

Nils Wiberg und Karl Heinz Schmid¹⁾

Darstellung und Eigenschaften von Dichlorozinn diazid²⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 15. September 1966)

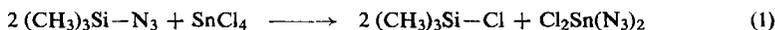
Durch Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ mit SnCl_4 erhält man über eine unter bestimmten Bedingungen isolierbare Zwischenverbindung $\text{Cl}_3\text{SnN}_3 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ als Endprodukt $[\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2]_n$. Einige Eigenschaften und das Infrarotspektrum der Verbindungen sowie Strukturvorschläge werden beschrieben.

Das an der Lewissäure SbCl_5 erprobte Verfahren der Azidierung mit Hilfe von Trimethylsilylazid²⁾ erwies sich als einfache und allgemeine Methode zur Darstellung von Azidverbindungen der anorgan. Elemente. Mit zum Teil hervorragenden Ausbeuten konnten wir auf diese Weise Elementhalogenazide wie $(\text{Cl}_2\text{BN}_3)_3$, $(\text{Br}_2\text{BN}_3)_3$, Cl_2AlN_3 , $[\text{ClAl}(\text{N}_3)_2]_n$, $[\text{Al}(\text{N}_3)_3]_n$, $[\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{N}_3)_2]_n$, $[\text{Br}_2\text{Ti}(\text{N}_3)_2]_n$, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{N}_3)_2$ und $[\text{BrMgN}_3]_n \cdot n \text{Et}_2\text{O}$ darstellen³⁾.

Im folgenden wird über die Reaktion von Trimethylsilylazid mit Zinntetrachlorid berichtet, als deren Ergebnis wir uns einen einfachen Zugang zu den Chlorozinnaziden $\text{Cl}_n\text{Sn}(\text{N}_3)_{4-n}$ erhofften. Von den vier möglichen Azidverbindungen ist bis heute nur das Trichlorozinnazid bekannt, welches aus Zinntetrachlorid und Chlorazid bereitet wurde⁴⁾.

Reaktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ mit SnCl_4

Trimethylsilylazid setzt sich bei Raumtemperatur mit Zinntetrachlorid in Methylenechlorid entsprechend der Reaktionsgleichung (1) um; dabei spielt es keine Rolle, ob man von einem Molverhältnis $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3 : \text{SnCl}_4$ gleich 1 : 1 oder 2 : 1 ausgeht:



Dichlorozinn diazid fällt im Laufe von mehreren Stdn. aus der Methylenechloridlösung als weißes, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlösliches, fast analysenreines (vgl. Tab. 1) Pulver aus. Die hydrolyseempfindliche, bei raschem Erhitzen explodierende Verbindung schmilzt nicht.

Dichlorozinn diazid löst sich bei Raumtemperatur langsam in Trimethylchlorsilan. Zieht man nach vollständiger Lösung Trimethylchlorsilan bei etwa 12 Torr rasch ab,

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

²⁾ VII. Mittel. über anorganische Azide; VI. Mittel.: N. Wiberg und K. H. Schmid, Chem. Ber. 100, 741 (1967), vorstehend.

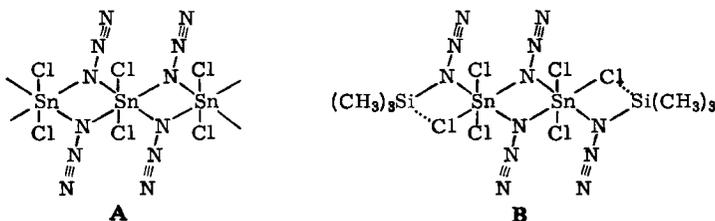
³⁾ Veröffentlichungen in Vorbereitung; vgl. auch N. Wiberg, K. H. Schmid und W.-Ch. Joo, Angew. Chem. 77, 1042 (1965).

⁴⁾ K. Dehnicke, J. inorg. nuclear Chem. 27, 809 (1965).

Daß Reaktion (1) in der Tat über die Verbindung $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ verläuft, ist leicht zu beweisen: Setzt man $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ und SnCl_4 in Pentan um, so fällt das in Pentan nur wenig lösliche Addukt aus und wird dadurch der Folgereaktion (2) entzogen. Das im Zuge des Teilschrittes (1a) zu fordernde Addukt $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3 \cdot \text{SnCl}_4$ (1) konnte entgegen Angaben von Thayer⁵⁾ nicht gefaßt werden. Die von ihm als $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3 \cdot \text{SnCl}_4$ bezeichnete, nur unvollständig analysierte Substanz stellt wohl ein Gemisch aus $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ und $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ dar (vgl. Tab. 1).

Zur Struktur der Verbindungen $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ und $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

$\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ ist in Methylchlorid unlöslich und läßt sich nicht sublimieren. Diese Befunde sprechen für einen polymeren Aufbau des Diazids. In Analogie zu den Verhältnissen bei Tetrachloroantimonazid²⁾ und unter Berücksichtigung der bei Zinn häufig anzutreffenden Koordinationszahl 6 halten wir die Konstitutionsformel A für sinnvoll.



$\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ löst sich zum Unterschied von $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ in CH_2Cl_2 gut und selbst in Pentan noch geringfügig. Die Verbindung läßt sich bei kurzem Sublimationsweg sogar sublimieren (bei langem Sublimationsweg tritt Zersetzung gemäß (2) ein). Diese Befunde in Verbindung mit der bevorzugten Sechszähligkeit des Zinns und dem Bildungsweg (1 b) lassen sich durch das niedermolekulare Strukturmodell B erklären.

Die für die Verbindungen $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3 \cdot \text{Cl}_3\text{SnN}_3$ vorgeschlagenen Konstitutionsformeln A und B stehen nicht im Widerspruch zum *Infrarotspektrum* (vgl. Tab. 2).

Die *Schwingungsbanden der Azidgruppe* (ν_{as} , ν_{s} , γ , δ) der beiden Verbindungen und des zum Vergleich in die Tabelle aufgenommenen Dichlorotitandiazids erscheinen recht genau bei den Wellenzahlen, die auch im Falle der Cl_4SbN_3 -Azidschwingungen gefunden wurden. Die vier Verbindungen dürften demnach ähnlichen Aufbau im Azidgruppenbereich aufweisen, nämlich eine Azidbrückenstruktur. Kristallgitterkräfte bzw. der polymere Aufbau führen im Falle der Zinn-, Antimon- und Titanchloridazide erwartungsgemäß zu einer Verbreiterung der ν - und γ -Azidschwingungsbanden mit Schulterandeutungen. Bei $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3 \cdot \text{Cl}_3\text{SnN}_3$ sind die vier Azidbanden in jeweils zwei gleich intensive Äste aufgespalten, ein Zeichen dafür, daß die Verbindung zwei verschiedenartig gebundene Azidgruppen enthält (vgl. B).

Die Bandenaufspaltung kommt auch in den schwachen Ober- und Kombinationstönen 2486 und 2410 ($2\nu_{\text{s}}$), 1130 und 1119/cm (2δ) zum Ausdruck (bei $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ keine Aufspaltung; $2\nu_{\text{s}}$: 2453/cm, 2δ : 1109/cm).

⁵⁾ J. S. Thayer, *Inorg. Chemistry* **4**, 114 (1965).

Tab. 2. IR-Spektren von Dichlorozinn- und Dichlorotitandiazid, Tetrachloroantimonazid (zum Vergleich) sowie des Addukts $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3 \cdot \text{Cl}_3\text{SnN}_3$ (Ober- und Kombinationstöne sind in der Tabelle nicht berücksichtigt)

Schwingungstyp	$[\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2]_n$	$[\text{Cl}_4\text{SbN}_3]_2$	$[\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{N}_3)_2]_n$	$[\text{Cl}_3\text{SnN}_3]_2 \cdot 2(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3^{\text{a}}$
$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$	2145 Sch ^b 2137 sst	2141 sst 2117 Sch ^b	2132 sst —	2159 sst 2135 sst
$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$	1238 Sch ^b 1224 sst	1187 sst 1174 sst	1240 Sch ^b 1229 sst	1236 sst 1214 sst
?	—	—	686 s	—
γN_3	704 m/Sch 697 m	696 m 689 m/Sch	669 s/Sch 657 st	734 st 703 st
δN_3	556 m —	540 m —	563 s —	567 m 561 m
?	547 ss	—	—	535 ss
$\gamma\text{Me}-\text{N}-\text{N}_2$ (? ^c)	422 s	435 ss	verdeckt	verdeckt
$\nu\text{Si}-\text{N}_3$	—	—	—	482 mst
ν/δ Ring (B_{2u})	381 st/371 st	373 sst	488 st, breit	394 st, breit
ν/δ Ring (B_{3u})	354 st/322 s	351 sst	455 m	352 st
$\nu\text{Sn}-\text{N}_3$	—	—	—	330 st
$\nu_{\text{as}}\text{MeCl}_2(4)$	271 st	310 st 302 st	415 st, breit	d)
$\nu_{\text{s}}\text{MeCl}_2(4)$	211 st	260 sst 236 m/Sch	372 sst, breit	d)
δSnCl_2	136 s 96 s	—	—	d)

a) CH_3 -Schwingungen (cm^{-1}): 2982 (ν); 1424 s, 1400 s (δ_{as}); 1306 ss, 1277 Sch, 1255 sst (δ_{s}); 862 sst, 841 sst (ρ_{as}); 777 m, 758 s (ρ_{s}).

b) Schulter kaum sichtbar; Hauptbande nur etwas asymmetrisch.

c) $\gamma\text{Me}-\text{N}-\text{N}_2$ liegt sicher im Bereich um 200/cm und ist wohl von anderen Schwingungsbanden überdeckt.

d) Ab 330/cm überdeckte der Untergrund die Banden.

Das Absorptionsspektrum im Bereich der verbleibenden *Gerüstvalenzschwingungen* entspricht ebenfalls dem für die Modelle A und B zu erwartenden: 1) Bei lokaler $(\text{MeN})_2$ -Ring-symmetrie D_{2h} ($\text{Me} = \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Ti}$) sind nur die beiden ν/δ -Ringschwingungen (B_{2u} , B_{3u}) IR-aktiv (inaktiv sind die symmetrische (A_g) und die asymmetrische (B_{1g}) Ringvalenzschwingung). Sie sind im Bereich zwischen der $\delta\text{-N}_3$ - und der höchsten Metallhalogenschwingung mit starker Intensität zu erwarten und zwar bei dem Azid mit dem leichteren Titanatom um ungefähr 100/cm höher als im Falle der Verbindungen mit den annähernd gleichschweren Atomen Zinn und Antimon. Bei der polymeren Zinn- und Titanverbindung können die fortlaufend aneinandergereihten Vierringe (vgl. A) zu einer Verbreiterung oder sogar Aufspaltung der ν/δ -Schwingungen führen (vgl. Tab. 2). Von den weiteren Ringschwingungen ist die δ -Schwingung IR-inaktiv (A_g), die γ -Schwingung (B_{1u}) intensitätsschwach und daher meistens nicht zu finden. 2) Die Valenzschwingungen der Hexachlorometallate (Metall = Sn, Sb, Ti) liegen bei^{d)}:

$\text{SnCl}_6^{\ominus\ominus}$: 313, 311, 229/cm

SbCl_6^{\ominus} : 337, 336, 277/cm

$\text{TiCl}_6^{\ominus\ominus}$: 463, 340, 330/cm

^{d)} H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg 1966.

Wegen der Metall-Stickstoff-Bindung in den Diaziden sind sie (je zwei bei der Sn- bzw. Ti-Verbindung) als intensive Absorptionen bei etwas kleineren Wellenzahlen zu erwarten und auch vorhanden. 3) Für Trimethylsilylazid wurde die Si—N-Valenzschwingung bei 532/cm gefunden⁷⁾. Sie sollte im Falle des Modells **B** bei tieferen Wellenzahlen erscheinen, da der α -Azidstickstoff vierfach gebunden ist (gef. 482/cm), und sollte gleichzeitig die Valenzschwingung der benachbarten Sn—N-Bindung durch Kopplung abstoßen (gef. 330/cm).

Wie aus den Gleichungen (1b) und (2) hervorgeht, kann man die trimethylsilylhaltige Zinnverbindung als Additionsverbindung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ an $\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2$ oder von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ an Cl_3SnN_3 formulieren. Für die Konstitution $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3 \cdot \text{Cl}_3\text{SnN}_3$ spricht die hohe Wellenzahl von 482/cm für $\nu\text{Si-N}$ ($\nu(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Cl}$: 474/cm) und der Befund, daß SnCl_4 kein Addukt mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ bildet (CH_3 -Protonensignal erscheint bei reinem $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und bei $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}/\text{SnCl}_4$ -Gemischen an der gleichen Stelle). Allerdings sollte entgegen der Beobachtung das Protonensignal von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3 \cdot \text{Cl}_3\text{SnN}_3$ um etwa 20 Hz gegen $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ zu niedrigerem Feld verschoben sein⁸⁾:

	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$	$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N} \cdot \text{AlCl}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3 \cdot \text{Cl}_3\text{SnN}_3$
δ [Hz]	–12.0	–45.5	–15.5	–17.0
(in CH_2Cl_2 , i. TMS)				

Da abnehmende positive Ladung des Siliciums näherungsweise durch zunehmende Verschiebungen der CH_3 -Protonensignale zu höheren Feldern angezeigt wird (vgl. $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N} \cdot \text{AlCl}_3$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{N}$), kann man den geringen Unterschied in den δ -Werten von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3 \cdot \text{Cl}_3\text{SnN}_3$ mit Bindungsbeziehungen zwischen einem zinngebundenen Chloratom und dem Siliciumatom interpretieren (vgl. **B**). Das nach Molgewichtsbestimmungen dimere $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}^{7,9)}$ stützt diese Vorstellung, welche überdies das oben aufgeworfene Problem der Adduktconstitution zum Scheinproblem macht.

Als Ergebnis der vorstehend beschriebenen Untersuchungen lassen sich nunmehr folgende Aussagen über den *Mechanismus der Reaktionen (1) und (2)* machen:

- 1) Zinntetrachlorid reagiert mit Trimethylsilylazid unter Umazidierung zu Trimethylchlorsilan und Trichlorozinnazid (1a).
- 2) Trichlorozinnazid bildet mit Trimethylsilylazid rasch ein Addukt (1b), welches sich wahrscheinlich dimerisiert (3a).
- 3) Das Addukt $[\text{Cl}_3\text{SnN}_3]_2 \cdot 2 (\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ zerfällt langsam unter Abgabe von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ und Polymerisation zu $[\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{N}_3)_2]_n \cdot 2 (\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ gemäß (3b). Dabei kann n alle möglichen Werte zwischen 2 und ∞ annehmen, wie anhand von C,H-Analysen bei „gealterten“ Produkten nachgewiesen wurde:

Gef.	% C	8.93	7.04	3.21	0.00
	% H	1.92	1.57	1.07	0.00
Ber.	n	2	3	6	∞

⁷⁾ N. Wiberg und B. Neruda, Chem. Ber. **99**, 740 (1966).

⁸⁾ N. Wiberg und K. H. Schmid, Z. anorg. allg. Chem. **345**, 93 (1966).

⁹⁾ W. F. Gilliam und R. O. Sauer, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1793 (1944).

Dihalogenotitandiazid: Beim Auftauen einer Lösung von $(CH_3)_3SiN_3$, $TiHal_4$ in CH_2Cl_2 bildete sich ein eigelber (Hal = Cl) bzw. ziegelroter (Hal = Br) Niederschlag. Die flüchtigen Produkte wurden abgezogen (Lösungsmittel, $(CH_3)_3SiHal$) und der zurückgebliebene Festkörper mit CH_2Cl_2 ausgewaschen.

mMol $(CH_3)_3SiN_3$	mMol $TiHal_4$	Reaktionsprodukte $(CH_3)_3SiHal$ Azid (mMol)		Mol.-Gew.	Analyse	
					Hal	N
28.2	14.1 $TiCl_4$	29.1	$Cl_2Ti(N_3)_2^a$	(202.8)	Ber. 34.95 Gef. 34.20	41.42 40.40
17.4	8.7 $TiBr_4$?	$Br_2Ti(N_3)_2$	(291.8)	Ber. 54.80 Gef. 53.75	28.80 27.90

a) Entsteht auch bei molaren Ansätzen von $(CH_3)_3SiN_3$ und $TiCl_4$ als einziges Reaktionsprodukt.

[387/66]