

Nils Wiberg und Karl Heinz Schmid¹⁾

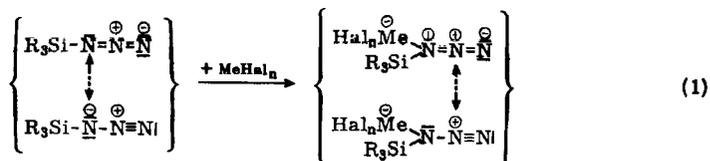
Tetrachloroantimonazid^{2,3)}

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 15. September 1966)

Durch Reaktion von R_3SiN_3 ($R = CH_3, C_6H_5$) mit der gleichen molaren (oder einer überschüssigen) Menge $SbCl_5$ erhält man dimeres Tetrachloroantimonazid $(Cl_4SbN_3)_2$ (bzw. $(Cl_4SbN_3)_2 \cdot n SbCl_5$, $n \approx 0.5$). Einige Eigenschaften und das Infrarotspektrum der Verbindungen sowie ein Strukturvorschlag werden beschrieben.

Durch Reaktion von Lewisäuren wie $AlCl_3, AlBr_3, GaCl_3$ mit Hexamethyldisilazan konnten stabile Ammoniumverbindungen des Typs $((CH_3)_3Si)NH \rightarrow MeHal_n$ dargestellt werden, die sich erst bei erhöhter Temperatur unter Abgabe von Trimethylhalogensilan zersetzen⁴⁾. Eine Übertragung dieser Reaktion auf Silylazide als „Aminpartner“ sollte nun gemäß (1) zu einer Verbindungsklasse mit *N*-Diazonium-Gruppierung führen:



Versuche, organische Azide mit Säuren wie Protonen^{5,6)}, Alkylkationen^{7,8)} oder Lewisäuren $MeHal_n$ ^{9,10)} umzusetzen, verliefen den Angaben aus der Literatur zufolge unter Zerstörung (Stickstoffentwicklung) des eingesetzten Azids. Nur im Falle der Umsetzung von Methylazid mit Antimonpentachlorid konnte bislang ein Lewisäureaddukt $CH_3N_3 \cdot SbCl_5$

¹⁾ Teil d. Dissertat. von K. H. Schmid, Univ. München 1966.

²⁾ VI. Mitteil. über anorganische Azide; V. Mitteil.: N. Wiberg und B. Neruda, Chem. Ber. 99, 740 (1966).

³⁾ Vorläufige Mitteilung: N. Wiberg und K. H. Schmid, Angew. Chem. 76, 380 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 444 (1964).

⁴⁾ N. Wiberg und K. H. Schmid, Z. anorg. allg. Chem. 345, 93 (1966).

⁵⁾ J. H. Boyer, F. C. Cantor, J. Hamer und R. K. Putney, J. Amer. chem. Soc. 78, 325 (1956).

⁶⁾ K. W. Scherk, A. G. Houpt und A. W. Browne, J. Amer. chem. Soc. 62, 329 (1940).

⁷⁾ W. Pritzkow und G. Pohl, J. prakt. Chem. 20, 132 (1963).

⁸⁾ N. Wiberg und K. H. Schmid, Angew. Chem. 76, 381 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 444 (1964).

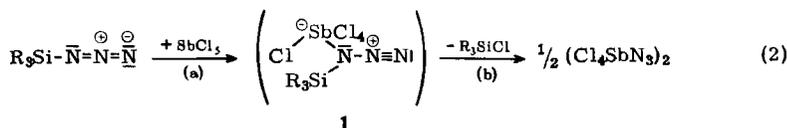
⁹⁾ J. H. Boyer und F. C. Cantor, Chem. Reviews 54, 1 (1954).

¹⁰⁾ R. Kreher und G. Jäger, Z. Naturforsch. 19b, 657 (1964); 20b, 276 (1965); Angew. Chem. 77, 963 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 952 (1965).

gefaßt werden¹¹⁾. Kürzlich berichtete *Thayer*¹²⁾ über eine Additionsverbindung von SbCl_5 und R_3SiN_3 (R = Methyl, Phenyl) und *Schmidt*^{12a)} über eine Additionsverbindung von HSbCl_6 und HN_3 .

Reaktion von R_3SiN_3 mit SbCl_5 und SbF_5

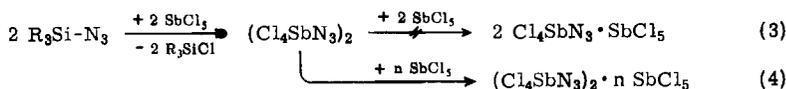
Die Umsetzung der Silylazide R_3SiN_3 (R = Phenyl, Methyl) mit Antimonpentachlorid im Molverhältnis 1 : 1 in Methylenechlorid führt bereits bei tiefen Temperaturen rasch und quantitativ zu Trialkylchlorsilan und dimerem Tetrachloroantimonazid¹³⁾:



Die Si—N-Bindung wird also wie im Falle der Umsetzung von $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NH}$ mit SbCl_5 ⁴⁾ durch die Lewissäure gespalten. Das primär entstehende Silylazid-Antimonpentachlorid-Addukt **1** läßt sich nicht fassen.

Tetrachloroantimonazid bildet nach Sublimation im Hochvakuum bei 80–90° (Vorsicht!) oder nach Umkristallisieren aus Methylenechlorid gelbe Kristalle, die bei 130.5–131.5° unter Zersetzung zu einer hellroten, sich rasch entfärbenden Flüssigkeit schmelzen. Bei weiterem Erwärmen (oft aber schon bei tieferen Temperaturen) verpufft das Azid. Die Verbindung löst sich sehr gut mit orangegelber Farbe in Benzol, mit gelber Farbe in Acetonitril, Methylenechlorid sowie Tetrahydrofuran. Beim Reinigen der Geräte mit einem Lösungsmittelgemisch¹⁴⁾ erfolgte regelmäßig eine heftige Detonation. In wäßriger Weinsäurelösung ist die Verbindung für kurze Zeit mit gelber Farbe haltbar, eine Tatsache, die für sechsfach koordiniertes Antimon spricht. Mit β -Naphthol in CH_2Cl_2 reagiert $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2$ unter Bildung eines dunkelblauen Niederschlags unbekannter Zusammensetzung. Triphenylphosphin entbindet in Benzol als Lösungsmittel Stickstoff. Analysen des hierbei entstehenden, noch unreinen Reaktionsproduktes sprechen für die Bruttoformel $\text{Cl}_4\text{SbNPPH}_3$.

Setzt man Trimethylsilylazid mit einem Überschuß an Antimonpentachlorid in CCl_4 bei tiefen Temperaturen um, so isoliert man nach dem Abziehen des Lösungsmittels ein Kristallpulver, dessen Eigenschaften zum Teil von denen der oben beschriebenen Verbindung $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2$ abweichen: es ist hellgelb, schmilzt bei etwa 90° unter Zersetzung zu einer hellgelben Flüssigkeit, die bei 105° heftig explodiert, und zersetzt sich beim Lagern langsam zu einem Öl. Unsere Erwartung, daß sich unter den be-



¹¹⁾ J. Goubeau, E. Allenstein und A. Schmidt, Chem. Ber. **97**, 884 (1964).

¹²⁾ J. S. Thayer, Inorg. Chemistry **4**, 114 (1965).

^{12a)} A. Schmidt, Chem. Ber. **99**, 2976 (1966).

¹³⁾ Über eine weitere Darstellungsmethode und einige weitere Eigenschaften von $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2$ berichten K. Dehnicke und U. Müller, Angew. Chem. **76**, 385 (1964); **78**, 825 (1966).

¹⁴⁾ Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol, Methylenechlorid.

beschriebenen Reaktionsbedingungen in Analogie zu der von *Goubeau et al.*¹¹⁾ beschriebenen Umsetzung von Methylazid mit Antimonpentachlorid ein Addukt $\text{Cl}_4\text{SbN}_3 \cdot \text{SbCl}_5$ gebildet habe (3), bestätigte sich nicht. Die gefundenen analytischen Daten, das IR- und PMR-Spektrum sprechen ebenfalls für die Verbindung $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2$, die aber zusätzlich in nicht stöchiometrischem Verhältnis SbCl_5 lose gebunden enthält ($n \approx 0.5$ in Gleichung (4), vgl. Tab. 1).

Tab. 1. Eigenschaften der aus R_3SiN_3 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) mit stöchiometrischen bzw. überschüssigen Anteilen SbCl_5 dargestellten festen Reaktionsprodukte

	Lösungsfarbe			NMR	IR	Analyse			
	Benzol	CH_2Cl_2				Mol.-Gew. (in C_6H_6)	Cl	N	Sb
$(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2$	orange- gelb	gelb	leer	} fast über- einstim- mend, keine (CH_3) ₃ Si- Schwin- gungen	Ber. 611.2	46.41	13.75	39.84	
					Gef. 603	46.11	14.46	39.1	
$(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2 \cdot 1/2 \text{SbCl}_5$	orange- gelb	gelb	leer		Ber. 760.7	48.94	11.05	40.01	
					Gef. 481 ^{a)}	47.40	12.23	39.4	
$\text{Cl}_4\text{SbN}_3 \cdot \text{SbCl}_5$					Ber. 604.6	52.77	6.95	40.28	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3 \cdot \text{SbCl}_5^{\text{b)}$					Ber. 414.2	42.80	10.15	29.39	

^{a)} In Cyclohexan gef. 569; das Mol.-Gew. sank jedoch langsam auf 279 ab.

^{b)} Da die isolierten Verbindungen, wie analytisch nachgewiesen wurde, weder Kohlenstoff noch Wasserstoff enthalten, kommt diese Zusammensetzung (vgl. *Thayer*¹²⁾) nicht in Betracht.

Diese Vorstellung steht in Übereinstimmung mit dem im Vergleich zu $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2$ tieferen Schmelzpunkt und höheren Explosivität (Azide sind gegen Lewissäuren instabil^{9,10)}) der Verbindung. Das niedrige Molgewicht von $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2 \cdot n \text{SbCl}_5$ (s. Tab. 1) läßt sich durch lösungsbedingte Dissoziation in $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2$ und SbCl_5 erklären (Mol.-Gew. ber. für $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2 \cdot 1/2 \text{SbCl}_5$ bei völliger Dissoziation: 506).

Während unserer Untersuchungen³⁾ publizierte *Thayer*¹²⁾ die Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3 \cdot \text{SbCl}_5$ unter den Reaktionsbedingungen der Umsetzung (3). Wir konnten seine Ergebnisse nicht reproduzieren. Allerdings fanden wir, daß beim Waschen des mit $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2 \cdot n \text{SbCl}_5$ identischen Reaktionsproduktes mit Petroläther (entsprechend *Thayers* Vorschrift) C_6H_5 -haltige Reste in das Chlorantimonazid eingeschleppt werden (vgl. auch Tab. 1, Anmerkung a).

Die Umsetzung von Trimethylsilylazid mit Antimonpentafluorid im stöchiometrischen Verhältnis (Mol-Verhältnis 1 : 1) führt in einer der Reaktion (2) völlig entsprechenden Weise zu blaßgelben Kristallen. Beim Versuch, ein IR-Spektrum von den Kristallen aufzunehmen, explodierten diese aber mit solcher Heftigkeit, daß von einer weiteren Untersuchung abgesehen wurde.

Infrarotspektrum von $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2$

Um weitere Auskunft über die *Struktur des dimeren Tetrachloroantimonazids* zu erhalten, wurde das Infrarotspektrum dieser Verbindung im Bereich 4000–33/cm aufgenommen. Wellenzahlen sowie Zuordnungen der Banden zu Schwingungsklassen

Tab. 2. Wellenzahlen sowie Zuordnung der IR-Banden von $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2$

Klassen ^{a)}		N_3 -Schwingungen		$(\text{SbN})_2$ -Ringschwingungen		SbCl_4 -Schwingungen		
	Typ	cm^{-1}	Klassen ^{a)}	Typ	cm^{-1}	Klassen ^{a)}	Typ	cm^{-1}
$\text{A}_g + \text{B}_u$	$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$	2141 sst 2117 m/Sch	B_{1g}	ν_{as}	(435?)	$\text{B}_{1g} + \text{B}_{3g} + \text{B}_{1u} + \text{B}_{3u}$	ν_{as}	310 st 302 st
$\text{A}_g + \text{B}_{3u}$	$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$	1187 sst 1174 sst	A_g	ν_{s}	—	$2 \text{A}_g + 2 \text{B}_{2u}$	ν_{s}	260 sst 236 m/Sch
$\text{B}_{2g} + \text{B}_{1u}$	γN_3	696 m 689 m/Sch	B_{2u}	ν/δ	373 sst		Deformations- schwingung	204 ss 187 m
$\text{B}_{1g} + \text{B}_{2u}$	δN_3	540 m	B_{3u}	ν/δ	351 sst	$2 \tau \text{c)}$	Deformations- schwingung	163 st 160 st
$\text{B}_{2g} + \text{B}_{1u}$	γSbNN	435 ss?	A_g	δ	—		Deformations- schwingung	157 st/Sch 142 s
$\text{B}_{1g} + \text{B}_{2u}$	δSbNN	b)	B_{1u}	γ	b)		Deformations- schwingung Deformations- schwingung	131 ss (126 ss)? 53 ss 47 ss

a) Für Punktgruppe D_{2h} (in D_{2h} sind nur die Klassen B_{1u} , B_{2u} und B_{3u} IR-aktiv).b) Eine der SbCl_4 -Deformationsschwingungen.c) $\tau = \text{A}_g + \text{B}_{1g} + \text{B}_{2g} + \text{B}_{3g} + \text{A}_u + \text{B}_{1u} + \text{B}_{2u} + \text{B}_{3u}$.

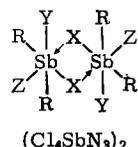
und -formen für das Schwingungsmodell A (s. S. 746) mit D_{2h} -Symmetrie sind in Tab. 2 zusammengestellt (in der Punktgruppe C_{2h} sind zusätzlich die beiden Schwingungen der Klasse A_u aktiv).

Zuordnung: Die Schwingungen der Azidgruppen nehmen charakteristische, durch keine weiteren Schwingungen gestörte Lagen ein und lassen sich daher zweifelsfrei zuordnen (zum Vergleich: Azidschwingungen von CH_3N_3 (cm^{-1})¹⁵): 2106 (ν_{as}), 1272 (ν_s), 666 (γ), 555 (δ). Die Azidschwingungen erscheinen überdies noch als schwache Kombinations- und Obertöne: 2353 ($2\nu_s$), 2184 (4δ), 1385 (2γ), 1306 (?), 1226 ($\delta + \gamma$), 1088 (2δ). Die δ SbNN-Schwingung liegt wohl im Bereich der $SbCl_4$ -Deformations-schwingungen und kann deshalb nicht eindeutig zugeordnet werden (δ H_3C-N-N_2 : 259/ cm^{15}).

In dem an das Gebiet der Azidschwingungen anschließenden Bereich von 500 bis 250/ cm werden 6 intensitätsstarke Valenzschwingungen erwartet (und auch gefunden, vgl. Tab. 1) und zwar 4 $SbCl_4$ -Absorptionen (zum Vergleich: $SbCl_3$: 377, 356; $SbCl_5$: 399, 356, 307; $SbCl_6^\ominus$: 337, 277/ cm^{16}) und zwei Ringschwingungen. Ein kleiner Buckel bei 435/ cm läßt sich der in dieser Gegend zu erwartenden, aber IR-inaktiven asymmetrischen Ringvalenz- oder γ SbNN-Schwingung zuordnen.

Eine Dimerisierung der Einheit Cl_4SbN_3 zu $(Cl_4SbN_3)_2$ kann unter der Voraussetzung, daß beide Sb-Atome die Koordinationszahl 6 erreichen, entweder über zwei Chlorbrücken (X, X = Cl, Cl), zwei Azidbrücken (X, X = N_3 , N_3) oder über je eine Chlor- und Azidbrücke (X, X = Cl, N_3) erfolgen. Platzwechsel der Liganden Cl und N_3 in nebenstehender Abbildung führt zu Molekülmodellen mit der Symmetrie C_1 , C_2 , C_{2h} bzw. D_{2h} . Von den insgesamt $3N - 6 = 42$ möglichen Schwingungen sind in C_1 alle, in C_2 34, in C_{2h} 21 und in D_{2h} 19 Schwingungen IR-aktiv. Da 24 Schwingungen beobachtet werden und bei Festkörpereaufnahmen häufig inaktive Schwingungen auf Grund von Kristallgittereffekten erscheinen, sind nur die Modelle mit C_{2h} - und D_{2h} -Symmetrie zu berücksichtigen. Hierzu gehören Strukturtypen mit Azidbrücken (s. unten) sowie zwei Modelle mit Chlorbrücken (N_3 in den Positionen YY oder ZZ). Gegen die beiden letzten Modelle spricht: 1) $SbCl_5$ liegt bei Raumtemperatur in flüssiger, monomerer Form vor. 2) Eine Aufspaltung der Azidvalenzschwingungen im beobachteten Maße ($\Delta\nu \approx 20/cm$) wäre bei Kopplung über den schweren $(SbCl)_2$ -Ring nicht zu erwarten. 3) Bei einfach an 6zähliges Antimon gebundenem Azid müßte die $\nu_{as}N_3$ -Bande bei Wellenzahlen < 2100 erscheinen²⁾. 4) Neben der Struktur mit *trans*-ständigen Azidliganden (Stellungen YY bzw. ZZ) sollten solche mit *cis*-ständigen Azidliganden ähnlich wahrscheinlich und im IR-Spektrum zu beobachten sein.

Für azidverbrücktes $(Cl_4SbN_3)_2$ lassen sich drei Strukturmodelle in Betracht ziehen: die zwei Antimonatome können über Azidgruppen in α,α - bzw. in α,γ -Stellung (A, B) oder aber über einen N_6 -Ring verbrückt sein (C).

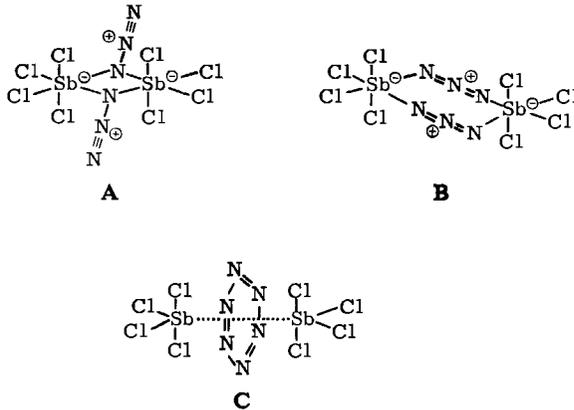


X, Y, Z, R = Cl, N_3

¹⁵ E. Mantica und G. Zerbi, Gazz. chim. ital. **90**, 53 (1960).

¹⁶ K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley and Sons, New York 1963.

Wegen der sehr starken Bande im Bereich $2140/\text{cm}$ ($\nu_{\text{as}}\text{N}_3$) läßt sich **C** mit Sicherheit ausschließen. Die IR-Spektren entscheiden dagegen nicht zwischen **A** und **B**. Wir bevorzugen den Strukturtyp **A** aus folgenden Gründen: 1) Die Azidgruppe des Typs **B** ist isoster mit der Carbodiimid-Gruppe $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$: man sollte daher bei frequenzhoher Lage der $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ -Schwingung ($\nu_{\text{as}}\text{NCN} \approx 2180-2200/\text{cm}$) eine gewisse thermische Beständigkeit bezüglich einer N_2 -Abspaltung erwarten, zum Unter-



schied vom „*N*-Diazonium“-Typ **A**. 2) Ph_3CN_3 reagiert zum Unterschied von *n*-Alkylaziden nicht mit AlCl_3 unter Stickstoffabspaltung¹⁰⁾. Demzufolge wird die N_2 -Entwicklung durch einen Angriff der Lewisäure am α -Stickstoffatom eingeleitet, welches in der Verbindung Ph_3CN_3 sterisch behindert ist. 3) Die unter N_2 -Entwicklung erfolgende Reaktion von $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2$ mit Ph_3P ist ausgehend von **A** (*Staudinger-Reaktion*) verständlich.

Das IR-Spektrum der Verbindung $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2 \cdot n\text{SbCl}_5$ unterscheidet sich im Bereich $>300/\text{cm}$ nur unwesentlich von dem in Tab. 1 wiedergegebenen Spektrum (N_3 -Schwingungen: 2140, 1189, 699, 538/ cm); die ν - und γ -Azid-Schwingungsbanden sind jedoch nicht aufgespalten. Beim Umkristallisieren der Additionsverbindung aus CH_2Cl_2 wird das „überschüssige“ SbCl_5 entfernt; anschließend beobachtet man erwartungsgemäß wieder das für $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2$ typische IR-Spektrum. Es ist deshalb zu folgern, daß im wesentlichen die Verbindung $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2$ vorliegt, mit der SbCl_5 nur lose verbunden ist (beispielsweise über Chlorbrücken). Eine ähnliche lose Verbrückung einzelner $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2$ -Moleküle in kristallisiertem Tetrachloroantimonazid (das für $(\text{Cl}_4\text{SbN}_3)_2$ gefundene Mol.-Gew. hat nur für den gelösten Zustand Gültigkeit!) könnte dann eine Symmetrierniedrigung des Moleküls bewirken, wodurch das Auftreten einer zweiten (eigentlich inaktiven) ν - und γN_3 -Schwingungsbande erklärt wäre¹⁷⁾.

¹⁷⁾ Eine röntgenographische Strukturuntersuchung an Cl_4SbN_3 -Kristallen führt z. Zt. R. Haase (Institut für Physikalische Chemie der Universität Jena) durch.

Beschreibung der Versuche

Trimethylsilylazid und *Triphenylsilylazid* wurden nach bekannten Verfahren dargestellt¹⁾. Alle Untersuchungen wurden unter Wasserausschluß durchgeführt.

Umsetzung der Silylazide mit SbCl₅: Einer Lösung von R₃SiN₃ (R = CH₃, C₆H₅) in CH₂Cl₂ bzw. CCl₄ wurde bei -10° SbCl₅ zugefügt und das Gemisch anschließend 20 Min. bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei fiel (Cl₄SbN₃)₂ meistens teilweise aus. Lösungsmittel und gebildetes (CH₃)₃SiCl wurden i. Hochvak. abgezogen. Nach Umkristallisation des Rückstandes aus CH₂Cl₂ (Ph₃SiCl bleibt in Lösung) Schmp. 130.5–131.5°. Einzelheiten sind in Tab. 3 zu finden, Analysendaten in Tab. 1.

Tab. 3. Reaktionsdaten der Umsetzung von Trimethyl- und Triphenylsilylazid mit SbCl₅

Nr.	(CH ₃) ₃ SiN ₃ mMol	Ph ₃ SiN ₃ mMol	SbCl ₅ mMol	Lösungs- mittel (ccm)	Reaktionsprodukte	
					(CH ₃) ₃ SiCl mMol	Sb-Azid
1	78.0	—	78.0	CH ₂ Cl ₂ (10)	72.0	99 % (Cl ₄ SbN ₃) ₂
2	—	16.6	16.6	CH ₂ Cl ₂ (10)	—	60 % (Cl ₄ SbN ₃) ₂
3*)	3.2	—	15.6	CCl ₄ (15)	13.3	(Cl ₄ SbN ₃) ₂ · nSbCl ₅

*) Der während der Reaktion gebildete Niederschlag wurde abfiltriert und einmal mit CCl₄ nachgewaschen.

[386/66]