

Armin Schmidt

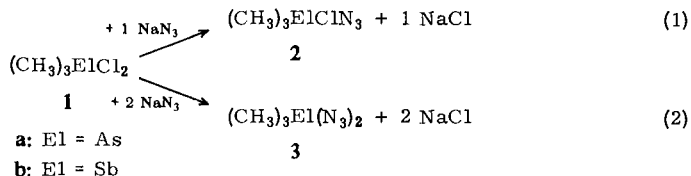
Untersuchungen an Trimethylarsin- und -stibinaziden

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 11. Juni 1968)

Trimethylarsin- bzw. -stibindichlorid (**1a, b**) bilden mit überschüssigem Natriumazid die entsprechenden Diazide (**3a, b**). Analoge Umsetzungen der Dichloride mit Natriumazid im Molverhältnis 1 : 1 ergeben jedoch nicht die erwarteten Chloridazide **2**, sondern äquimolare Gemische der Dichloride und Diazide. Durch Protonenresonanzuntersuchungen konnte gezeigt werden, daß die als Festkörper nicht darstellbaren Chloridazide in Lösung existent sind. Die IR-Banden des Trimethylarsindichlorids sowie der Diazide wurden zugeordnet.

Im Rahmen von Untersuchungen über Trimethylazidophosphonium-, -arsonium- und -stiboniumsalze¹⁾ waren die bisher unbekanntenen Trimethylarsin- und stibinazide von Interesse. Es wurde deshalb versucht, diese durch Umsetzung nach Gl. (1) bzw. (2) darzustellen.



Nach 24stdg. Rühren einer Lösung von **1a** bzw. **1b** in absol. 1,2-Dichlor-äthan mit überschüssigem, wasserfreiem Natriumazid konnten **3a** bzw. **3b** nach Gl. (2) mit ca. 90% Ausbeute isoliert werden. Die Diazide sind farblose, gegen Schlag und Erwärmen nahezu unempfindliche Substanzen, die sich in Benzol monomer lösen. Während **3b** gegen feuchte Luft weitgehend beständig ist, kann **3a** nur bei 0° und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden.

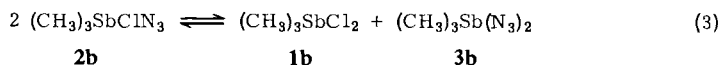
Die Umsetzung von **1** nach Gl. (1) ergab Produkte, die ihrer analytischen Zusammensetzung nach der Formel **2** entsprachen. Es war jedoch nicht auszuschließen, daß nach Gl. (1) an Stelle der erwarteten Chloridazide **2** ein äquimolares Gemisch aus **1** und **3** erhalten wurde, zumal Long et al.²⁾ zeigen konnten, daß gemischte Trimethylstibindihalogenide, wie z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{SbClF}$, nicht isoliert werden können. Durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen dieser Autoren wurde aber die Existenz gemischter Dihalogenide in Lösung, neben den beiden reinen Dihalogeniden, nachgewiesen.

Da sich **1b** in Benzol beschränkt (ca. 2 g **1b** in 100 g Benzol), **3b** aber gut löst, wurde das nach Umsetzung entsprechend Gl. (1) isolierte Reaktionsprodukt aus

¹⁾ A. Schmidt, Chem. Ber. 101, (1968), im Druck.

²⁾ G. G. Long, L. G. Moreland, G. O. Doak und M. Miller, Inorg. Chem. 5, 1358 (1966).

diesem Lösungsmittel umkristallisiert. Als erste Fraktion wurde ziemlich reines **1b** erhalten, während die letzte Fraktion vornehmlich aus **3b** bestand. Die Mittelfractionen waren Gemische aus **1b** und **3b**, wie analytisch nachgewiesen werden konnte. Dieses Ergebnis könnte so gedeutet werden, daß nach Gl. (2) gebildetes **3b** neben noch vorhandenem **1b** vorliegt. Es wäre jedoch auch möglich, daß ein durch Gl. (3) beschriebenes, von zunächst gebildetem **2b** ausgehendes Gleichgewicht vorliegt, aus dem **1b** infolge seiner geringen Löslichkeit laufend entfernt wird, so daß sich **3b** in der Lösung anreichert.



1b und **3b** sind in Methylenchlorid gut löslich, und es war deshalb denkbar, daß sich in Lösung vorliegendes **2b** durch Abschrecken einer konz. Lösung wenigstens teilweise, neben **1b** und **3b**, isolieren läßt.

Mit Hilfe von Pulveraufnahmen nach dem Guinier-Verfahren ließ sich aber eindeutig zeigen, daß in einer beim Abschrecken erhaltenen Probe kein Chloridazid **2** enthalten war, da sich die Linien der Aufnahme additiv aus denen von **1b** und **3b** zusammensetzten.

Die Existenz von **2b** in Lösung kann jedoch, analog der der gemischten Trimethylstibindihalogenide, mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bewiesen werden.

Lösungen von **1b** bzw. **3b** in Methylenchlorid ergaben Resonanzsignale bei den τ -Werten 7.67 (7.66²⁾) bzw. 8.06 gegen TMS als inneren Standard. Die Lösung eines äquimolaren Gemisches aus **1b** und **3b** in Methylenchlorid zeigte drei Signale bei 7.67, 7.87 und 8.06 mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 1 bei Raumtemp. bzw. 1 : 1.5 : 1 bei -50° . Das bei $\tau = 7.87$ auftretende Resonanzsignal ist das arithmetische Mittel der für **1b** und **3b** beobachteten Werte und kann nur durch das Vorliegen von **2b** in der Lösung bedingt sein. Die Intensitätsänderung der Resonanzsignale bei verschiedener Temp. deutet auf das Lösungsgleichgewicht nach Gl. (3) hin, das allerdings wenig temperaturabhängig zu sein scheint.

Obwohl entsprechende Untersuchungen zum Nachweis von **2a** nicht durchgeführt wurden, darf man annehmen, daß auch diese Verbindung nur in Lösung stabil ist.

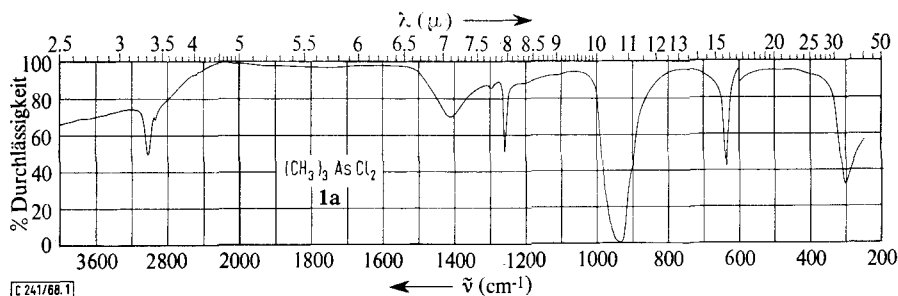
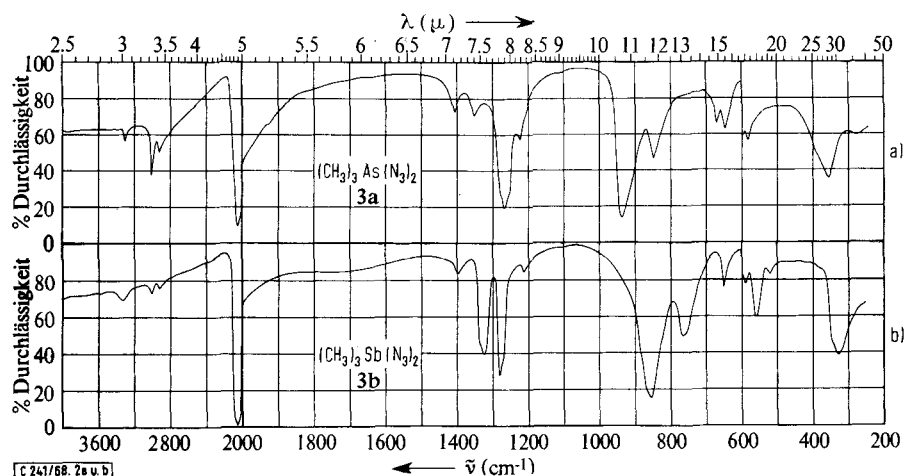
Die IR-Spektren des nach Valeur³⁾ dargestellten **1a** sowie die der Diazide **3a** und **3b** wurden im Bereich von 4000 bis 1325/cm als Verreibungen in Hostafflonöl und zwischen 1325 und 250/cm in Nujol aufgenommen. In der Tab. wurde versucht, die Banden zuzuordnen, wobei das von Long et al.⁴⁾ ausführlich diskutierte IR-Spektrum von **1b** zugrundegelegt und in die Tab. mit aufgenommen wurde.

Nach Long⁴⁾ und Wells⁵⁾ hat **1b** trigonal-bipyramidale Struktur mit axial angeordneten Chloratomen, d. h. die Molekülsymmetrie D_{3h} . Diese Struktur hat offensichtlich auch **1a**, da sich dessen IR-Spektrum nur für die Punktgruppe D_{3h} widerspruchlos zuordnen läßt.

³⁾ A. Valeur und P. Gaillot, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **184**, 1559 (1927).

⁴⁾ G. G. Long, G. O. Doak und L. D. Freeman, J. Amer. chem. Soc. **86**, 209 (1964).

⁵⁾ A. F. Wells, Z. Kristallogr. **99**, 367 (1938).

Abbild. 1. IR-Spektrum des Trimethylarsindichlorids (**1a**)Abbild. 2. IR-Spektren von a) Trimethylarsindiazid (**3a**) und b) Trimethylstibindiazid (**3b**)

Abgesehen von einigen zusätzlichen Absorptionsbanden, die teilweise durch Schwingungen der Azidgruppe bedingt sind, zeigen die IR-Spektren von **3** große Ähnlichkeit mit denen von **1**. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß auch diese Verbindungen trigonal-bipyramidal aufgebaut sind. Da die linearen Azidgruppen mit dem Zentralatom einen Winkel bilden, wird die Molekülsymmetrie auf C_s erniedrigt. Dies hat zu Folge, daß in den Diaziden Schwingungen IR-aktiv werden, die zuvor in den Dichloriden entartet oder IR-inaktiv waren.

Für die Diazide wäre auch noch eine salzartige Struktur **4**, der ebenfalls C_s -Symmetrie zukommt, denkbar.



4

Diese Strukturmöglichkeit scheidet jedoch auf Grund von Ergebnissen, die bei der Untersuchung von Trimethylazidoarsonium- bzw. -stibonium-hexachloroantimonaten(V) (**4**, El = As oder Sb, SbCl_6^- statt N_3^-)¹⁾ erhalten wurden, aus. Die Kationen von Salzen der Formel **4** (El = As oder Sb, SbCl_6^- statt N_3^-) mit tetraedrisch umge-

benem Zentralatom zeigen gegenüber Verbindungen mit trigonal-bipyramidaler Struktur charakteristisch unterschiedene IR-Spektren. Außerdem wird das Protonenresonanzsignal der Kationen erwartungsgemäß bei niedrigerem Feld als das der Diazide beobachtet.

Zuordnung der IR-Banden der Trimethylarsin- und -stibindichloride sowie der entsprechenden Diazide

Zuordnung	(CH ₃) ₃ AsCl ₂ (1a)	(CH ₃) ₃ SbCl ₂ ⁴⁾ (1b)	(CH ₃) ₃ As(N ₃) ₂ (3a)	(CH ₃) ₃ Sb(N ₃) ₂ (3b)
ν _{CH}	3003 sm 2930 ss	3022 sm 2935 ss	3010 sm 2920 ss	3008 s 2925 ss
ν _{N₃} asymm.	—	—	2050 sst b	2050 sst b
δ _{CH}	1410 s b 1259 m	1412 sm 1215 s	1404 s 1347 s 1270 Sch	1400 sm 1329 m 1214 ss
ν _{N₃} symm.	—	—	1268 st	1280 mst
ρ _{CH}	935 sst	878 sst	935 sst 846 s	860 st 768 s
δ _{N₃}	—	—	665 s	651 m
ν _{AsC, SbC}	641 m	573 mst	640 m 594 s	568 mst 522 s
γ _{N₃}	—	—	585 m	590 s
ν _{AsCl, SbCl}	300 m	275 mst	—	—
ν _{AsN, SbN}	—	—	345 mst	330 st

Dem Direktor des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Herrn Professor Dr. J. Goubeau, sowie Herrn Dozent Dr. E. Allenstein danke ich für die 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, die ¹H-NMR-Spektren mit einem Kernresonanzspektrometer des Typs Varian A 60 bei 60 MHz aufgenommen.

Die Darstellung des Trimethylarsindichlorids (1a) erfolgte nach *Valeur*³⁾ und die des Trimethylstibindichlorids (1b) nach einem von *Dyke et al.*⁶⁾ beschriebenen Verfahren.

1) *Trimethylarsindiazid (3a) und Trimethylstibindiazid (3b)*: 3.82 g (20.0 mMol) 1a bzw. 4.76 g (20.0 mMol) 1b wurden in 75 cm³ absol. 1,2-Dichlor-äthan gelöst und mit 5.20 g (80.0 mMol) wasserfreiem *Natriumazid* 24 Stdn. bei Raumtemp. heterogen gerührt. Nach Abfiltrieren des Bodenkörpers, der aus unumgesetztem Natriumazid und Natriumchlorid bestand, wurde das Lösungsmittel i. Vak. bei 30° abgezogen und der Rückstand aus absol. Benzol umkristallisiert.

3a: Ausb. 3.71 g (91%); Schmp. 69°.

C₃H₉AsN₆ (204.1) Ber. C 17.66 H 4.45 N 41.18
Gef. C 17.60 H 4.57 N 40.79
Mol.-Gew. 208 (kryoskop. in Benzol)

⁶⁾ W. C. Dyke, W. C. Davies und W. J. Jones, J. chem. Soc. [London] 1930, 463.

3b: Ausb. 4.37 g (87%); Schmp. 91°.

$C_3H_9SbN_6$ (250.9) Ber. C 14.36 H 3.62 N 33.50

Gef. C 14.85 H 3.87 N 32.99

Mol.-Gew. 256 (kryoskop. in Benzol)

2) *Versuche zur Darstellung des Trimethylarsinchloridazids (2a) bzw. des Trimethylstibinchloridazids (2b)*: Wie vorstehend wurden jeweils 3.82 g (20.0 mMol) **1a** bzw. 4.76 g (20.0 mMol) **1b** mit 1.30 g (20.0 mMol) *Natriumazid* umgesetzt. Die Analysen wurden mit den nach Abziehen des 1,2-Dichlor-äthans erhaltenen Proben ausgeführt. Die gefundenen Werte entsprachen Verbindungen der Formel **2**. Wie im theoretischen Teil gezeigt wurde, handelte es sich jedoch um äquimolare Gemische aus **1** und **3**.

[241/68]