- und von 1325–632/cm in Paraffinöl

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Zersetzung des Methylazids unter Stickstoff-Abspaltung (die sonst erst oberhalb von 200° einsetzt oder bei Einstrahlung von UV-Licht verläuft) bei Verwendung des Antimon(V)-chlorid-Addukts und Einwirkung von Chlorwasserstoff bereits bei Raumtemperatur nahezu vollständig erfolgt.

Ersatz von Chlorwasserstoff durch Deuteriumchlorid bei der Umsetzung ergab ein Produkt, das sich vor allem durch sein IR-Spektrum (Abbild. 3, Tab.) als *N*-monodeuteriertes Methylenimmonium-hexachloroantimonat(V) erwies.

Die NH-Valenzschwingungen von Immoniumhexachloroantimonaten(V) liegen unseren Erfahrungen nach zwischen 3100 und 3400/cm, während wir die ND-Valenzabsorptionen entsprechender *N*-deuterierter Verbindungen zwischen 2300 und 2500/cm fanden<sup>4)</sup>. In Übereinstimmung mit diesen Erwartungen fanden wir die NH- bzw. ND-Valenzabsorptionen der Methylenimmonium-hexachloroantimonate(V) bei 3323 und 3187/cm bzw. bei 3250 und 2414/cm. Im  $[H_2C=NH_2]^{\oplus} [SbCl_6]^{\ominus}$  treten bei 1693 und 1534/cm zwei Banden auf, von denen bei Substitution eines Wasserstoffs am Stickstoff durch Deuterium eine nach 1668/cm und die andere nach 1448/cm verschoben wird. Offensichtlich handelt es sich bei den Absorptionen bei 1693 und 1534/cm um die der C=N-Valenz- und der  $\delta$ -NH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung. Da beide Schwingungen von gleicher Rasse und etwa gleicher Energie sind, koppeln sie stark miteinander. Eine Unterscheidung zwischen beiden Schwingungen dürfte deshalb kaum möglich sein. Im *N*-monodeutierten Produkt dürfte die bei 1668/cm auftretende Bande vornehmlich C=N-Valenz- und die bei 1448/cm vornehmlich  $\delta$ -NHD-Deformationsschwingungs-Charakter besitzen. Im IR-Spektrum des zum Vergleich herangezogenen *N*-monodeutierten Anilins<sup>9)</sup> wurde die  $\delta$ -NHD-Deformationsabsorption in fast gleicher Lage bei 1442/cm gefunden. Die Deformationsschwingung der CH<sub>2</sub>-Gruppe läßt sich im  $[H_2C=NH_2]^{\oplus} [SbCl_6]^{\ominus}$  bei 1420/cm zuordnen. Die entsprechende Bande wird allerdings im *N*-monodeutierten Produkt nicht gefunden. Sie liegt vermutlich unter der sehr intensiven Absorptionsbande bei 1448/cm, was evtl. durch eine leichte Schulter bei 1425/cm angedeutet ist. Unterhalb von 1400/cm sind jeweils noch vier von den Kationen herrührende Absorptionen zu erwarten, bei denen es sich um zwei  $\rho$ - und zwei  $\gamma$ -Deformationsabsorptionen von CH<sub>2</sub>-, NH<sub>2</sub>- bzw. NHD-Gruppen handelt. Die bei 1111 und 1024/cm bzw. im monodeutierten Produkt bei 1111 und 1003/cm auftretenden Banden sind vermutlich CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen, weil sie bei Deuterierung am Stickstoff nicht oder nur geringfügig verschoben werden. Die intensiven Banden bei 908 bzw. 777/cm sind offensichtlich Absorptionen, die vornehmlich  $\gamma$ -NH<sub>2</sub>- bzw.  $\gamma$ -NHD-Charakter besitzen dürften. Auch spricht die Intensität dieser Banden für eine derartige Zuordnung. Die  $\rho$ -Deformationsabsorptionen der NH<sub>2</sub>- bzw. NHD-Gruppe konnten dagegen im IR-Spektrum nicht aufgefunden werden.

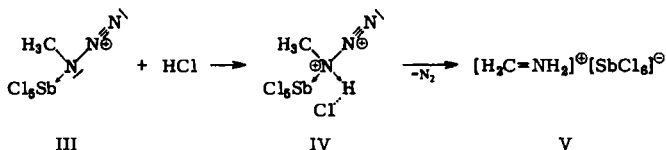
Über den Reaktionsmechanismus der Bildung des Methylenimmonium-hexachloroantimonats(V) unter den zuvor beschriebenen Bedingungen haben wir folgende Vorstellung: Es ist naheliegend, den Zerfall des Methylazid-Antimon(V)-chlorid-Addukts unter dem Einfluß des Chlorwasserstoffs dadurch zu erklären, daß beide Reaktionskomponenten eine instabile Zwischenverbindung bilden, die wahrscheinlich durch Addition eines Protons an die Azidgruppe zustandekommt. Von mehreren Möglich-

<sup>9)</sup> J. C. EVANS, Spectrochim. Acta [London] 16, 428 [1960].

Zuordnung der IR-Absorptionsbanden des Methy lazids und des Methylenimins nach MILLIGAN<sup>2)</sup> sowie des Methy lazid-Antimon(V)-chlorid-Addukts und des Methylenimmonium-hexachloroantimonats(V)

Zuordnung	H <sub>3</sub> C—N <sub>3</sub> <sup>2)</sup>	H <sub>3</sub> C—N <sub>3</sub> :SbCl <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> C=NH <sup>2)</sup>	H <sub>2</sub> C=NH <sub>2</sub> <sup>⊕</sup> SbCl <sub>6</sub> <sup>⊖</sup>	H <sub>2</sub> C=NHD <sup>⊕</sup> SbCl <sub>6</sub> <sup>⊖</sup>
νNH	—	—	3260	3323 st 3187 st	3250 sst
νC=N + δNH <sub>2</sub> /NHD	—	—	—	3250 st	3117 m
νCH	3018 2983 2935	?	3048 2922	3002 ss	2997 ss
νND	—	—	—	—	2414 st
νN <sub>3</sub> asymm.	2100	2160 sst	—	—	—
νC=N/δNH <sub>2</sub>	—	—	1644	1693 m-st 1534 m-st	1668 s
δNHD	—	—	—	1420 s-m	1448 sst (1425 Sch)
δCH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	1472 1410 1305	1437 s-m 1412 s-m	1460	—	—
δNH	—	—	1372	—	—
νN <sub>3</sub> symm.	1270	1222 st	—	—	—
ρCH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	1123	1117 s	1120	1111 s-m	1111 s-m
γCH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	?	1017 ss	1078	1024 ss	1003 s-m
τCH <sub>2</sub>	—	—	1055	—	?
νC—N	915	901 sst	—	—	—
γNH <sub>2</sub> /NHD	—	—	—	908 sst	777 st
ρNH <sub>2</sub> /NHD	—	—	—	?	?
δN <sub>3</sub>	666	631 s-m	—	—	—
νSbCl <sub>6</sub> <sup>⊖</sup> asymm.	—	—	—	338 sst br.	337 sst br.

keiten der Protonaddition möchten wir der Formulierung IV den Vorzug geben. Diese instabile Additionsverbindung IV, die aus dem mesomeriestabilisierten Methylazid-Antimon(V)-chlorid-Addukt hervorgeht, zerfällt sofort unter Abspaltung von Stickstoff und eines Hexachloroantimonat(V)-Ions und unter gleichzeitigem Platzwechsel eines Wasserstoffs vom Kohlenstoff zum Stickstoff in das Methylenimmonium-hexachloroantimonat(V) (V). Der Übergang des Wasserstoffs vom Kohlenstoff zum Stickstoff vollzieht sich offensichtlich nicht in zwei Reaktionsschritten, d. h. durch Abspal-

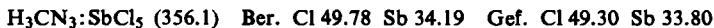


tung eines Protons vom Kohlenstoff und anschließende Addition an den Stickstoff, sondern er verläuft in einem Schritt. Dies ergibt sich aus der Feststellung, daß das zweite Wasserstoffatom am Stickstoff des Methylenimmonium-Kations nicht durch Deuterium zu ersetzen ist.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für apparative Hilfe.

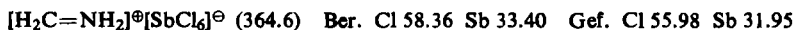
### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Methylazid-Antimon(V)-chlorid-Addukt*: Zu einer Lösung von 2.3 g *Methylazid* in 10 ccm trockenem Methylenchlorid wurden langsam 5.0 ccm (12.0 g) unverdünnten *Antimon(V)-chlorids* zugegeben. Beide Komponenten reagierten unter Erwärmung der Lösung auf 35 bis 40° miteinander. Beim Abkühlen bildete sich ein grobkristalliner grünlichgelber Niederschlag, der unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abfiltriert und unter Verwendung einer Hochvakuum-pumpe getrocknet wurde. Die Analyse des Produkts erfolgte durch argentometrisch-potentiometrische Chlorid- und durch jodometrische Antimonbestimmung.



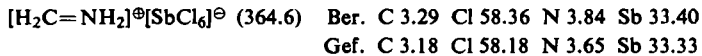
6 g der Additionsverbindung, annähernd 1 g *Methylazid* enthaltend, wurden im Reagenzglas mit freier Flamme erhitzt. Die Substanz zersetzte sich dabei ohne Explosion unter Abgabe eines dichten weißen Nebels.

2. *Methylenimmonium-hexachloroantimonat(V) (V)*: Als in eine Lösung von 14.3 g des *Methylazid-Antimon(V)-chlorid-Addukts* in 30 ccm Methylenchlorid trockener *Chlorwasserstoff* bei Raumtemperatur eingeleitet wurde, schied sich ein feinkristalliner grünlichgelber Niederschlag ab. Das IR-Spektrum dieses Produkts zeigte noch schwach die asymm. N<sub>3</sub>-Valenzabsorption des Ausgangsprodukts bei 2160/cm, und auch die analytische Zusammensetzung stimmte noch nicht mit den für das erwartete Methylenimmonium-hexachloroantimonat(V) berechneten Werten überein.

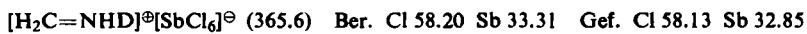


Bei einem weiteren Versuch wurde in einem mit Gaseinleitungsrohr, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben eine Lösung von 2.3 g *Methylazid* in 10 ccm Methylenchlorid im Wasserbade auf Siedetemperatur erhitzt, während gleichzeitig durch Einleiten von trockenem *Chlorwasserstoff* die Luft vollständig aus der Apparatur verdrängt wurde. Anschließend wurde eine Lösung von 5 ccm (12 g) *Antimon(V)-chlorid* in 20 ccm Methylen-

chlorid aus dem Tropftrichter zugesetzt, wobei wiederum ein feinkristalliner grünlichgelber Niederschlag aus der siedenden Lösung ausfiel. Der bei der Reaktion entstehende Stickstoff wurde durch ein Gasableitungsrohr vom oberen Ausgang des Rückflußkühlers abgeführt und nach Absorption des überschüss. Chlorwasserstoffs in einem Meßzylinder über 3 *n* KOH aufgefangen und volumetrisch gemessen. Statt der erwarteten 903 ccm wurden nach einer Reaktionsdauer von etwa einer Stde. 930 ccm *Stickstoff* erhalten. Das IR-Spektrum des Niederschlages zeigte keine asymm. N<sub>3</sub>-Valenzabsorption bei 2160/cm mehr und die Analyse stimmte gut überein mit den für das *Methylenimmonium-hexachloroantimonat(V)* berechneten Werten.



Bei Wiederholung des letzten Versuchs unter Ersatz des Chlorwasserstoffs durch *Deuteriumchlorid*, hergestellt durch Auftropfen von schwerem Wasser auf erhitztes wasserfreies Aluminiumchlorid, erhielten wir ein Produkt folgender Zusammensetzung:



Für die *Infrarotaufnahmen* stand uns ein Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell 21 zur Verfügung, das im NaCl-Bereich linear in Wellenzahlen und im CsBr-Bereich linear in Wellenlängen registrierte.

---