

Armin Schmidt

Darstellung und IR-Spektren der Dimethyldiazo-, Methyltriazo- und Tetraazidophosphonium-hexachloroantimonate(V)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 27. Juli 1970)



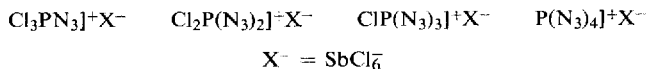
Methylchlorphosphine bzw. Phosphor(III)-chlorid reagieren mit dimerem Antimontetrachloridazid in einer Redoxreaktion unter Bildung von Azidophosphonium-hexachloroantimonaten(V) (**1**, **3**, **4**) und Antimon(III)-chlorid. Die Infrarotbanden dieser Verbindungen wurden zugeordnet.

Preparation and I. R. Spectra of Dimethyldiazo-, Methyltriazo-, and Tetraazido-Phosphonium Hexachloroantimonates(V)

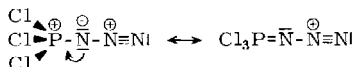
Methylchlorphosphines or phosphorus(III) chloride react with dimeric antimony tetrachloride azide to give azidophosphonium hexachloroantimonates(V) (**1**, **3**, **4**) in a redox reaction. The infrared bands of these compounds were assigned.



Nachdem sich gezeigt hatte¹⁾, daß Trimethylchlorphosphonium-hexachloroantimonat(V) mit Natriumazid glatt unter Bildung von Trimethylazidophosphonium-hexachloroantimonat(V) (**2**) reagiert, waren Versuche zur schrittweisen Substitution der Chloratome im Kation des Tetrachlorphosphonium-hexachloroantimonats(V) von Interesse. Es war denkbar, daß sich dabei folgende Reihe von Azidophosphonium-hexachloroantimonaten(V) darstellen läßt.



Allerdings wurde erwartet, daß die gemischten Chlorazidophosphonium-Salze und insbesondere das Primärprodukt der Substitution, das Trichlorazidophosphonium-Kation, relativ instabil sind. Bei diesen Verbindungen besteht wegen der stark elektro-



negativen Chlorsubstituenten die Tendenz zur Ausbildung einer Phosphiminidiazonium-Struktur, die auf Grund der bisherigen Erfahrungen^{1,2)} instabile Produkte zur Folge haben sollte, die unter Stickstoffabspaltung zerfallen.

¹⁾ A. Schmidt, Chem. Ber. 101, 4015 (1968).

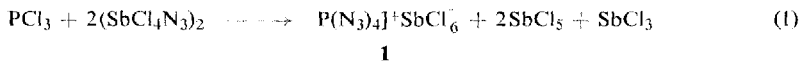
²⁾ A. Schmidt, Chem. Ber. 100, 3319, 3725 (1967).

Tatsächlich spaltete sich bei der Umsetzung von Tetrachlorphosphonium-hexachloroantimonat(V) mit Natriumazid auch bei Temperaturen unterhalb -20° sofort elementarer Stickstoff ab.

Wegen der offensichtlichen Instabilität der Chlorazidophosphonium-hexachloroantimonate(V) schienen weitere Versuche zur Darstellung dieser Verbindungen aussichtslos.

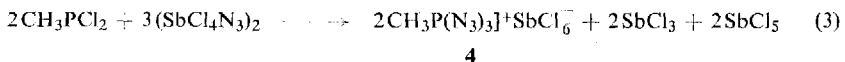
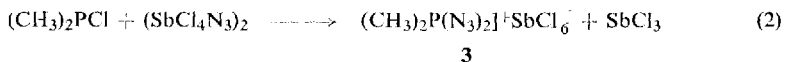
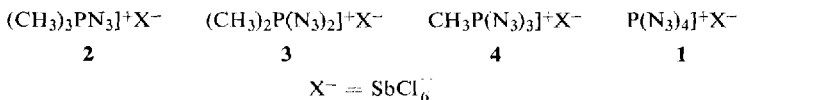
Da jedoch bekannt war³⁾, daß P^{III} -Verbindungen mit Sb^V -Verbindungen in einer Redoxreaktion reagieren, und außerdem Antimontetrachloridazid zur Übertragung von Azidgruppen geeignet ist²⁾, wurden diese beiden Komponenten miteinander umgesetzt.

Dabei gelang es, nach Gl. (1) das bisher unbekannte Tetraazidophosphonium-hexachloroantimonat(V) (**1**), das Endglied der zuvor angeführten Reihe von Azidophosphonium-Salzen, in nahezu quantitativer Ausbeute zu isolieren.



Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse muß geschlossen werden, daß Phosphor(III)-chlorid mit Antimontetrachloridazid primär unter Bildung von Phosphor(III)-azid reagiert und die Oxydation von P^{III} zu P^V erst mit Einführung der letzten Azidgruppe erfolgt. Wäre die Oxydation der Primärschritt, dann müßte sich mit der Addition einer Azidgruppe an das Phosphor(III)-chlorid das instabile Trichlorazidophosphonium-Kation bilden, und die Bildung des Tetraazidophosphonium-hexachloroantimonats(V) (**1**) dürfte nicht beobachtet werden. Da **1** mehrmals äußerst heftig detonierte, wurde von einer Nachprüfung der oben gemachten Annahme, nämlich der Darstellung des Phosphor(III)-azids und dessen Umsetzung mit Antimontetrachloridazid und Antimon(V)-chlorid, abgesehen.

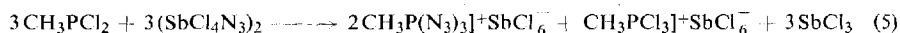
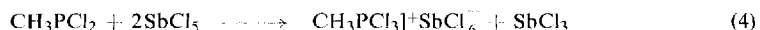
Wir versuchten nun, mit Hilfe von Antimontetrachloridazid die in der Reihe bisher noch unbekanntes Glieder **3** und **4** nach Gl. (2) und (3) darzustellen.



Bei der Umsetzung nach Gl. (3) wurde jedoch Methyltriazidophosphonium-hexachloroantimonat(V) (**4**) nur zu ca. 60% neben ca. 40% Methyltrichlorphosphonium-hexachloroantimonat(V) gebildet. Das letztgenannte fällt aus dem als Lösungsmittel verwendeten Methylenchlorid direkt aus, während das lösliche **4** erst mit Tetrachlorkohlenstoff ausgefällt werden konnte. Offensichtlich entsteht bei dieser Reaktion aus nach Gl. (3) gebildetem Antimon(V)-chlorid mit Methylchlorphosphin sofort Methyltrichlorphosphonium-hexachloroantimonat(V), so daß die Gesamtreaktion

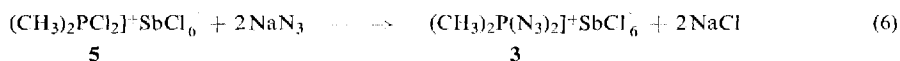
³⁾ H. Köhler, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 876 (1880).

nach Gl. (5) ablaufen sollte, was sich auch durch einen Versuch mit eingesetzten äquimolaren Mengen bestätigen ließ.



4

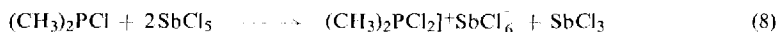
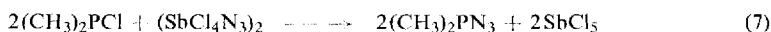
Auch Dimethylchlorphosphin reagiert mit Antimontetrachloridazid nicht eindeutig nach Gl. (2). Obwohl danach kein Antimon(V)-chlorid entstehen sollte, ist eines der Hauptprodukte dieser Umsetzung Dimethyldichlorphosphonium-hexachloroantimonat(V) (5) neben etwa 30% Dimethyldiazidophosphonium-hexachloroantimonat(V) (3) und wenigstens einem weiteren nicht identifizierten Produkt. Da eine saubere Trennung der entstandenen Reaktionsprodukte nicht möglich war, eignet sich dieses Verfahren nicht zur Darstellung von 3. Dieses konnte dagegen leicht in reiner Form durch Umsetzung von Dimethyldichlorphosphonium-hexachloroantimonat(V) (5) mit Natriumazid in Nitromethan gewonnen werden.



5

3

Da bei der Umsetzung von Dimethylchlorphosphin mit Antimontetrachloridazid Dimethyldichlorphosphonium-hexachloroantimonat(V) (5)⁴⁾ gebildet wird, muß die Reaktion zwischen diesen Komponenten über mehrere Teilschritte verlaufen. Einer dieser Teilschritte ist sicher die Reaktion nach Gl. (7), bei der das zur Bildung von 5 (Gl. (8)) notwendige Antimon(V)-chlorid entsteht.



5

Die Methylazidophosphonium-hexachloroantimonat(V) (2, 3 und 4) sind gegen Schlag und rasches Erwärmen unempfindlich, während Tetraazidophosphonium-hexachloroantimonat(V) (1) nicht nur unter diesen Bedingungen, sondern auch aus unbekanntem Anlässen äußerst heftig zerfällt. Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit können alle diese Verbindungen längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden.

In der Tab. sind die IR-Banden der Azidophosphonium-hexachloroantimonat(V) 1, 3 und 4 dem des Trimethylazidophosphonium-hexachloroantimonats(V) (2) gegenübergestellt und zugeordnet.

Alle durch Eigenschwingungen der Kationen bedingten Absorptionsbanden lassen sich durch Vergleich der IR-Spektren der vier Verbindungen relativ sicher zuordnen. Lediglich beim Dimethyldiazidophosphonium-Salz 3 kann nicht eindeutig entschieden werden, welche der Banden im Bereich zwischen 650 und 850/cm den P-C- bzw. P-N-Valenzschwingungen zugehören. Diese Unsicherheit ist insbesondere dadurch bedingt, daß die Zahl der beobachteten Absorptionen geringer ist als erwartet. Bei allen untersuchten Azidophosphonium-Salzen absorbieren die P-N-Valenzschwingungen jedoch eindeutig im Bereich der PN-Einfachbindungsvalenzschwingungen. Mit zunehmender Zahl der an das Phosphoratom gebundenen Azidgruppen wird die P-N-Valenzabsorption kurzweilig verschoben, was auf eine Verfestigung

⁴⁾ A. Schmidt, Chem. Ber. 103, 3928 (1970), nachstehend.

Zuordnung der IR-Banden (cm^{-1}) der Trimethylazido-, Dimethyldiazido-, Methyltriazido- und Tetraazidophosphonium-hexachloroantimonate(V) (2, 3, 4 und 1)

Zuordnung	$(\text{CH}_3)_3\text{PN}_3]^+$ SbCl_6^- (2) ¹⁾	$(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{N}_3)_2]^+$ SbCl_6^- (3)	$\text{CH}_3\text{P}(\text{N}_3)_3]^+$ SbCl_6^- (4)	$\text{P}(\text{N}_3)_4]^+$ SbCl_6^- (1)
ν_{CH}	3000 m 2980 Sch 2910 m	2995 mst 2910 mst	2985 s 2910 sm	— —
ν_{N_3} antisymm.	2170 sst	2190 sst 2165 sst	2195 st 2175 st	2224 sst Raman 2208 Sch Raman 2210 Sch IR 2195 sst IR
δ_{CH}	1414 sm 1403 mst 1317 s 1303 Sch	1398 m 1380 Sch 1315 sm 1304 sm	1385 s 1305 m	— —
ν_{N_3} symm.	1295 mst	1278 sst 1258 sst	1255 st 1235 sst	1295 Sch IR 1250 sst IR
ρ, γ_{CH}	960 st–sst 872 s 863 sm	948 st 929 st 895 st	880 sst	—
ν_{PC}	766 s 653 s—ss	777 mst 752 mst	785 Sch	—
ν_{PN}	748 m	777 mst 752 mst	842 mst 775 st	832 st IR 800 mst IR 685 m Raman
δ_{N_3}	551 sm	566 m 541 m	582 mst 572 mst	581 m IR 505 m Raman
γ_{N_3}	?	532 Sch	537 sm 525 m	525 sm IR
Gerüstdeformationen	450 s	448 sm	383 mst	410 ss IR 367 sm IR

der PN-Bindung hindeutet. Dies wird möglicherweise durch eine Zunahme des kovalenten Anteils in der PN-Bindung als Folge der Substitution der Methylgruppen durch die relativ elektronegativen Azidgruppen oder auch durch die Ausbildung eines wenn auch nur sehr geringen Mehrfachbindungsanteils bedingt.

Parallel zur kurzwelligen Verschiebung der P—N-Valenzabsorptionen absorbieren die antisymmetrischen N_3 -Valenzschwingungen beim Übergang vom Trimethylazido- zum Tetraazidophosphonium-hexachloroantimonat(V) zunehmend kürzerwellig, während die symmetrische N_3 -Valenzschwingung langwellig verschoben wird. Da die Verfestigung der PN-Bindung nur auf eine stärkere Inanspruchnahme der Elektronen des α -N-Atoms der Azidgruppe durch das Phosphoratom zurückgeführt werden kann, steht der Frequenzgang dieser beiden Schwingungen in völliger Übereinstimmung mit den bereits früher^{1,2)} gemachten Erfahrungen.

Während die Absorptionen der N_3 -Deformationsschwingungen in der Regel bei etwa 650/cm gefunden werden, treten sie in den Phosphonium-Aziden zwischen 520 und 580/cm auf. Diese Verschiebung gegenüber der Normallage ist offensichtlich durch Kopplung der N_3 -Deformationsschwingungen mit den relativ langwellig absorbierenden P—N-Valenzschwingungen bedingt.

Herrn Professor Dr. E. Allenstein danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für apparative Hilfe zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen müssen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und in absolut wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt werden.

Die IR-Spektren wurden als Verreibungen in Nujol bzw. Hostafonöl mit einem linear in Wellenzahl registrierenden Beckman IR-Spektrometer IR 10 aufgenommen.

1. *Tetraazidophosphonium-hexachloroantimonat(V)* (1): Zu einer Lösung von 12.84 g (21.01 mMol) *Antimontetrachloridazid* in 100 ccm Methylenchlorid wurde bei Raumtemp. unter intensivem Rühren im Verlauf von 2 Stdn. eine Lösung von 1.44 g (10.51 mMol) *Phosphor(III)-chlorid* in 40 ccm Methylenchlorid getropft. Danach war die ursprünglich gelborangefarbene Lösung schwach gelbgrün geworden. Nach 1 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurden durch Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff 4.68 g (83 %) 1 in Form farbloser, feiner Kristalle erhalten, die nach Abfiltrieren und Waschen i. Vak. getrocknet wurden. Diese extrem feuchtigkeitsempfindliche Substanz explodiert nicht nur auf Schlag und Erhitzen äußerst heftig, sondern häufig auch ohne äußeren Anlaß. Schmp. 151° (Zers.).

$\text{N}_{12}\text{PJSbCl}_6$ (533.5) Ber. Cl 39.87 N 31.50 Sb 22.82 Gef. Cl 39.94 N 28.95 Sb 22.54

Da die Substanz bei der Stickstoff-Bestimmung regelmäßig heftig explodiert, ließen sich keine genaueren N-Werte erhalten.

Aus dem Filtrat wurden nach Abziehen des Lösungsmittels durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff 6.1 g (20.3 mMol) *Antimon(V)-chlorid* und durch anschließende Extraktion des verbliebenen Rückstandes mit Methylenchlorid 2.3 g (10.1 mMol) *Antimon(III)-chlorid* isoliert. Ein unlöslicher Rest von ca. 1 g bestand aus 1, so daß die Gesamtausb. dieser Substanz praktisch quantitativ ist.

2. *Dimethyldiazidophosphonium-hexachloroantimonat(V)* (3): 4.09 g (8.77 mMol) *Dimethyldichlorphosphonium-hexachloroantimonat(V)*⁴ wurden mit 1.14 g (17.54 mMol) *Natriumazid* in 50 ccm Nitromethan bei Raumtemp. 36 Stdn. gerührt. Nach Abfiltrieren des gebildeten Natriumchlorids wurde 3 aus dem Filtrat durch Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff ausgefällt, abfiltriert, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.29 g (78 %), Schmp. 228° (Zers.).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_6\text{PJ}\text{SbCl}_6$ (479.6) Ber. Cl 44.36 N 17.53 Sb 25.39 Gef. Cl 44.33 N 17.63 Sb 25.58

3. *Methyltriazidophosphonium-hexachloroantimonat(V)* (4): Zu einer Lösung von 18.33 g (30.0 mMol) *Antimontetrachloridazid* in 150 ccm Methylenchlorid wurde bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb von 2 Stdn. eine Lösung von 3.51 g (30.0 mMol) *Methyldichlorphosphin* in 50 ccm Methylenchlorid getropft. Nach 15 stdg. Rühren war das Reaktionsgemisch farblos geworden, und farbloses *Methyltrichlorphosphonium-hexachloroantimonat(V)* (4.75 g, 98 %) war ausgefallen. Aus dem Filtrat wurde nach Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff 4 ausgefällt. Nach Abfiltrieren, Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff und Trocknen i. Vak. Ausb. 8.54 g (84 %), Schmp. 210° (Zers.).

$\text{CH}_3\text{N}_3\text{PJ}\text{SbCl}_6$ (506.5) Ber. Cl 41.99 N 24.89 Sb 24.04 Gef. Cl 42.14 N 24.20 Sb 24.20