

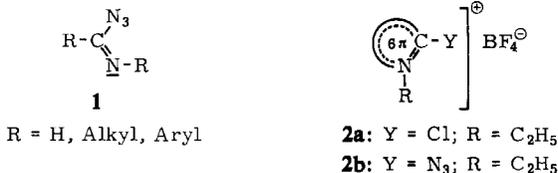
Armin Schmidt

## Imidiumazid-hexachloroantimonate(V) Mesomeriestabilisierte Azide

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Eingegangen am 27. April 1967)

Bei der Umsetzung von Imidiumchlorid-hexachloroantimonaten(V) **3** mit dem dimeren Antimon(V)-tetrachlorid-azid (**4**) bilden sich die stabilen und gegen Luftfeuchtigkeit weitgehend unempfindlichen Imidiumazid-hexachloroantimonate(V) **5**. Durch Hydrolyse bzw. Alkoholyse des Chlorformimidiumazid-hexachloroantimonats(V) (**5b**) wurde das Hydroxy- bzw. Methoxyformimidiumazid-hexachloroantimonat(V) (**6a, b**) erhalten. Die IR-Spektren aller dargestellten Verbindungen wurden zugeordnet und besonders hinsichtlich der Bindungsverhältnisse in den Kationen diskutiert.

Verbindungen der Form **1** (R = H, Alkyl, Aryl), die Scott et al.<sup>1)</sup> als Azidine bezeichneten, sind unbekannt. Balli<sup>2)</sup> konnte jedoch 1961 erstmals stabile Salze **2b**, die formal von **1** abgeleitet werden können, durch Umsetzung von **2a** mit Natriumazid erhalten.



In Anlehnung an den Nomenklaturvorschlag von Scott für die instabilen Basen bezeichnete Balli die von ihm dargestellten Salze allgemein als Azidiniumsalze, verwendete aber z. B. für **2b** mit Pyridin als aromatischem Ring die Bezeichnung 2-Azido-1-äthyl-pyridinium-tetrafluorborat. Während bisher von dieser Verbindungsklasse nur solche Produkte bekannt waren, bei denen ein Teil der Azidiniumgruppe in ein aromatisches System mit einbezogen ist, gelang es in der vorliegenden Arbeit auf einfache Weise auch nicht mit Ringsystemen verbundene Vertreter dieser Substanzklasse zu gewinnen, die als Imidiumazide bezeichnet werden sollen.

Geeignete Ausgangsprodukte zur Synthese derartiger Verbindungen waren die Imidiumchlorid-hexachloroantimonate(V) der Form **3**, über die zum Teil in früheren Arbeiten von uns berichtet wurde<sup>3,4)</sup>. Wie wir zeigen konnten<sup>5)</sup>, reagieren diese Sub-

<sup>1)</sup> F. L. Scott, A. Koczarski und J. Reilly, Nature [London] **170**, 922 (1952).

<sup>2)</sup> H. Balli und F. Kersting, Liebigs Ann. Chem. **647**, 1, 11 (1961).

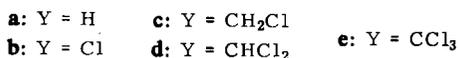
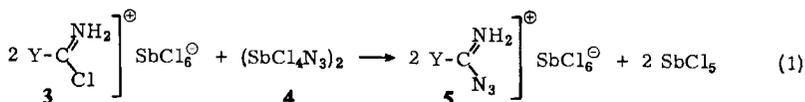
<sup>3)</sup> E. Allenstein und A. Schmidt, Chem. Ber. **97**, 1286 (1964).

<sup>4)</sup> E. Allenstein und A. Schmidt, Chem. Ber. **97**, 1863 (1964).

<sup>5)</sup> E. Allenstein und A. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. **344**, 113 (1966).

stanzen mit nucleophilen Reaktionspartnern wie Wasser oder Alkoholen glatt unter Ersatz des Chloratoms und Bildung von Amidium- oder Imidiumester-hexachloroantimonaten(V). Es wurde deshalb versucht, in **3** das Chloratom mit Hilfe des nach *Wiberg*<sup>6)</sup> dargestellten dimeren Tetrachloro-antimon(V)-azids (**4**) durch eine Azidgruppe zu substituieren. Allerdings dürfte **4** wegen der ringförmigen Verknüpfung über das  $\alpha$ -Stickstoffatom der Azidgruppe einen relativ schwach nucleophilen Charakter besitzen.

Beim Rühren einer Suspension von **3** in trockenem Methylenchlorid mit etwas mehr als der äquivalenten Menge von in diesem Lösungsmittel gut löslichem **4** konnten nach 12stdg. Reaktion bei Raumtemperatur in nahezu quantitativer Ausbeute nach Gl. (1) die gegen Luftfeuchtigkeit weitgehend unempfindlichen Imidiumazid-hexachloroantimonate(V) **5** isoliert werden.

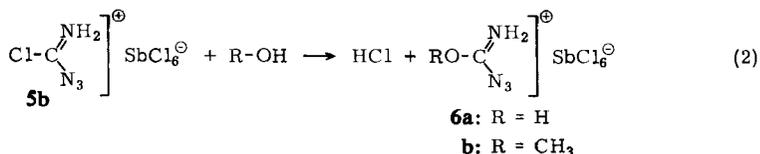


Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Reaktionen verliefen Versuche zur Umsetzung von **3** (Y = CH<sub>3</sub>) auch unter den verschiedensten Bedingungen nicht nach Gl. (1). Wie aus den IR-Spektren entnommen werden konnte, bestanden die isolierten Reaktionsprodukte stets aus einem Gemisch von Ammonium-hexachloroantimonat(V) und einer nicht identifizierten, eine Azidgruppe enthaltenden Substanz, dessen Trennung nicht gelang. Bei der entsprechenden Umsetzung des Chlorformamidinium-hexachloroantimonats(V) (**3**, Y = NH<sub>2</sub>) mit **4**, bei der sich **5** (Y = NH<sub>2</sub>) bilden sollte, wurden bei allen Versuchen die Ausgangsprodukte unverändert zurückgewonnen.

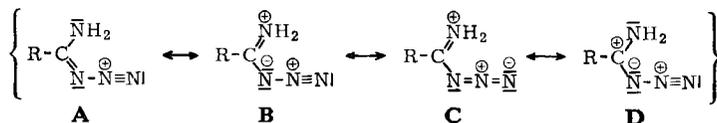
Diese Ergebnisse und die Tatsache, daß mit Hilfe von **4** in Alkylhalogenide keine Azidgruppen eingeführt werden können, zeigen, daß zur Substitution von Chlor gegen Azid die Reaktionspartner von **4** zwei Voraussetzungen erfüllen müssen. Erstens, daß bei der Reaktion nach Gl. (1) resonanzstabilisierte Kationen der Salze **5** gebildet werden. Zweitens folgt aus den negativen Ergebnissen der Umsetzungen von **3** (Y = CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>) und den entsprechenden positiv verlaufenden Reaktionen von **3a–e** (Y = H, Cl, CH<sub>2</sub>Cl, CHCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>), daß die Reste Y in den Kationen von **3** keine +I-Substituenten sein dürfen. Daß die wegen der +I-Substituenten schwächer elektrophilen Verbindungen **3** (Y = CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>) glatt mit Alkoholen, jedoch nicht mit **4** reagieren, liegt offensichtlich an der im Vergleich zu den Alkoholen geringen Nucleophilie des dimeren **4**.

Wie **3** setzt sich auch **5b** mit Wasser oder Alkoholen unter Chlorwasserstoffabspaltung um. In diesem Falle bildet sich nach Gl. (2) in rascher Reaktion das Hydroxyformimidiumazid- (**6a**) bzw. Methoxyformimidiumazid-hexachloroantimonat(V) (**6b**).

<sup>6)</sup> *N. Wiberg* und *K. H. Schmid*, *Angew. Chem.* **76**, 380 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 444 (1964).



Die Stabilität der gegen Schlag und Erwärmen nahezu unempfindlichen Substanzen dürfte mit der Möglichkeit zur Ausbildung mehrerer, allerdings energetisch nicht gleichwertiger, mesomerer Grenzformen **A–D** und einem damit verbundenen Gewinn an Resonanzenergie in Zusammenhang stehen.



Die Häufung von Formalladungen in den Grenzformen **B–D** ließe erwarten, daß diese Formen gegenüber **A** energetisch benachteiligt sind, und deshalb die Kationen von **5** nur in der Struktur **A** vorlägen. Auf Grund der IR-Spektren, die später eingehend diskutiert werden, ist jedoch der Schluß zu ziehen, daß auch die Resonanzformen **B–D** zu einem erheblichen Anteil am Grundzustand der Kationen beteiligt sind.

Möglicherweise trägt auch die durch die Mesomerie bedingte  $sp^2$ -Bastardisierung des  $\alpha$ -Stickstoffatoms der Azidgruppe zu der bemerkenswerten Stabilität von **5** bei. Diese  $sp^2$ -Bastardisierung hat zur Folge, daß das Überlappungsintegral in der vom  $\alpha$ -N-Atom ausgehenden  $\sigma$ -N–N-Bindung, gegenüber dem der wenig stabilen Aminodiazonium-hexachloroantimonat(V)<sup>7)</sup> mit  $sp^3$ -bastardisiertem  $\alpha$ -N-Atom, vergrößert ist und damit die Abspaltung elementaren Stickstoffs wesentlich erschwert.

Der einfache Weg zur Darstellung einer Anzahl von Imidiumazid-hexachloroantimonaten(V) **5** bot die Möglichkeit zu einer eingehenden molekülspektroskopischen Untersuchung dieser neuen Substanzklasse. Dabei eignen sich die Hexachloroantimonate für die IR-spektroskopische Untersuchung besonders deshalb, da bei ihnen gegenüber den Halogeniden die Eigenschwingungen der Kationen praktisch nicht durch die Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Anion und der NH<sub>2</sub>-Gruppe gestört sind.

Um die Zuordnung der IR-Spektren zu erleichtern und vor allem zu sichern, wurde durch Umsetzung von **3** (Y = D, ND<sub>2</sub> statt NH<sub>2</sub>) mit **4** das entsprechende volldeutериerte Imidiumazid-hexachloroantimonat(V) (**5**, Y = D, ND<sub>2</sub> statt NH<sub>2</sub>) dargestellt.

In den Abbild. 1–3 sind die IR-Spektren des Formimidiumazid-hexachloroantimonats(V) (**5a**) sowie dessen volldeutериerten Derivates **5** (Y = D, ND<sub>2</sub> statt NH<sub>2</sub>) und des Chlorformimidiumazid-hexachloroantimonats(V) (**5b**) wiedergegeben.

In Tab. 1 wurde versucht, die IR-Absorptionsbanden zuzuordnen. Dabei wurden einige wenig intensive Banden, die als Ober- oder Kombinationsschwingungen erklärt werden konnten, nicht mit aufgenommen.

<sup>7)</sup> A. Schmidt, Chem. Ber. 99, 2976 (1966).

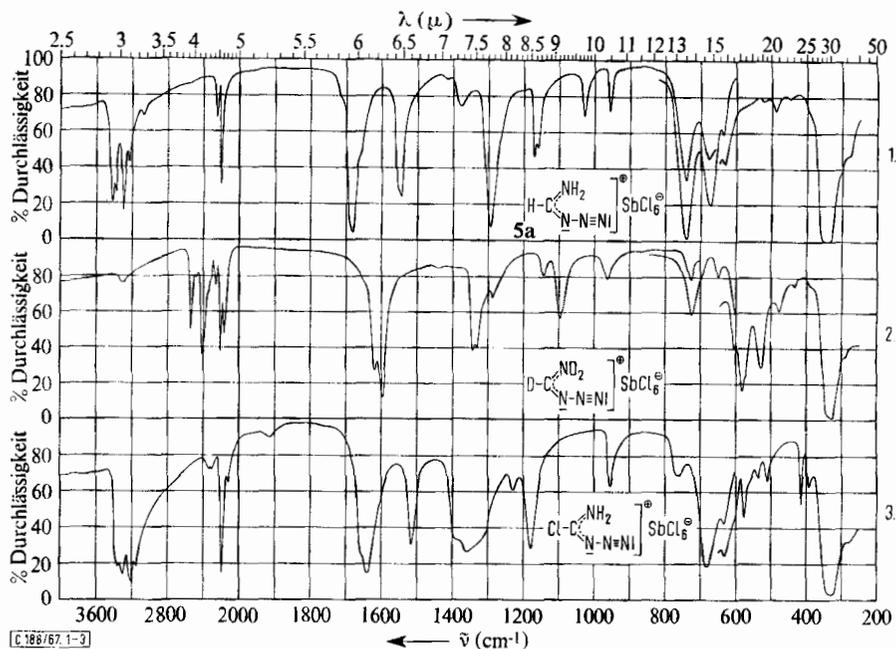


Abb. 1–3. IR-Spektren von 1. Formimidiumazid-hexachloroantimonat(V) (5a), 2. dessen volldeutერიertem Derivat (5, Y = D, ND<sub>2</sub> statt NH<sub>2</sub>) und 3. von Chlorformimidiumazid-hexachloroantimonat(V) (5b) (4000–1325/cm in Hostaflon, 1325–250/cm in Nujol)

Über die Bindungsverhältnisse in den Kationen können auf Grund der Lage der Eigenschwingungen des N–C–N-Gerüsts oder Gerüsts teiles wesentliche Aussagen gemacht werden.

Alle untersuchten Verbindungen zeigen im Bereich 1350–1700/cm drei Absorptionsbanden. Von diesen koppelt die in der kürzestwelligen Lage zwischen 1640 und 1680/cm auftretende asymm. CN<sub>2</sub>-Valenzschwingung stark mit der innerhalb des Intervalls 1517 bis 1570/cm absorbierenden δ<sub>NH<sub>2</sub></sub>-Deformationsschwingung. Dies geht besonders aus der langwelligen Verschiebung von ν<sub>CN<sub>2</sub></sub> asymm. nach Deuterierung von 5a hervor. Die ND<sub>2</sub>-Deformationsschwingung wird im volldeutერიerten Formimidiumazid-hexachloroantimonat(V) (5, Y = D, ND<sub>2</sub> statt NH<sub>2</sub>) erwartungsgemäß in längerwelliger Lage bei 1140/cm gefunden, während die asymm. CN<sub>2</sub>-Valenzschwingung in einer durch Kopplung ungestörten Lage, etwas unterhalb des arithmetischen Mittels der Wellenzahlen von ν<sub>CN<sub>2</sub></sub> asymm. und δ<sub>NH<sub>2</sub></sub> in der undeutერიerten Verbindung, bei 1595/cm auftritt. Da die im deutერიerten Produkt bei 1331 bzw. 1340/cm liegende, eventuell durch eine Gitterstörung aufgespaltene Bande nur einer Gerüstschwingung, nämlich der symm. CN<sub>2</sub>-Valenzschwingung angehören kann, müssen auch die in den Wasserstoffverbindungen zwischen 1368 und 1450/cm auftretenden Absorptionsbanden dieser Gerüstschwingung zugeordnet werden.

Die hinsichtlich der CN<sub>2</sub>-Valenzschwingungen in guter Übereinstimmung mit den bei Imidiumestern<sup>5)</sup> und Amidiniumsalzen<sup>8,9)</sup> stehenden Ergebnisse zeigen, daß auch

<sup>8)</sup> R. Mecke und W. Kutzelnigg, Spectrochim. Acta [London] 16, 1216 (1960).

<sup>9)</sup> M. Kuhn und R. Mecke, Chem. Ber. 94, 3016 (1961).



in den Kationen von **5** infolge Mesomerie ein weitgehender Ausgleich der beiden CN-Bindungsordnungen innerhalb der Imidiumazid-Gruppe erfolgt sein muß, wie das durch die allerdings energetisch verschiedenen mesomeren Grenzformen **A–D** dargestellt wird. Entspräche der Bindungszustand der Kationen der Grenzform **A** mit einer zur Azidgruppe gerichteten CN-Doppelbindung und einer CN-Einfachbindung, dann wären im Bereich 1350 bis 1700/cm statt der gefundenen drei nur zwei Absorptionsbanden zu erwarten, nämlich die der CN-Doppelbindungsvalenz- und der NH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung. Die Valenzschwingung der CN-Einfachbindung sollte unter dieser Voraussetzung im Bereich 850–1050/cm absorbieren und außerdem dürfte im Gegensatz zu den Beobachtungen die, gegenüber der Normallage etwas langwellig verschobene, CN-Doppelbindungsvalenzschwingung nicht mit der NH<sub>2</sub>-Deformationsschwingung koppeln.

Die NH<sub>2</sub>-Valenzschwingungen absorbieren zwischen 3200 und 3430/cm in ähnlicher Lage wie die der mesomeriestabilisierten Kationen der Imidiumester-<sup>5)</sup> und Amidinium-hexachloroantimonate(V)<sup>8,9)</sup> und im Vergleich zu den Ausgangsprodukten **3** um etwa 100/cm kürzerwellig.

Die bei ungefähr 2190/cm liegende Absorptionsbande kann eindeutig der asymm. N<sub>3</sub>-Valenzschwingung zugeordnet werden, während eine klare Identifizierung sowohl der symm. N<sub>3</sub>-Valenz- wie der ebenfalls zwischen etwa 1150 und 1300/cm zu erwartenden  $\rho_{\text{NH}_2}$ -Deformationsschwingung erst nach Deuterierung von **5a** möglich war, da in diesem Falle  $\rho_{\text{NH}_2}$  infolge der Massenerhöhung am N-Atom eine langwellige Verschiebung erfährt. Aus dem gleichen Grunde erlaubte der Vergleich der IR-Spektren von **5a** und **5** (Y = D, ND<sub>2</sub> statt NH<sub>2</sub>) auch die Festlegung der  $\gamma_{\text{NH}_2}$ - und  $\gamma_{\text{ND}_2}$ -Deformationsschwingungen sowie mit einiger Sicherheit die der unterhalb von 700/cm auftretenden annähernd energiegleichen und deshalb schwierig zuzuordnenden Deformationsschwingungen des Gerüsts.

Dem Direktor des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, Herrn Prof. Dr. J. Goubeau, sowie Herrn Dozent Dr. E. Allenstein danke ich für die gewährte Unterstützung. Außerdem bin ich dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für apparative Hilfe zu Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden Beckman Spektrophotometer IR 10 aufgenommen.

Die Imidiumchlorid-hexachloroantimonate(V) **3a**, **b** und **3**, Y = D, ND<sub>2</sub> statt NH<sub>2</sub>, wurden nach *Alenstein* und *Schmidt*<sup>3–5)</sup> dargestellt.

1. *Chloracetimidiumchlorid-hexachloroantimonate(V)* **3c–e**: In die Lösung von 20 mMol der entsprechenden *Chloracetonitrile* YCN (Y = CH<sub>2</sub>Cl, CHCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>) und 6.58 g (22.0 mMol) *Antimon(V)-chlorid* in 100 ccm trockenem Methylenchlorid wurde unter Kühlung auf –78° trockener *Chlorwasserstoff* geleitet. Der gebildete farblose, feinkristalline und sehr feuchtigkeitsempfindliche Niederschlag wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in der Kälte abfiltriert, mehrmals mit auf –10° gekühltem Methylenchlorid gewaschen und i. Hochvak. getrocknet (Tab. 2).

2. *Imidiumazid-hexachloroantimonate(V)* **5**: Zu einer bei Raumtemp. gerührten Aufschlämmung von 10.0 mMol des entsprechenden *Imidiumchlorid-hexachloroantimonats(V)* **3** in 40 ccm trockenem Methylenchlorid wurde rasch eine Lösung von 3.21 g (5.25 mMol)

Tab. 2. Dargestellte Chloracetimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) **3c** – e

-hexachloroantimonat	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse	
			Cl <sup>a)</sup>	Sb <sup>b)</sup>
Chloracetimidiumchlorid- ( <b>3c</b> )	95	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> N]SbCl <sub>6</sub> (447.5)	Ber. 63.39 Gef. 63.66	27.21 27.13
Dichloracetimidiumchlorid- ( <b>3d</b> )	90	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> N]SbCl <sub>6</sub> (481.9)	Ber. 66.22 Gef. 66.49	25.27 25.19
Trichloracetimidiumchlorid- ( <b>3e</b> )	89	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> N]SbCl <sub>6</sub> (516.4)	Ber. 68.67 Gef. 68.53	23.58 23.29

<sup>a)</sup> Nach alkalischer Hydrolyse potentiometrisch argentometrisch bestimmt.

<sup>b)</sup> Nach Reduktion mit schwefliger Säure mit *n*/20 Jodlösung titriert.

des dimeren *Antimon(V)*-tetrachlorid-azids (**4**) in 25 ccm Methylenchlorid gegeben. Nach 12stdg. Rühren wurde zur Erniedrigung der Löslichkeit des scheinbar unveränderten Bodenkörpers auf  $-30^{\circ}$  abgekühlt und dieser unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in der Kälte abfiltriert. Mehrmaliges Waschen des Niederschlages mit auf  $-30^{\circ}$  gekühltem Methylenchlorid und Trocknen i. Hochvak. ergab die analysenreinen *Hexachloroantimonat(V)* **5** in praktisch quantitativer Ausb.

Tab. 3. Dargestellte Imidiumazid-hexachloroantimonat(V) **5**

-hexachloroantimonat	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
		Cl <sup>a)</sup>	N <sup>b)</sup>	Sb <sup>c)</sup>
Formimidiumazid- ( <b>5a</b> )	CH <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ]SbCl <sub>6</sub> (405.5)	Ber. 52.45 Gef. 52.66	13.82 13.49	30.02 30.37
Trideutero-formimidiumazid- ( <b>5</b> , Y = D, ND <sub>2</sub> statt NH <sub>2</sub> )	CD <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ]SbCl <sub>6</sub> (408.6)	Ber. 52.07 Gef. 52.28	13.71 13.59	29.80 29.74
Chlorformimidiumazid- ( <b>5b</b> )	CH <sub>2</sub> ClN <sub>4</sub> ]SbCl <sub>6</sub> (440.0)	Ber. 56.41 Gef. 56.34	12.73 12.28	27.67 27.68
Chloracetimidiumazid- ( <b>5c</b> )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ClN <sub>4</sub> ]SbCl <sub>6</sub> (454.0)	Ber. 54.66 Gef. 54.72	12.34 12.36	26.82 27.08
Dichloracetimidiumazid- ( <b>5d</b> )	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> ]SbCl <sub>6</sub> (488.4)	Ber. 58.07 Gef. 58.14	11.47 11.41	24.93 25.28
Trichloracetimidiumazid- ( <b>5e</b> )	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ]SbCl <sub>6</sub> (522.9)	Ber. 61.02 Gef. 61.11	10.72 10.51	23.28 23.44

<sup>a)</sup> Nach alkalischer Verseifung potentiometrisch argentometrisch bestimmt.

<sup>b)</sup> Durch Mikroverbrennung.

<sup>c)</sup> Nach Reduktion mit schwefliger Säure mit *n*/20 Jodlösung titriert.

3. *Hydroxyformimidiumazid-* (**6a**) und *Methoxyformimidiumazid-hexachloroantimonat(V)* (**6b**): Zu einer gerührten Aufschlämmung von 4.40 g (10.0 mMol) **5b** in 50 ccm trockenem Methylenchlorid wurde bei Raumtemp. rasch eine Lösung von 0.18 g (10.0 mMol) *Wasser* bzw. 0.32 g (10.0 mMol) *Methanol* in 100 ccm Methylenchlorid getropft, wobei sich Chlorwasserstoff entwickelte. Bei der Darstellung von **6a** wurde nach 2stdg. Rühren auf  $-30^{\circ}$  abgekühlt, der Bodenkörper in der Kälte abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Bei der Darstellung von **6b** war **5b** kurze Zeit nach Zugabe der Methylenchlorid/Methanol-Lösung in Lösung gegangen. Nach Zugabe von wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff wurde ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag ausgefällt, der nach Abfiltrieren i. Hochvak. getrocknet wurde. Ausb. **6a**: 87%; **6b**: 74%.

**6a**: CH<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O]SbCl<sub>6</sub> (421.5) Ber. Cl 50.46 N 13.29 Sb 28.88

Gef. Cl 50.22 N 13.00 Sb 28.97

**6b**: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O]SbCl<sub>6</sub> (435.6) Ber. Cl 48.84 N 12.86 Sb 27.95

Gef. Cl 48.85 N 12.63 Sb 28.07

[188/67]