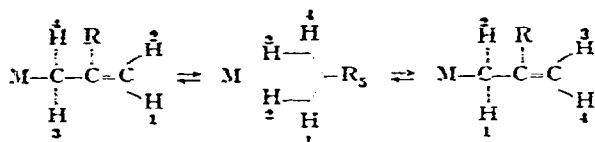


At $\pm 80^\circ\text{C}$ exchange of phosphine ligands causes broadening of the phenyl absorptions and collapse of the triplet and the pseudoquartet to a singlet and a doublet ($J = 1.4$ c/s) respectively.

As elaborated elsewhere², the observed equivalence of the syn and anti protons in both the platinum and rhodium compounds is most likely due to an equilibrium between π -allyl and σ -allyl forms:



which in the temperature range investigated, lies almost completely on the side of the π -bonded structure.

Koninklijke/Shell-Laboratorium Amsterdam
(Shell Research N.V.), Amsterdam (The Netherlands)

H. C. VOLGER
K. VRIEZE

- 1 G. WILKE, B. BOGDANOVIC, P. HARDT, P. HEIMBACH, W. KEIM, M. KRÖNER, W. OBERKIRCH, K. TANAKA, E. STEINRÜCKE, D. WALTER AND H. ZIMMERMANN, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 157.
- 2 K. H. THIELE AND P. ZDUNNECK, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 10.
- 3 K. VRIEZE, C. MACLEAN, P. COSSEE AND C. W. HILBERS, *Rec. trav. Chim.*, to be published.
- 4 M. C. BAIED, D. N. LAWSON, J. T. MAGUE, J. A. OSBORN AND G. WILKINSON, *Chem. Commun.*, (1966) 129.

Received May 13th, 1966

J. Organometal. Chem., 6 (1966) 297-298

Eine neue Synthese für Alkyl-Metall-Azide

Alkyl- und Arylmetallmonoazide sind bisher ausser vom Kohlenstoff nur von den Elementen Si¹, Ge, Sn, Pb³, B², Tl⁴, Bi⁵ und Hg⁴ bekannt, während Alkylmetalldiazide von Al⁶, Tl⁵ und Bi⁵ dargestellt wurden. Sie werden in erster Linie durch Halogen/Azid-Austauschreaktionen der entsprechenden metallorganischen Halogenide mit salzartigen Aziden in polaren, protonenfreien Lösungsmitteln dargestellt.

Wir fanden im Rahmen von Untersuchungen über Reaktionen von Verbindungen mit elektropositivem Halogen⁷, dass metallorganische Verbindungen mit gasförmigem Chlorazid allgemein nach Gleichung (1) reagieren:



Die Reaktion hat den Vorteil, dass sie sowohl in unpolaren Lösungsmitteln, wie CCl₄ oder Benzol, wie auch ohne Lösungsmittel ausgeführt werden kann. Die Azide entstehen in guter Ausbeute und hoher Reinheit. Nach (1) gelang es, einige bisher unbekannte Alkyl-Metall-Azide herzustellen.

J. Organometal. Chem., 6 (1966) 298-300

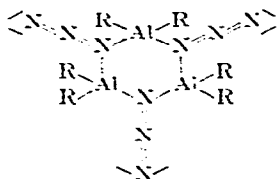
1. *Methyl-Cadmium-Azid*, CH_3CdN_3 . (Aus $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ und ClN_3 in CCl_4) Weisse hygroskopische Kristalle, die bis 300° stabil sind, unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln. Mit Wasser findet heftige Hydrolyse statt, bei der freiwerdenden HN_3 häufig zu Explosionen führt. Nach dem IR-Spektrum hat es eine ionogene Struktur: $[\text{CH}_3\text{Cd}]^+\text{N}_3^-$. Azidfrequenzen im IR-Spektrum bei 2070 cm^{-1} (sst, ν_{as} , Klasse Σ_u^+), 685 cm^{-1} (m—st, δ , Klasse π_u).

2. *Methyl-Quecksilber-Azid*, CH_3HgN_3 . (Aus $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ und ClN_3 in CCl_4) Weisse, nicht hygroskopische, bei 50° im Hochvakuum sublimierbare Kristalle, die sich in Benzol monomer lösen, Fp 113° . Die Verbindung explodiert nicht durch Schlag mit dem Hammer, wohl aber beim raschen Erhitzen mit der Flamme. Nach dem Schwingungsspektrum (IR und Raman) liegt das Molekül in gestreckter Form vor: $\text{CH}_3-\text{Hg}=\text{N}=\text{N}=\text{N}<$ (Symmetrie C_{3v}). Azidfrequenzen bei 2100 , 2060 cm^{-1} (sst, ν_{as} , Klasse A_1 , Fermi-Resonanz), 1284 cm^{-1} (m, ν_s , Klasse A_1), 658 cm^{-1} (m, δ , Klasse E).

3. *Äthyl-Quecksilber-Azid*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgN}_3$. (Aus $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und ClN_3 in CCl_4) Die Eigenschaften sind ähnlich denen der Methylverbindung. Es sublimiert bei 70° im Hochvakuum, Fp 125° , in Benzol monomer löslich. Azidfrequenzen bei 2030 cm^{-1} (sst, ν_{as} , Klasse A_1), 1280 cm^{-1} (m, ν_s , Klasse A_1), 685 cm^{-1} (m, δ , Klasse E).

4. *Isopropyl-Quecksilber-Azid*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-HgN}_3$. (Aus $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ und ClN_3 in CCl_4) Weisse, nicht hygroskopische, leicht zersetzliche Kristalle, im Vakuum sublimierbar, in Benzol monomer löslich. Azidfrequenzen bei 2020 cm^{-1} (sst, ν_{as} , Klasse A_1), 1287 cm^{-1} (st, ν_s , Klasse A_1), 656 cm^{-1} (m, δ , Klasse E).

5. *Diäthyl-Aluminium-Azid*, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlN}_3]_3$. (Aus $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}]_2$ und ClN_3 in Benzol oder ohne Lösungsmittel bei 0° .) Farblose, unzersetzt im Hochvakuum (10^{-3} mm) bei 63° siedende, selbstentzündliche Flüssigkeit, Fp -130° . In Benzol ist die Verbindung trimer löslich, sie explodiert nicht bei thermischer und mechanischer Behandlung. Nach dem Schwingungsspektrum (IR und Raman) handelt es sich um einen streng planaren Al-N-Sechsring (Symmetrie D_{3h}):



Im Gegensatz zu den trimeren Bordihalogenidaziden $(\text{BCl}_2\text{N}_3)_3$ und $(\text{BBr}_2\text{N}_3)_3$, bei denen eine Diazoniumstruktur der Azidogruppen $>\text{N}=\text{N}=\text{N}$ wahrscheinlich ist⁸, schliessen wir im vorliegenden Fall aus dem thermischen und spektroskopischen Verhalten auf die hier wiedergegebene kumulierte Form. Wegen der Anwesenheit dreier Azidogruppen im Ring entstehen Gleichtakt- und Gegentaktschwingungen der N_3 -Gruppen, von denen im IR-Spektrum nur die Gegentaktschwingungen (Klasse E') auftreten dürfen, während im Ramaneffekt sowohl Gegentakt- (E') wie auch Gleichtaktschwingungen (Klasse A_1') auftreten müssen. Dies entspricht der Beobachtung (siehe Tabelle 1).

Die symmetrische Gegentaktvalenzschwingung ist im Ramaneffekt wahrscheinlich im Anstieg der sehr starken Gleichtaktschwingung bei 1250 verborgen.

TABELLE I
AZIDVALENZSCHWINGUNGEN DES $[(C_2H_5)_2AlN_3]_3$

Klasse	Schwingungstyp	IR		Raman		
		cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.	Depolarisationsgrad
A_1'	$\nu_{as} N_3$ Gleichtakt			2159	sst	0,5
E'	$\nu_{as} N_3$ Gegentakt	2145	sst	2143	s-m	0,9
A_1'	$\nu_{ss} N_3$ Gleichtakt			1250	sst	0,4
E'	$\nu_{ss} N_3$ Gegentakt	1231	sst	—		

Herrn Prof. Dr. J. Goubeau danken wir sehr herzlich für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Personal- und Sachmittel dankbar.

Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen
Hochschule, Stuttgart (Deutschland)

KURT DEHNICKE
JOACHIM STRÄHLE
DIETER SEYBOLD
JOACHIM MÜLLER

- 1 N. WIBERG UND B. NERUDA, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 740, siehe dort weitere Literatur.
- 2 J. S. THAYER UND R. WEST, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 406, 889.
- 3 P. I. PAETZOLD, *Angew. Chem.* 77 (1965) 1035; *Internat. Ed.*, 4 (1965) 987.
- 4 W. BECK, E. SCHUIERER UND K. FELDL, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 267; *Int. Ed.* 5 (1966) 249.
- 5 F. CHALLENGER UND O. V. RICHARDS, *J. Chem. Soc.*, (1934) 405.
- 6 E. WIBERG UND H. MICHAUD, *Z. Naturforsch.*, 9b (1954) 497.
- 7 K. DEHNICKE UND J. STRÄHLE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 339 (1965) 171, siehe dort weitere Literatur.
- 8 P. I. PAETZOLD, M. GAYOSO UND K. DEHNICKE, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1173.

Eingegangen den 4. Mai 1966

To be published shortly in *Organometallic Chemistry Reviews*:

- R. D. CHAMBERS AND T. CHIVERS, Pentafluorophenyl-metal compounds.
K. NIEDENZU, Synthesis of organohaloboranes.
K. H. THIELE UND P. ZDUNNECK, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe von Alkylverbindungen der Elemente Zink, Cadmium, Quecksilber und Beryllium.
R. MÜLLER, Über Organofluorosilicate und ihre Verwendung zur Darstellung metallorganischer Verbindungen.
F. BONATI, Organometallic derivatives of β -diketones.
K. A. ANDRIANOV AND L. M. KHANANASHVILI, Cyclic silicon compounds.
M. GIELEN ET N. SPRECHER, Coordination au niveau des atomes de métal du groupe IVB.
G. G. EBERHARDT, Recent developments in the catalytic applications of the organoalkali metal compounds.
M. CAIS, The problem of metal participation in the properties of α -metallocenyl-carbonium ions.
K. C. BASS, Homolytic decompositions of organometallic compounds in solution. Part I. Organic compounds of mercury.