

PRELIMINARY NOTE

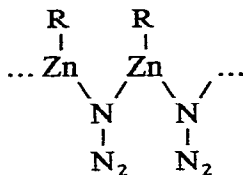
Organozink-Azide

Während Organometall-Azide von zahlreichen Elementen bekannt sind¹, wurden Alkyl- oder Aryl-Zink-Azide bisher nicht beschrieben. Wir fanden nun im Rahmen systematischer Untersuchungen über Reaktionen der Halogenazide², daß Alkyl- und Aryl-Zink-Azide, analog der Darstellung anderer Organometall-Azide^{2,3,4} nach (1) zugänglich sind:



Die Organozink-Azide mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ und C_6H_5 sind weiße, sehr hygroskopische, sauerstoffempfindliche, kristalline Festkörper, wobei die Phenylverbindung die am wenigsten empfindliche Verbindung ist. Sie sind in unpolaren Lösungsmitteln, wie Hexan, Cyclohexan, Benzol u. a. selbst in der Hitze nicht löslich. Dagegen lösen sie sich in stark basischen Lösungsmitteln, wie Pyridin oder Dimethylformamid mit deutlicher Wärmetönung, was für Solvatbildung spricht (s.u.). Die Organozink-Azide zeigen beim langsamen Erhitzen keinen definierten Schmelzpunkt; sie zersetzen sich oberhalb 160°C . Beim raschen Erhitzen explodieren CH_3ZnN_3 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnN}_3$ sehr brisant, während $\text{C}_6\text{H}_5\text{ZnN}_3$ nur verpufft. Sie zeigen im Hochvakuum bis 140°C keinerlei Flüchtigkeit. Durch Schlag mit dem Hammer explodiert nur die Methylverbindung brisant, während Aethyl- und Phenyl-Zink-Azid nur schwierig zur Explosion zu bringen sind. Mit Wasser explodieren CH_3ZnN_3 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnN}_3$ sehr heftig.

Die IR-Spektren weisen die Azidogruppe als weitgehend homöopolar gebunden aus (s. Tab. 1), was insbesondere aus der Lage und der großen Intensität der symmetrischen Azidvalenzschwingung hervorgeht, die im N_3^- -Ion IR-inaktiv ist. Nach dem Löslichkeitsverhalten, den thermischen Eigenschaften sowie den IR-Spektren können die Organozink-Azide als Koordinationspolymere angesprochen werden:



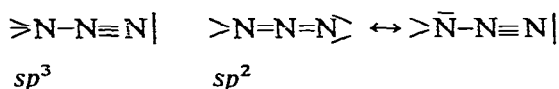
Für die Koordinationszahl 3 am Zink spricht die Tatsache, daß sich Pyridinaddukte bilden lassen (s. u.), was auch bei anderen Organozink-Verbindungen mit koordinativ ungesättigtem Zink (Koordinationszahl < 4) beobachtet wird⁵. Eine Koordinationszahl 4 am Zink ließe sich nur erreichen, wenn auch das α -N-Atom der Azidogruppe die Koordinationszahl 4 betätigen würde. Damit vergleichbare Verhältnisse wurden kürzlich bei dem tetrameren Methylzinktrimethylphosphinimid beschrieben, das

TABELLE 1

EIGENSCHWINGUNGEN DER AZIDOGROUPEN (IR-ABSORPTIONEN)

Verbindung	$\nu_{as}(N_3)$ (cm^{-1})	$\nu_s(N_3)$ (cm^{-1})	$\delta(N_3)$ (cm^{-1})	$\gamma(N_3)$ (cm^{-1})
CH_3ZnN_3	2106 sst	1230 m-st	636 m	558 st
$C_2H_5ZnN_3$	2105 st 2118 Sch	1280 sst	699 m	621 sst
$C_6H_5ZnN_3$	2108 sst	1276 sst	639 s-m	590 m
$C_6H_5ZnN_3 \cdot 2$ Pyridin	2065 sst	1295 s	640 m	—

Kubanstruktur hat⁶. Einer solchen Struktur scheint die Azidogruppe auszuweichen, offenbar weil die damit verbundene sp^3 -Hybridisierung des α -N-Atoms die stabilisierende Wirkung der Resonanz der N_3 -Gruppe bei sp^2 -Hybridisierung beseitigt:



1. CH_3ZnN_3 , $C_2H_5ZnN_3$. Darstellung nach (1) aus $Zn(CH_3)_2$, bzw. $Zn(C_2H_5)_2$, gelöst in Hexan (10%) und Chlorazid⁷, verdünnt mit sauerstofffreiem Stickstoff bei 30–40° C unter strengem Feuchtigkeitsschluß. ClN_3 wird durch Reaktion von Cl_2 mit wäßriger NaN_3 -Lösung bei 0° C und anschließendem Trocknen über P_4O_{10} erhalten⁷. Der weiße Niederschlag wird filtriert, mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

2. $C_6H_5ZnN_3$. Darstellung durch Einleiten der berechneten Menge ClN_3 (s. o.) in eine Aufschlammung von $Zn(C_6H_5)_2$ in Benzol. Die Löslichkeit des $Zn(C_6H_5)_2$ in Benzol ist groß genug, um vollständigen Umsatz nach Gl. (1) zu erreichen.

3. $C_6H_5ZnN_3 \cdot 2$ Pyridin. Das Addukt bildet sich als viskoses, hygroskopisches Öl durch vorsichtige Zugabe von überschüssigem trockenem Pyridin zu $C_6H_5ZnN_3$ bei 0° C. IR-Absorptionen der N_3 -Gruppe s. Tab. 1.

Herrn Prof. Dr. J. Goubeau sagen wir herzlichen Dank für großzügige Unterstützung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Deutschen Chemischen Industrie danken wir für materielle Hilfe.

Laboratorium für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart
(Deutschland)

HERBERT MÜLLER
KURT DEHNICKE

- 1 J. S. THAYER, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 157.
- 2 K. DEHNICKE, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 253.
- 3 K. DEHNICKE, J. STRÄHLE, D. SEYBOLD UND J. MÜLLER, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 298.
- 4 J. MÜLLER UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) P 1.
- 5 G. E. COATES UND D. RIDLEY, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1870.
- 6 H. SCHMIDBAUR UND G. JONAS, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 413.
- 7 K. DEHNICKE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 809.

Eingegangen den 20. Juni 1967

J. Organometal. Chem., 10 (1967) P1–P2