

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

101. Jahrg. Nr. 12

S. 4015—4339

Armin Schmidt

Über Trimethylazidophosphonium-, -arsonium- und -stibonium-hexachloroantimonate(V)

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

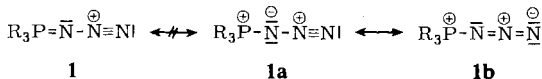
(Eingegangen am 11. Juni 1968)

Bei der Umsetzung von Trimethylchlorphosphonium-, -arsonium- und -stibonium-hexachloroantimonat(V) mit Natriumazid im Molverhältnis 1:1 bilden sich Trimethylazidophosphonium- und -arsonium-hexachloroantimonat(V) bzw. Trimethylchlorstibonium-pentachloroazidoantimonat(V). Die Umsetzung mit Natriumazid im Molverhältnis 1:2 liefert Trimethylazidophosphonium- bzw. -arsonium-pentachloroazidoantimonat(V). Die entsprechende Antimonverbindung wird aus Trimethylstibindiazid und Antimon(V)-chlorid erhalten. Die IR- und ¹H-NMR-Spektren dieser Verbindungen wurden im Hinblick auf die Bindungsverhältnisse der El-N₃-Gruppierung diskutiert.

Durch Umsetzung von Triphenyl- bzw. Tri-*n*-butylchlorphosphonium-hexachloroantimonat(V) mit Natriumazid erhielt *Bott*¹⁾ thermisch stabile Produkte, denen er die Struktur von Phosphinimin-*N*-diazonium-Salzen (**1**) zuschrieb.



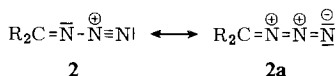
Versuche zur Darstellung von Ketimin-*N*-diazonium-Salzen (**2**)²⁾ zeigten, daß diese bereits unterhalb -10° unter Stickstoffabspaltung zerfallen. Die thermische Stabilität der von *Bott* beschriebenen Verbindungen war deshalb unverständlich. Dieser Stabilitätsunterschied wäre jedoch unter der Annahme verschiedener Strukturen für **1** und **2** zu verstehen. Es wäre denkbar, daß in **1** keine P=N-Doppelbindung



¹⁾ K. *Bott*, *Angew. Chem.* **77**, 683 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 695 (1965).

²⁾ A. *Schmidt*, unveröffentlicht.

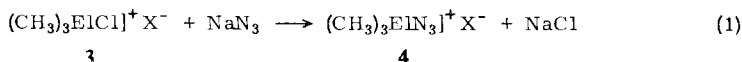
vorliegt, sondern daß der Grundzustand dieses Kations durch die beiden mesomeren Grenzformen **1a** und **1b** beschrieben wird, während das Ketimin-*N*-diazonium-Salz die Struktur **2** hat, aus der ein bereits vorgebildetes N₂-Molekül leicht abgespalten wird. Ein durch die Möglichkeit der diskutierten Mesomerie innerhalb der Azidgruppe bedingtes stabilisierendes Moment wäre nämlich die Ausbildung einer vom α -N-Atom ausgehenden zusätzlichen π -N—N-Bindung, die eine Stickstoffabspaltung erschweren sollte. Für die Ketimin-*N*-diazonium-Salze **2** wäre grundsätzlich auch eine Grenzstruktur **2a** mit einer π -N—N-Bindung denkbar, die allerdings wegen des gehäuftten Auftretens von Formalladungen innerhalb der Azidgruppe energetisch relativ ungünstig sein dürfte.



Untersuchungen zur Struktur der Verbindungen **1** und **2** waren wegen der Unbeständigkeit der Ketimin-*N*-diazonium-Salze nur für **1** möglich.

Das bisher unbekannte Trimethylazidophosphonium-hexachloroantimonat(V) (**4a**) war dafür besonders geeignet, da dessen erwartungsgemäß einfache IR- und ¹H-NMR-Spektren sichere Aussagen über den Charakter der PN-Bindung gestatten. Außerdem waren in diesem Zusammenhang auch Untersuchungen an den **4a** entsprechenden Arsen- und Antimonverbindungen von Interesse, da eine AsN- bzw. SbN-Mehrfachbindung im Vergleich zur PN-Mehrfachbindung unwahrscheinlicher ist.

Die Darstellung dieser Verbindungen wurde in Analogie zu dem von *Bott* beschriebenen Verfahren nach Gl. (1) versucht.



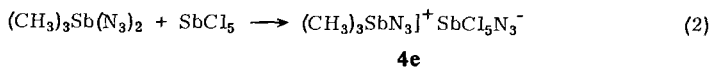
El = P	3a	—	El = P	4a	4c
El = As	3b	3d	El = As	4b	4d
El = Sb	3c	3e	El = Sb	—	4e

Während **3a**³⁾ bzw. **3b**⁴⁾ glatt nach Gl. (1) zu **4a** bzw. **4b** reagierten, erfolgte bei **3c**⁴⁾ der Angriff des Azid-Ions nicht am Kation, sondern am Hexachloroantimonat(V)-Anion unter Bildung von **3e**. Die Gl. (1) entsprechende Umsetzung der Salze **3** mit Natriumazid im Molverhältnis 1 : 2 führte zu **4c** und **4d**. **4e** konnte dagegen auch unter verschiedenen Reaktionsbedingungen nach dieser Methode nicht erhalten werden. In guter Ausbeute ließ sich dagegen diese Verbindung bei der Umsetzung von Trimethylstibindiazid⁵⁾ mit Antimon(V)-chlorid nach Gl. (2) isolieren.

³⁾ A. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

⁴⁾ A. Schmidt, Chem. Ber., im Druck.

⁵⁾ A. Schmidt, Chem. Ber. **101**, 3976 (1968).

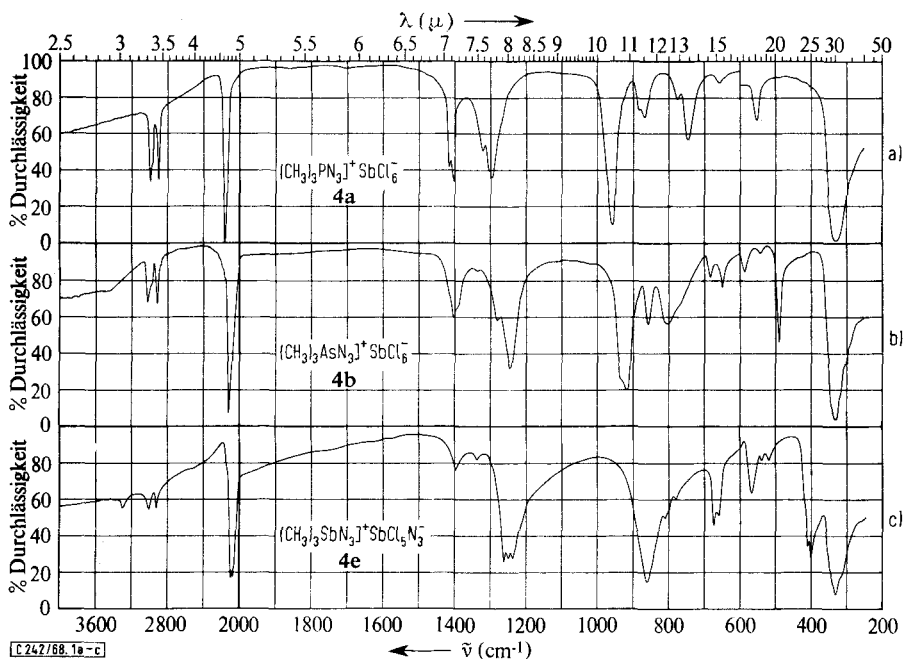


Analog bildete sich aus Trimethylarsindiazid⁵⁾ und Antimon(V)-chlorid **4d**.

Im Gegensatz zu den farblosen und weitgehend feuchtigkeitsunempfindlichen Hexachloroantimonaten(V) **4a** und **4b** lassen sich die intensiv gelben Pentachloroazidoantimonate(V) **4c**, **4d** und **4e** nur unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit unzeretzt aufbewahren.

Bei längerem Tempern bei 120° oder bei kurzem Erwärmen einer Lösung von **4b** in Nitrobenzol auf 80° lagert sich dieses vollständig in das gelbe **3d** um, wie sich IR-spektroskopisch nachweisen ließ. Eine Umlagerung von **4a** in $(\text{CH}_3)_3\text{PCl}[\text{SbCl}_5\text{N}_3]$ gelang weder in Lösung noch beim Tempern der Festsubstanz. Die Tatsache, daß sich bei der Umsetzung von **3c** mit Natriumazid **3e** bildet, scheint damit zusammenzuhängen, daß die Aktivierungsenergieschwelle zur Umlagerung von **4e** (X = SbCl_6) in **3c** bei Raumtemp. bereits überschritten ist. Das bedeutet aber, daß die Festigkeit der EIN-Bindung beim Übergang von der Phosphor- zur Antimon-Verbindung sehr stark abnimmt.

Von den IR-Spektren aller dargestellten Verbindungen, die zwischen 4000 und 1325/cm als Verreibungen in Hostaflonöl und zwischen 1325 und 250/cm in Nujol aufgenommen wurden, sind in Tab. 1 nur einige zugeordnet worden.



IR-Spektren von a) Trimethylazidophosphonium-hexachloroantimonat(V) (**4a**), b) Trimethylazidoarsonium-hexachloroantimonat(V) (**4b**) und c) Trimethylazidostibonium-pentachloroazidoantimonat(V) (**4e**) (4000–1325/cm Hostaflonöl, 1325–250/cm Nujol)

Tab. 1. Zuordnung der IR-Banden des Trimethylazidophosphonium-hexachloroantimonats(V) (**4a**), des Trimethylazidoarsonium-hexachloroantimonats(V) (**4b**) sowie des Trimethylazidostibonium-pentachloroazidoantimonats(V) (**4c**)

Zuordnung	$(\text{CH}_3)_3\text{PN}_3]^+ \text{SbCl}_6^-$	$(\text{CH}_3)_3\text{AsN}_3]^+ \text{SbCl}_6^-$	$(\text{CH}_3)_3\text{SbN}_3]^+ \text{SbCl}_5\text{N}_3^-$
ν_{CH_3}	3000 m 2980 Sch 2910 m	3028 m 3003 Sch 2925 m	3025 sm 2928 sm
$\nu_{\text{N}_3\text{as}}$	2170 sst	2125 sst	2090 st – sst
δ_{CH_3}	1414 sm 1403 mst 1317 s 1303 Sch	1402 m 1397 Sch 1335 ss 1276 s	1393 m 1247 mst 1337 sm 1225 Sch
$\nu_{\text{N}_3\text{s}}$	1295 mst	1243 m	1238 mst
ρ_{CH_3}	960 st – sst 872 s 863 sm	931 Sch 920 sst 850 sm 810 sm b	861 st 815 s 785 s
ν_{EIC}	766 s 653 s – ss	648 sm 585 sm	567 m 520 s
ν_{EIN}	748 m	490 mst	402 mst
δ_{N_3}	?	678 s	675 m
γ_{N_3}	551 sm	540 ss	540 ss
Anion			
$\nu_{\text{N}_3\text{as}}$	—	—	2080 st
$\nu_{\text{N}_3\text{s}}$	—	—	1256 mst
δ_{N_3}	—	—	662 m
ν_{SbN}	—	—	410 m
ν_{SbCl}	333 sst	330 st	335 st

Die Zuordnung der Schwingungen des $(\text{CH}_3)_3\text{El}$ -Gerüsts der Kationen von **4** war durch Vergleich mit den IR-Spektren von **3**^{3,4)} leicht möglich. Die Diskussion der Spektren soll deshalb auf die EIN- und N_3 -Schwingungen beschränkt werden.

In Verbindungen mit PN-Mehrfachbindung, wie z. B. beim Trimethylphosphinimin oder dem entsprechenden Imonium-hexachloroantimonat(V), absorbiert die PN-Valenzschwingung bei 1170⁶⁾ bzw. 1003/cm³⁾. Das IR-Spektrum von **4a** zeigt jedoch im Bereich von 1250 bis 800/cm keine Absorption, die durch eine PN-Valenzschwingung bedingt sein könnte. Nur eine bei 748/cm auftretende Bande kann als zu dieser Schwingung gehörend zugeordnet werden. Da in dieser Lage die Absorptionen der PN-Einfachbindung zu beobachten sind, bedeutet das, daß zumindest bei der untersuchten Verbindung **4a** das Kation nicht in der Form **1** vorliegt, sondern daß es sich um ein Azidophosphonium-Kation handelt, dessen Struktur durch die beiden mesomeren Grenzformen **1a** und **1b** beschrieben werden kann. Die AsN- bzw. SbN-Valenzschwingungen absorbieren in den entsprechenden Verbindungen bei 490 bzw. 402/cm. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, nähert sich die EIN-Valenzschwingung beim

⁶⁾ H. Schmidbaur und G. Jonas, Chem. Ber. **101**, 1271 (1968).

Übergang von der Phosphor- zur Antimon-Verbindung sehr rasch der EICl-Schwingung, was nur durch eine extreme Abnahme der EIN-Kraftkonstanten zu verstehen ist. Mit diesem Ergebnis steht das chemische Verhalten dieser Verbindungen, nämlich die Tendenz zum Austausch der Azidgruppe gegen ein Chloratom im Kation, in völliger Übereinstimmung.

Tab. 2. Vergleich der EIN- und EICl- sowie der asymm. N₃-Valenzschwingungen der Trimethylazidophosphonium-, -arsonium- und -stibonium-Kationen (**4a**, **4b** und **4e**)

El	ν_{EIN}	ν_{EICl}	$\nu_{\text{N}_3\text{as}}$
P	748	522	2170
As	490	430	2125
Sb	402	382	2090

Auffallend ist auch die parallel zur Abnahme der EIN-Kraftkonstanten erfolgende langwellige Verschiebung der asymm. N₃-Valenzschwingung. Möglicherweise ist dies dadurch bedingt, daß der Grundzustand des Kations von **4a** mehr durch die mesomere Grenzform **1a**, der von **4e** wegen der im Vergleich zum Phosphor geringeren Elektronegativität des Antimons dagegen mehr durch die Grenzstruktur **1b** bestimmt wird. Das hätte zur Folge, daß die Elektronenverteilung innerhalb der Azidgruppe sich der des Azid-Ions nähert, und es wäre verständlich, wenn die asymm. N₃-Valenzschwingung des Kations von **4e** in ähnlicher Lage wie die des Azid-Ions⁷⁾ (2040/cm) absorbiert.

Auch die ¹H-NMR-Spektren der untersuchten Verbindungen können einen Hinweis auf den Charakter der EIN-Bindung geben. Wie aus Tab. 3 hervorgeht, werden die Resonanzsignale der Methylprotonen von Stickstoff-Phosphorverbindungen⁶⁾ mit zunehmender Positivierung des Phosphoratoms, d. h. mit abnehmendem PN-Bindungsgrad, stetig nach niedrigeren Feldstärken verschoben. Das Protonenresonanzspektrum von **4a** zeigt ein Dublett bei τ 7.30 mit einer Kopplungskonstanten $J(\text{HCP}) = 13.8$ Hz. Im Vergleich zu den von Schmidbauer⁶⁾ vermessenen Verbindungen mit PN-Mehrfachbindungsanteil sind die Protonen in **4a** schwächer abgeschirmt. Dieses Ergebnis bestätigt die durch die IR-spektroskopische Untersuchung gemachte Feststellung, daß in **4a** eine PN-Einfachbindung vorliegt.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten einiger Phosphor-Stickstoffverbindungen

	$\tau_{\text{CH}_3-\text{P}}$	J_{HCP}
(CH ₃) ₃ P=NH ⁶⁾	9.55	12.5
(CH ₃) ₃ P=N-P(CH ₃) ₂ ⁶⁾	8.68 (PV), 9.20 (P ^{III})	12.5 (PV)
(CH ₃) ₃ P=N-P(CH ₃) ₃ ⁺ J ^{- 6)}	8.26	14.0
(CH ₃) ₃ P-N ₃ ⁺ X ⁻ (4a)	7.30	13.8

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.

⁷⁾ P. Gray und T. C. Waddington, Trans. Faraday Soc. **53**, 901 (1957).

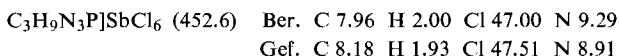
Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden Beckman IR-Spektrophotometer IR 10 aufgenommen. Die chemische Verschiebung der Methylprotonen wurde mit einem Kernresonanzgerät der Firma Varian, Typ A 60, bei 60 MHz in 5proz. Nitrobenzollösung gegen TMS als inneren Standard vermessen.

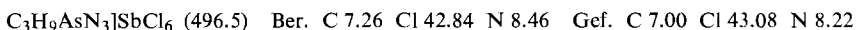
Die Darstellung von Trimethylchlorphosphonium-, -arsonium- und -stibonium-hexachloroantimonat(V) (**3a**, **3b** und **3c**) sowie die von Trimethylarsin- und -stibindiazid erfolgte nach bereits beschriebenen Verfahren^{3,4,5}.

1) *Trimethylazidophosphonium- und -arsonium-hexachloroantimonat(V)* (**4a** und **4b**): Eine Lösung von 4.46 g (10.0 mMol) **3a** bzw. 4.90 g (10.0 mMol) **3b** in 60 ccm absol. Nitrobenzol wurde mit 0.65 g (10.0 mMol) wasserfreiem *Natriumazid* bei Raumtemp. 36 Stdn. gerührt. Nach Abtrennen des unlöslichen Natriumchlorids wurden die *Azido-hexachloroantimonat(V)* durch Zugabe von absol. Tetrachlorkohlenstoff ausgefällt, abfiltriert, mit absol. Methylenchlorid mehrmals gewaschen und i. Vak. getrocknet. Farblose, feinkristalline und wenig feuchtigkeitsempfindliche Substanzen.

4a: Ausb. 3.87 g (85.6%); Schmp. 251° (Zers.).

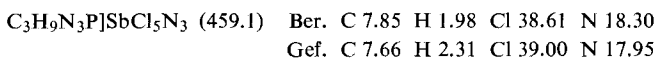


4b: Ausb. 4.42 g (89.0%); Schmp. 185° (Zers.), ab 110° Gelbfärbung.

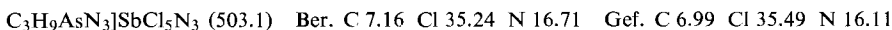


2) *Trimethylazidophosphonium- und -arsonium-pentachloroazidoantimonat(V)* (**4c** und **4d**): Die Darstellung erfolgte analog 1): 4.46 g (10.0 mMol) **3a** + 1.30 g (20.0 mMol) *NaN₃* bzw. 4.90 g (10.0 mMol) **3b** + 1.30 g (20.0 mMol) *NaN₃*. **4c** und **4d** sind intensiv gelbe und feuchtigkeitsempfindliche Verbindungen.

4c: Ausb. 3.12 g (67.9%); Schmp. 84° (Zers.).

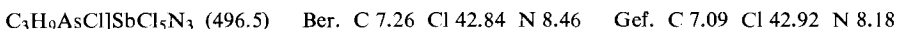


4d: Ausb. 3.21 g (63.8%); Schmp. 80° (Zers.).



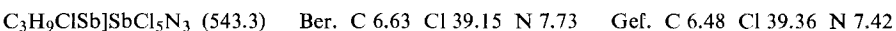
3) *Trimethylchlorarsonium-pentachloroazidoantimonat(V)* (**3d**)

a) Eine Lösung von 3.5 g **4b** in 50 ccm absol. Nitrobenzol wurde ca. 2 Stdn. auf 80° erwärmt. Aus der dann intensiv gelben Lösung wurden nach Zugabe von absol. Tetrachlorkohlenstoff 3.1 g (89%) gelbe, feuchtigkeitsempfindliche Kriställchen isoliert. Schmp. 190° (Zers.).



b) 1.0 g **4b** wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 36 Stdn. bei 120° getempert. Das farblose Ausgangsprodukt hatte nach dieser Zeit eine intensiv orangegelbe Farbe angenommen. Die Identifizierung erfolgte IR-spektroskopisch.

4) *Trimethylchlorstibonium-pentachloroazidoantimonat(V)* (**3e**): 2.70 g (5.03 mMol) **3c** wurden mit 0.33 g (5.08 mMol) *Natriumazid*, wie unter 1) beschrieben, umgesetzt. Nach Zugabe von absol. Tetrachlorkohlenstoff schied sich ein gelbes Öl ab, das über Nacht bei -10° zu Kristallen erstarrte. Diese wurden mehrmals mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.42 g (52.3%). Schmp. 147° (Zers.).



5) *Trimethylazidoarsonium- und -stibonium-pentachloroazidoantimonat(V) (4d) und 4e*: Zu einer Lösung von 2.04 g (10.0 mMol) *Trimethylarsindiazid*⁵⁾ bzw. 2.51 g (10.0 mMol) *Trimethylstibindiazid*⁵⁾ in 20 ccm absol. Methylenchlorid wurde unter Rühren bei 0° langsam eine Lösung von 3.00 g (10.0 mMol) *Antimon(V)-chlorid* in 20 ccm absol. Methylenchlorid getropft. Nach Ende der Zugabe hatte das Reaktionsgemisch eine intensive Gelbfärbung angenommen. Nach etwa 2stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. zu ca. 75% abgezogen. Die abgeschiedenen gelben Kristalle wurden abfiltriert, mehrmals mit absol. Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und i. Vak. getrocknet. Beide Verbindungen sind sehr gut in Methylenchlorid löslich.

4d: Ausb. nicht bestimmt, Schmp. 82° (Zers.).

$C_3H_9AsN_3]SbCl_5N_3$ (503.1) Ber. C 7.16 Cl 35.24 N 16.71 Gef. C 7.07 Cl 35.13 N 16.58

4e: Ausb. 2.04 g (37.1%); Schmp. 79° (Zers.).

$C_3H_9N_3Sb]SbCl_5N_3$ (549.9) Ber. C 6.55 Cl 32.24 N 15.28 Gef. C 6.72 Cl 32.31 N 14.97

[242/68]