

## DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND SCHWINGUNGSSPEKTREN VON DIALKYLMETALL-AZIDEN DER ELEMENTE ALUMINIUM, GALLIUM, INDIUM UND THALLIUM

JOACHIM MÜLLER UND KURT DEHNICKE

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen den 25. Oktober 1967).

### SUMMARY

The dialkylmetal azides  $[(CH_3)_2AlN_3]_3$ ,  $[(C_2H_5)_2GaN_3]_3$ ,  $[(C_2H_5)_2InN_3]_2$  and  $[(C_2H_5)_2Tl]^+N_3^-$  were prepared from the corresponding metal trialkyls and chlorine azide. Their properties are given and their structures were determined from their vibrational spectra (IR and Raman). The trimeric azides of Al and Ga form planar six-membered metal-nitrogen rings (symmetry  $D_{3h}$ ), the dimeric azide of indium probably forms a planar four-membered  $In_2N_2$ -ring and the structure of diethylthallium azide is ionic.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Dialkylmetall-azide  $[(CH_3)_2AlN_3]_3$ ,  $[(C_2H_5)_2GaN_3]_3$ ,  $[(C_2H_5)_2InN_3]_2$  und  $[(C_2H_5)_2Tl]^+N_3^-$  werden aus den entsprechenden Metallalkylen und Chlorazid hergestellt; ihre Eigenschaften werden beschrieben und die Strukturen aus den Schwingungsspektren (IR und Raman) ermittelt. Die trimeren Azide von Al und Ga bilden planare Metall-Stickstoff-Sechsringe (Symmetrie  $D_{3h}$ ), die dimere Indiumverbindung einen wahrscheinlich ebenen  $In_2N_2$ -Ring, während Diäthylthallium-azid ionogen aufzufassen ist.

### I. EINLEITUNG

Während die Trialkylmetall-azide der Elemente der 4. Hauptgruppe lückenlos bekannt sind<sup>1</sup>, fehlten bisher vollständige Informationen über die entsprechenden Dialkylmetall-azide der Elemente der 3. Hauptgruppe. Bekannt sind verschiedene Dialkylbor-azide<sup>2</sup>, welche monomere, flüchtige Verbindungen darstellen. Ferner wurde kürzlich ausführlich über das trimere Diäthylaluminium-azid<sup>3</sup> berichtet, das ebenso wie die entsprechende Galliumverbindung<sup>4</sup> einen stabilen, planaren Metall-Stickstoff-Sechsring bildet (Symmetrie  $D_{3h}$ )<sup>3</sup>. Von anderen Autoren<sup>5</sup> wurde soeben das analoge Dimethylaluminium-azid dargestellt, das ebenfalls trimerisiert und aus  $(CH_3)_2AlI$  und Triphenylsilyl-azid zugänglich war<sup>5</sup>. Über das von Beck und Mitarbeitern<sup>6</sup> aus  $(C_6H_5)_2TlF$  und  $NaN_3$  erhaltene Diphenylthallium-azid liegen keine Strukturangaben vor.

In der vorliegenden Publikation werden Darstellung, Eigenschaften und die Schwingungsspektren (IR und Raman) von Dimethylaluminium-azid sowie von Diäthylgallium-, -indium- und -thallium-azid behandelt. Zur Darstellung der Präparate benutzten wir die bereits in vielen Fällen<sup>7</sup> bewährte Umsetzung von Metall-

alkylen mit Chlorazid:



Umsetzungen nach (1) haben die Vorzüge des neuerdings in größeren Mengen zugänglichen Chlorazids<sup>8</sup>, der Einheitlichkeit des Reaktionsablaufs und der allgemeinen Anwendbarkeit<sup>7</sup>. Da das ClN<sub>3</sub> sofort nach dem Entstehen zur Umsetzung kommt, lassen sich bei Vermeidung von Druckschwankungen Explosionen völlig verhindern.

## II. DIMETHYLALUMINIUM-AZID

Leitet man mit N<sub>2</sub> verdünntes, trockenes Chlorazid, das man durch Reaktion von Cl<sub>2</sub> mit wäßriger NaN<sub>3</sub>-Lösung bei 0° erhält<sup>8</sup>, in eine benzolische Lösung von Trimethylaluminium ein, so erhält man nach Modellreaktion (1) Dimethylaluminiumazid in vorzüglicher Ausbeute:  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 + \text{ClN}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{AlN}_3 + \text{CH}_3\text{Cl}$  (2)

TABELLE I

SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON  $[(\text{CH}_3)_2\text{AlN}_3]_3$  (SYMMETRIE  $D_{3h}$ )

Klasse	Schwingungstyp	IR (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Raman (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Depolarisationsgrad
	2159 + 1232	3372 m		
	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2945 st	2941 m-st	1.0
	$\nu_s(\text{CH}_3)$	2898 s	2896 sst	0.23
	$\nu_s(\text{CH}_3)$	2830 ss	2828 m-st	0.42
	2 × 1232	2465 m		
	2 × 1209	2405 ss		
$A_1'$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ Gleichtakt		2159 sst	0.52
$E'$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ Gegentakt	2146 sst	2140 m	0.95
	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1432 s	1435 s	0.67
$A_1'$	$\nu_s(\text{N}_3)$ Gleichtakt		1246 st	0.32
$E'$	$\nu_s(\text{N}_3)$ Gegentakt	1232 sst		
	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1209 st	1203 m	0.51
		1153 s-m		
		993 s-m		
		875 s		
		854 s		
$E'$	$\rho(\text{CH}_3)$	754 sst		
$A_2''$	$\delta(\text{N}_3)$	723 sst	715 s	
$E''$	$\gamma(\text{N}_3)$	692 sst		
$E''$	$\gamma(\text{N}_3)$		690 m	0.90
$A_2''$	$\nu_{\text{as}}(\text{AlC}_2)$	682 (Sch)		
$A_1'$	$\left. \begin{array}{l} \nu_s(\text{AlC}_2) \\ \nu(\text{Ring}) \\ \nu_s(\text{AlC}_2) \end{array} \right\}$	580 m-st	584 sst	0.26
$A_1'$				
$E'$				
$A_2'', E', E''$	$\delta, \gamma(\text{N}_3)$	469 st	465 ss	0.75
$A_2''$	$\delta(\text{AlC}_2)$	372 st		
$E''$	$\delta(\text{AlC}_2)$		360 ss	1.0
$E', A_1'$	$\delta(\text{AlC}_2)$	323 ss	320 sst	0.29
$E'$	$\delta(\text{Ring})$	282 m	280 s	0.85
$A_2''$	$\delta(\text{Ring})$	202 m-st		
$E'$	$\delta(\text{Ring})$	130 ss	131 m	
$E''$	$\delta(\text{Ring})$		112 m	

<sup>a</sup> sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter.

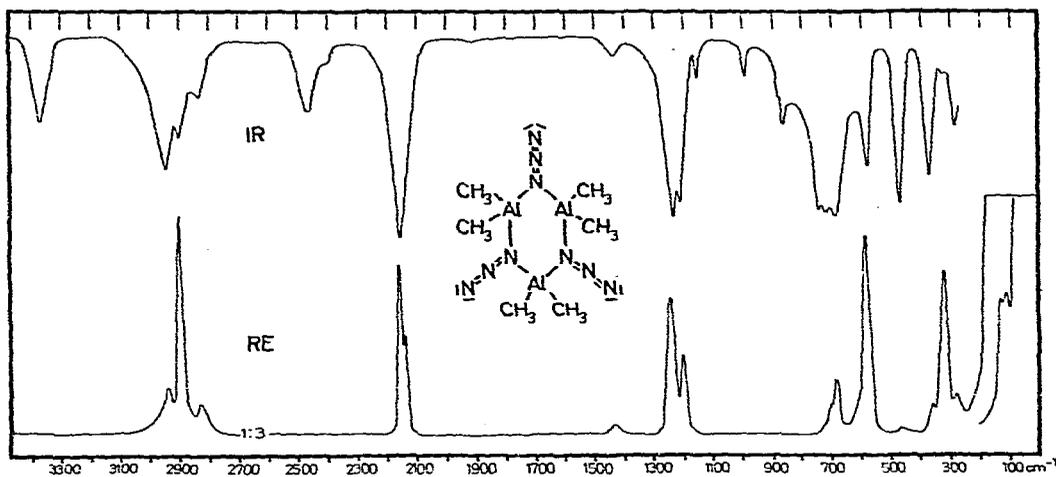
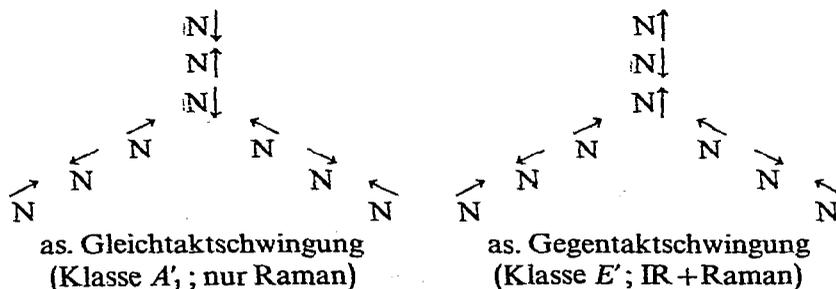


Fig. 1. Schwingungsspektrum des  $[(\text{CH}_3)_2\text{AlN}_3]_3$  (flüssig).

Das Azid läßt sich in reiner Form durch Destillation bei  $60^\circ/1$  mm erhalten; die farblose Flüssigkeit erstarrt alsbald zu weißen Kristallen, die im Vergleich mit dem aus  $(\text{CH}_3)_2\text{AlI}$  und überschüssigem Triphenylsilyl-azid erhaltenen Präparat<sup>5</sup> ( $50^\circ$ ) bei  $65^\circ$  schmelzen. Dimethylaluminium-azid hat ganz ähnliche Eigenschaften wie das bereits bekannte Diäthylaluminium-azid<sup>3</sup>; im Vergleich zu diesem ist die Methylverbindung thermisch etwas weniger stabil. Überraschend ist der hohe Schmelzpunkt, der bei Diäthylaluminium-azid zu  $-130^\circ$  bestimmt wurde<sup>3</sup>. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol bestätigen<sup>5</sup> die Trimerisierung des  $(\text{CH}_3)_2\text{AlN}_3$ .

Das Schwingungsspektrum, das in Fig. 1 wiedergegeben und in Tabelle 1 mit den Zuordnungen versehen ist, bestätigt den nach Kenntnis der Struktur des  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlN}_3]_3$  (Ref. 3) zu erwartenden planaren  $\text{Al}_3\text{N}_3$ -Ring mit der Symmetrie  $D_{3h}$ . Beweise dafür sind das für die Schwingungsklassen  $A'_2$  (IR),  $A'_1$  und  $E''$  (Raman) beobachtete Alternativverbot, das Polarisationsverhalten im Ramaneffekt sowie die Koinzidenzen von Linien der Klasse  $E'$ . Spektroskopische Hilfsmittel bei der Zuordnung waren neben dem Spektrum des Diäthylaluminium-azids<sup>3</sup> insbesondere das des  $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]_2$  (Ref. 9). Besonders deutlich tritt das Alternativverbot bei den asymmetrischen Azidvalenzschwingungen in Erscheinung, für die die Schwingungsvorgänge kurz erläutert werden. Infolge der Anwesenheit dreier Azidgruppen im Ring kommt es zu Gleich- und Gegentaktschwingungen der  $\text{N}_3$ -Gruppen:



Bei der Gleichtaktschwingung kompensieren sich die Dipolmomente der drei Einzelschwingungen, so daß diese Schwingung im IR inaktiv ist. Bei der zweifach entarteten Gegentaktschwingung tritt sowohl eine Polarisationsänderung ein, als auch eine erhebliche Momentänderung; diese Schwingung ist daher sowohl im IR-Spektrum wie im Ramaneffekt zu beobachten. Beim nichtebenen Ring ( $C_{3v}$ ,  $C_s$ ) hingegen kompensieren sich die Momente der  $N_3$ -Gruppen nicht zu Null, so daß in diesem Falle auch die Gleichtaktschwingung im IR auftreten müßte. Beobachtet wird im IR-Spektrum des  $[(CH_3)_2AlN_3]_3$  nur eine asymmetrische  $N_3$ -Valenzschwingung, im Ramaneffekt dagegen zwei, was in Übereinstimmung mit der Planarität des Ringes steht. Im Prinzip gilt dies auch für die übrigen Schwingungsgruppen (vergl. Tabelle 1), so daß an der Punktgruppe  $D_{3h}$  kein Zweifel besteht.

Von Wiberg und Mitarbeitern<sup>5</sup> wurde bereits darauf hingewiesen, daß "gealtertes" Dimethylaluminium-azid ein höheres Molekulargewicht aufweist als frisch dargestelltes. Nach unseren Beobachtungen tendiert dieses zum tetrameren hin. Diese Veränderung des Molekulargewichts wird von gewissen Veränderungen des Schwingungsspektrums begleitet: Für die asymmetrische  $N_3$ -Valenzschwingung wird nur noch eine sehr starke Ramanlinie bei  $2151\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die mit der entsprechenden, starken IR-Absorption bei  $2150\text{ cm}^{-1}$  koinzidiert. Dagegen bleibt das Alternativverbot bei den symmetrischen Azidvalenzschwingungen erhalten (IR  $1230\text{ sst}$ ; Raman  $1250\text{ m-st}$ ). Möglicherweise besitzt tetrameres Dimethylaluminium-azid eine ähnliche Struktur wie  $[(CH_3)_2AlF]_4$  (Ref. 10).

### III. DIÄTHYLGALLIUM-AZID

Über diese Verbindung wurde bereits kurz berichtet<sup>4</sup>. Man erhält sie als farblose, destillierbare Flüssigkeit durch Einleiten von  $CIN_3$  in eine benzolische Lösung von  $Ga(C_2H_5)_3$ . Das Azid ist, ebenso wie die Dialkyl-azide des Aluminiums, trimer in Benzol löslich. Auffällig ist die große thermische und mechanische Stabilität. Gegen Wasser und verdünnte Säuren ist  $[(C_2H_5)_2GaN_3]_3$  nahezu inert; bei Zugabe eines Lösungsvermittlers, z. B. Methanol, findet langsame Hydrolyse statt. Zum

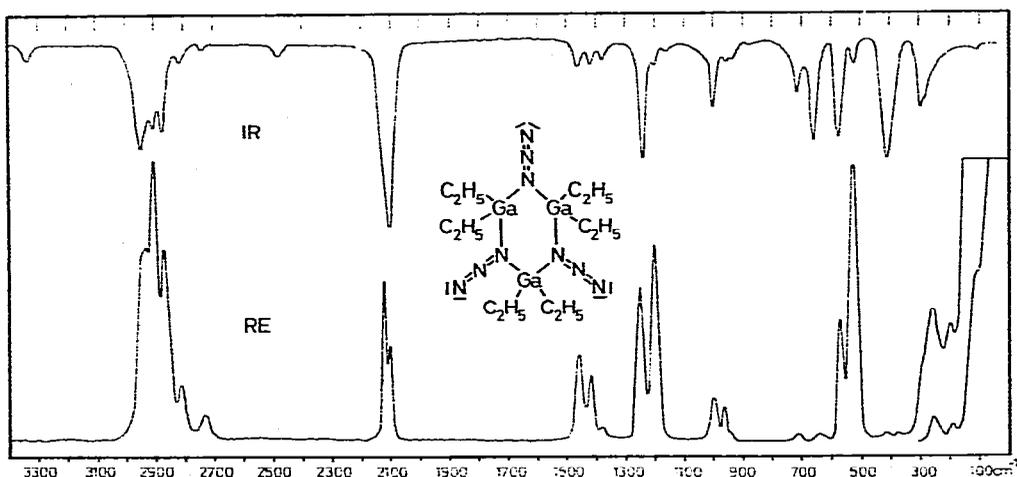


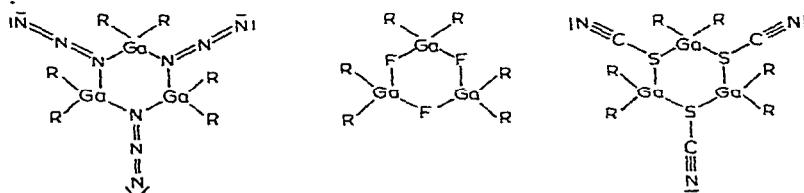
Fig. 2. Schwingungsspektrum des  $[(C_2H_5)_2GaN_3]_3$  (flüssig).

TABELLE 2

SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON  $[(C_2H_5)_2GaN_3]_3$  (SYMMETRIE  $D_{3h}$ )

Klasse	Schwingungstyp	IR ( $cm^{-1}$ )	Raman ( $cm^{-1}$ )	Depolarisationsgrad
	2122 + 1241	3340 ss		
	$\nu_{as}(CH_3)$		2932 sst	0.8
	$\nu_{as}(CH_2), \nu_s(CH_3)$	2905 m	2902 sst	0.43
	$\nu_{as}(CH_2)$	2873 m-st	2871 st	0.23
	$\nu_s(CH_3)$	2820 ss	2817 s-m	0.30
	$\nu_s(CH_2)$	2745 ss	2735 s-m	0.28
	$2 \times 1241$	2480 s		
$A'_1$	$\nu_{as}(N_3)$ Gleichtakt		2122 st	0.54
$E'$	$\nu_{as}(N_3)$ Gegentakt	2108 sst	2104 s-m	1.0
	$\delta_{as}(CH_3)$	1465 m	1458 m	1.0
	$\delta_s(CH_2)$	1422 m	1418 m	0.84
	$\delta_s(CH_3)$	1380 s-m	1380 s	0.8
$A'_1$	$\nu_s(N_3)$ Gleichtakt		1252 st	0.31
$E'$	$\nu_s(N_3)$ Gegentakt	1241 st		
	$\delta(CH_2)$	1203 ss	1202 st	0.51
		1163 ss		
	$\rho(C-C)$	1004 m-st	1003 m	0.8
	$\nu(C-C)$	965 s	966 m	0.6
	$\nu(C-C)$	945 s	940 (Sch)	
		880 ss		
$E'$	$\delta(N_3)$	717 m-st	712 s	0.7
$A''_2$	$\gamma(N_3)$	622 st		
$E''$	$\gamma(N_3)$		635 s	0.7
$E', E'', A''_2$	$\nu(GaC_2)$	573 st	572 m-st	0.8
$E', A'_1$	$\nu(GaC_2)$	520 s-m	513 sst	0.31
$E', E'', A''_2$	$\delta_{\gamma}(N_3)$	411 st	415 ss	
$E''$	$\delta(GaC_2)$		370 ss	
$E'$	$\delta(GaC_2)$	295 m-st	290 (Sch)	
$A'_1$	$\delta(\text{Ring})$		255 m	0.43
$A'_1$	$\delta(GaC_2)$		193 s-m	0.5
$E'$	$\delta(\text{Ring})$	120 ss	120 s	

Aufschluß für die Hydrolyse bedarf es konzentrierter Schwefelsäure. Die Erklärung für dieses Verhalten kann man in erster Linie im Assoziationsverhalten des Azids suchen, wodurch das Gallium koordinativ gesättigt ist. Analog aufgebaute Verbindungen mit ähnlicher, wenngleich weniger deutlicher Reaktionsträgheit kennt man neuerdings in Form des Diäthylgallium-fluorids<sup>11</sup> und des Diäthylgallium-thiocyanats<sup>12</sup>:



In Fig. 2 und Tabelle 2 ist das Schwingungsspektrum des Diäthylgallium-azids mit den Zuordnungen wiedergegeben. Dieses erlaubt eine eindeutige Aussage über die Struktur des  $Ga_3N_3$ -Sechsrings. In Analogie zur entsprechenden Aluminium-

verbindung handelt es sich auch hier um einen ebenen Ring (Symmetrie  $D_{3h}$ ), wofür insbesondere das beobachtete Alternativverbot der Klassen  $A_2'$ ,  $A_1'$  und  $E''$  Kennzeichen sind. Spektroskopische Hilfsmittel bei der Zuordnung waren das IR-Spektrum des Triäthylgalliums<sup>13</sup> sowie die Schwingungsspektren von Trimethylgallium<sup>14</sup>, Diäthylgallium-fluorid<sup>15</sup> und Diäthylgallium-thiocyanat<sup>12</sup>.

Die inneren Schwingungen der Äthylgruppen sind für das vorliegende Problem ohne größere Beweiskraft, da diese nahezu ungekoppelt zueinander schwingen und sie durch Nachbargruppen in Lage und Frequenz nur unwesentlich beeinflusst werden. Gegenüber  $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (Ref. 13) findet man sie im wesentlichen unverändert; ihre Zuordnung erfolgte daher in Anlehnung an das IR-Spektrum des Triäthylgalliums<sup>13</sup>.

Hingegen sind neben den Ringschwingungen und den Schwingungen der  $\text{GaC}_2$ -Gruppen insbesondere die inneren Bewegungen der  $\text{N}_3$ -Gruppen aufschlußreich, da diese sich mit großer Sicherheit zuordnen lassen. Die Symmetriekoordinaten sind in Ref. 3 graphisch dargestellt. Von den vier Valenzschwingungen der Azidogruppen sind bei Vorliegen der Punktgruppe  $D_{3h}$  im Ramaneffekt nur die asymmetrische und symmetrische Gleichtaktschwingungen zu beobachten (Klasse  $A_1'$ ); sie liegen bei 2122 und  $1252\text{ cm}^{-1}$  als intensive, stark polarisierte Linien. Die entsprechenden Gegentaktschwingungen (Klasse  $E'$ ) sind sowohl IR- wie auch Ramanaktiv; von ihnen kann die asymmetrische Schwingung eindeutig bei 2104 bzw.  $2108\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden, während die symmetrische  $\text{N}_3$ -Valenzschwingung nur im IR-Spektrum bei  $1241\text{ cm}^{-1}$  zu finden ist. Im Ramaneffekt kann man sie wegen der unmittelbaren Nachbarschaft der starken Streulinie bei  $1252\text{ cm}^{-1}$  nicht beobachten. Ebenfalls eindeutig lassen sich die  $\text{N}_3$ -Knickschwingungen zuordnen, bei denen das  $\beta$ -Atom Scheitel ist. Diese Schwingungen liegen nach allen bisherigen Erfahrungen im Bereich von 600 bis  $750\text{ cm}^{-1}$ , wo sie im vorliegenden Fall weder durch die  $\text{Ga-C}$ -Valenzschwingungen noch durch Eigenschwingungen der Äthylgruppen gestört werden. Für die Punktgruppe  $D_{3h}$  sind für diesen Deformationstyp je eine Schwingung in den Klassen  $E'$  (ebene Deformation =  $\delta$ ),  $A_2'$  und  $E''$  (nichtebene Deformation =  $\gamma$ ) zu erwarten, wobei die  $E'$ -Schwingung sowohl im Raman- wie auch im IR-Effekt, die  $A_2'$ -Schwingung nur im IR und die  $E''$ -Schwingung nur im Ramanspektrum auftreten dürfen. Ein Blick auf Tabelle 2 bzw. Fig. 2 zeigt, daß diese Forderung mit den beobachteten Banden bei 717 bzw.  $712\text{ cm}^{-1}$  ( $E'$ ),  $662\text{ cm}^{-1}$  ( $A_2'$ ) und  $635\text{ cm}^{-1}$  ( $E''$ ) erfüllt ist, was ebenfalls eine starke Stütze für die Planarität des Ringes darstellt. Die  $\text{Ga-C}$ -Valenzschwingungen sind in dem engen Bereich von 500 bis  $600\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten, wie entsprechende Vergleichsverbindungen zeigen<sup>12,14,15</sup>. Damit hängt zusammen, daß diese Schwingungen verhältnismäßig wenig spezifisch sind und zu zufälligen Entartungen neigen. Eindeutig zu diesen Schwingungen gehören die starken Banden bei  $\sim 570$  und  $\sim 520\text{ cm}^{-1}$ . Von den vier der Theorie nach zu erwartenden  $\text{GaC}_2$ -Valenzschwingungen besitzen zwei symmetrischen Charakter (Klassen  $A_1'$  und  $E'$ ) und zwei asymmetrischen Charakter (Klassen  $A_2'$  und  $E''$ ). Da von diesen Schwingungen jeweils eine IR- und Ramanaktiv ist, liegt es nahe, die asymmetrischen  $\text{GaC}_2$ -Valenzschwingungen der Bande bei  $570\text{ cm}^{-1}$  zuzuordnen, die entsprechenden symmetrischen der Bande um  $520\text{ cm}^{-1}$ . Dies entspricht der Erwartung insofern, als beide Banden sowohl im Raman wie auch im IR mit großer Intensität auftreten. Von den übrigen Banden des Spektrums kann die Ramanlinie bei  $255\text{ cm}^{-1}$  mit einer gewissen Sicherheit einer Ringschwingung der Klasse  $A_1'$  zugeordnet werden, bei der

im wesentlichen die N-Atome die Schwingungsbewegung ausführen. Sie besitzt damit im Vergleich mit der entsprechenden Ringschwingung des Diäthylaluminium-azids ( $280\text{ cm}^{-1}$ ) eine vernünftige Relation.

#### IV. DIÄTHYLINDIUM-AZID

Leitet man in der oben beschriebenen Weise Chlorazid in eine benzolische Lösung von Triäthylindium ein, so entstehen nach Modellreaktion (1) alsbald weiße Kristalle der Zusammensetzung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InN}_3$ . Das Azid schmilzt kongruent bei  $140\text{--}142^\circ$ ; wenige Grad höher tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Die Verbindung ist nicht explosiv; wir konnten weder beim raschen Erhitzen mit der freien Flamme noch bei heftiger mechanischer Behandlung Explosionen beobachten. In Lösungsmitteln wie Hexan, Benzol oder Wasser ist Diäthylindium-azid unlöslich, löslich ist das Azid in Nitrobenzol, leicht löslich in Methanol, Aceton, Pyridin und Dimethylformamid. Nach der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Nitrobenzol ist Diäthylindium-azid dimer, im Gegensatz zu den trimeren Dialkylaziden von Aluminium und Gallium. Es liegt nahe, die Assoziation wieder durch die Azidogruppe zu erklären, wobei wir wegen der Löslichkeitsverhältnisse und des relativ hohen Schmelzpunktes verhältnismäßig polare Bindungen zwischen Indium und der Azidogruppe vermuten (vergl. das Formelbild in Fig. 3). Der Grund für den Wechsel von trimeren Einheiten (Al, Ga) zu dem Dimeren beim Indium ist wohl in erster Linie durch den größeren Ionenradius des Indiums zu erklären, der bereits für den Vierring Spannungsfreiheit erlaubt. Die Frage, ob der Ring eben oder nichteben ist, läßt sich dem Schwingungsspektrum (Tabelle 3, Fig. 3) des Diäthylindium-azids nicht entnehmen, da infolge der mit Sicherheit für den kristallisierten Zustand zu erwartenden Rotationsbehinderung der Äthylgruppen auch beim planaren Ring das Symmetriezentrum verloren geht. Im Spektrum des festen Azids läßt sich daher kein Alternativverbot beobachten. Die asymmetrische  $\text{N}_3$ -Valenzschwingung in Nitrobenzollösung ( $2080\text{ cm}^{-1}$ ) zeigt gegenüber dem Festkörperspektrum keine Veränderung. Dies könnte ein—allerdings nicht ausreichender—Hinweis auf einen ebenen

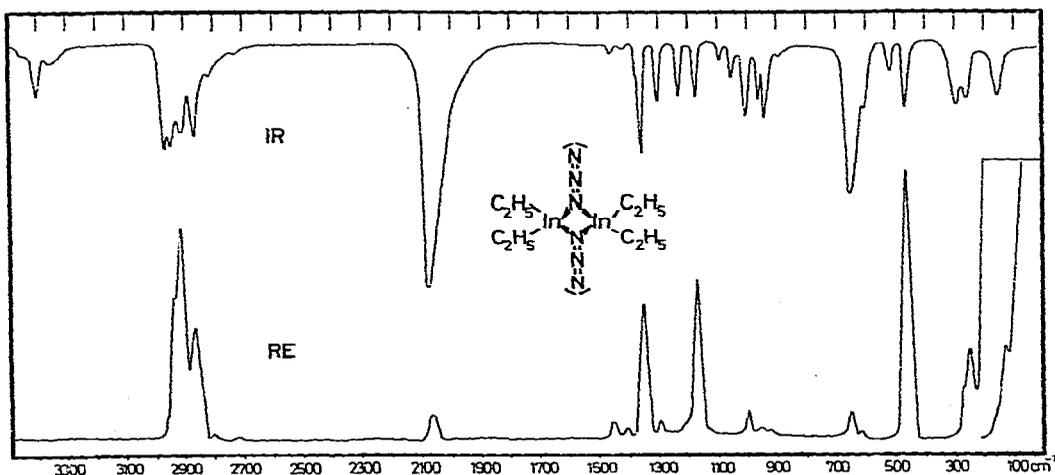


Fig. 3. Schwingungsspektrum des  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{InN}_3]_2$  (fest).

TABELLE 3

SCHWINGUNGSSPEKTRUM VON  $[(C_2H_5)_2InN_3]_2$ 

Zuordnung	IR ( $cm^{-1}$ )	Raman ( $cm^{-1}$ )
	3445 s	
2080 + 1352	3410 m	
	3355 s	
$\nu_{as}(CH_3)$	2970 st	2965 ss
$\nu_{as}(CH_2)$	2950 st	2940 st
$\nu_s(CH_3)$	2920 st	2916 sst
$\nu_s(CH_2)$	2870 st	2869 st
	2820 ss	2820 ss
	2735 ss	2725 ss
$\nu_{as}(N_3)$	2080 sst	2068 m
$\delta_{as}(CH_3)$	1455 s-m	1456 m
$\delta_{as}(CH_2)$	1420 s	1411 s-m
$\delta_s(CH_2)$	1380 ss	
$\nu_s(N_3)$	1358 st	1352 st
$\nu_s(N_3)$	1302 m	1295 m
$\rho(CH_3)$	1232 m	1230 ss
$\rho(CH_3)$	1175 m	1175 sst
	1097 s	
	1057 s	
$\nu(C-C)$	1007 m-st	1006 m
$\nu(C-C)$	960 m	961 ss
$\nu(C-C)$	940 m-st	935 ss
	855 ss	
$\delta(N_3)$	655 sst	655 m
$\rho(CH_2)$		630 ss
$\rho(CH_2)$	602 ss	
$\nu_{as}(InC_2)$	518 m	520 ss
$\nu_s(InC_2), \delta, \gamma(N_3)$	468 st	471 sst
$\nu(Ring)$	288 st	278 sst
$\delta(Ring)$	252 st	251 st
$\delta(InC_2)$	163 st	
$\delta(InC_2)$		135 m

$In_2N_2$ -Ring sein, da beim nichtebenen Ring ( $C_{2v}$ ) zwei asymmetrische  $N_3$ -Valenzschwingungen zu erwarten wären. Für die in Tabelle 3 vorgenommene Zuordnung waren das Ramanspektrum des Triäthylindiums<sup>14</sup> und das IR-Spektrum des Diäthylindium-thiocyanats<sup>12</sup> spektroskopische Hilfsmittel.

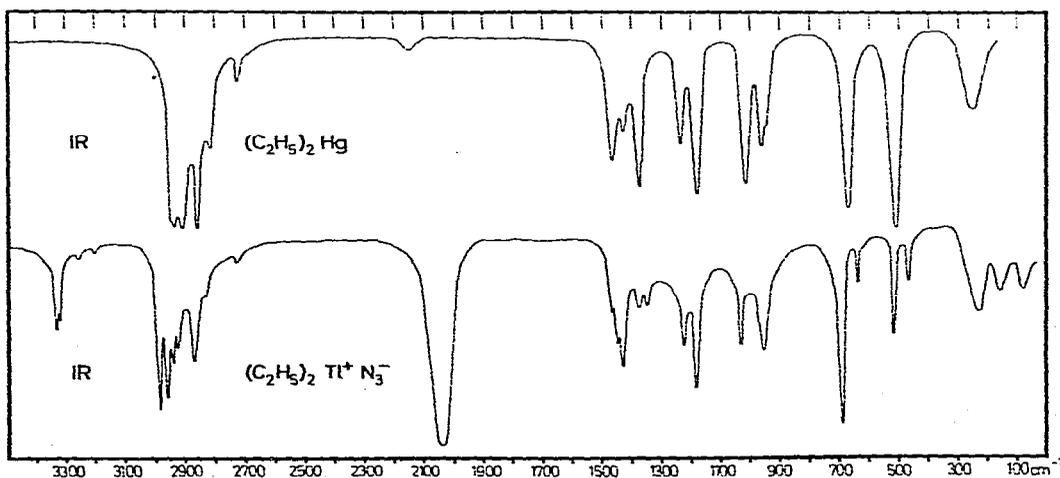
#### V. DIÄTHYLTHALLIUM-AZID

In ganz analoger Weise, wie für Diäthylindium-azid beschrieben, entsteht Diäthylthallium-azid aus  $Tl(C_2H_5)_3$  und  $CIN_3$  in benzolischer Lösung als weißer, feinkristalliner Niederschlag. Das Azid ist nicht hygroskopisch und thermisch sowie mechanisch sehr stabil. In unpolaren Lösungsmitteln ist  $(C_2H_5)_2TlN_3$  unlöslich, leicht löslich ist das Präparat in Methanol und Aceton; der Schmelzpunkt liegt bei  $245^\circ$  unter Zersetzung.

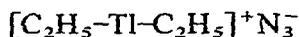
TABELLE 4

SCHWINGUNGSSPEKTRUM DES DIÄTHYLTHALLIUM-AZIDS

Zuordnung	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )
	3335 m-s	
	3325 m-s	
	3265 ss	
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2885 st	
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2859 st	
$\nu_s(\text{CH}_3)$	2841 s	
	2824 ss	
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2870 m	
	2840 ss	
	2730 ss	
$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) (\Sigma_u^+)$	2046 sst	2030 s
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1460 m	
$\delta_s(\text{CH}_2)$	1444 m	
$\delta_s(\text{CH}_3)$	1430 st	
		1381 m
$\delta_s(\text{CH}_2)$	1373 s	1373 m
$\nu_s(\text{N}_3) (\Sigma_g^+)$	1338 s	1340 st
$\delta(\text{CH}_2)$	1228 m-st	1217 s
$\rho(\text{CH}_3)$	1183 st	1174 m
$\nu(\text{C}-\text{C})$	1038 m	
$\nu(\text{C}-\text{C})$	958 m	
$\rho(\text{CH}_2)$	696 sst	
$\delta(\text{N}_3) (\pi_u)$	640 s-m	
	615 ss	
$\nu_{\text{as}}(\text{TiC}_2)$	522 m-st	
$\nu_s(\text{TiC}_2)$	467 m	460 st
$\delta(\text{TiC}_2)$	230 m-st	
$\delta(\text{TiC}_2)$	150 m	
Gitterschw.	85 m	

Fig. 4. IR-Spektren von  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (flüssig) und  $[\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+ \text{N}_3^-$  (fest).

Anhaltspunkte für die Struktur von Diäthylthallium-azid lassen sich aus dem Schwingungsspektrum (Tabelle 4 und Fig. 4) erhalten. Wegen der starken Fluoreszenz dieses Präparats waren im Ramanspektrum nur die intensivsten Streulinien zu erhalten. Auffälligstes Kennzeichen des IR-Spektrums ist das Fehlen einer intensiven, symmetrischen  $N_3$ -Valenzschwingung; lediglich bei  $1338\text{ cm}^{-1}$  tritt eine sehr schwache Absorption auf, wie sie für  $N_3^-$ -Ionen im kristallinen Zustand charakteristisch ist<sup>15</sup> (diese Bande ist nach den Auswahlregeln IR-inaktiv). Im Ramaneffekt kann man diese Bande in Übereinstimmung mit der Theorie mit sehr starker Intensität beobachten. Auch die asymmetrische  $N_3$ -Valenzschwingung und die  $N_3$ -Knickschwingung liegen in dem für Azidionen charakteristischen Bereich. Danach liegt es nahe, für Diäthylthallium-azid eine ionogene Struktur vorzuschlagen:



Da das Diäthylthallium-kation mit Quecksilberdiäthyl iso-elektronisch ist, sollten die IR-Spektren von  $[Tl(C_2H_5)_2]^+$  und  $Hg(C_2H_5)_2$  einander sehr ähnlich sein. In Fig. 4 sind die IR-Spektren einander gegenübergestellt; man sieht, daß die Banden in Zahl, Lage und Intensität sehr gut übereinstimmen, was die oben dargelegte Struktur des Diäthylthallium-azids bestätigt. Bemerkenswert ist nur das Auftreten einer Bande mittlerer Intensität bei  $467\text{ cm}^{-1}$  (im Ramaneffekt besitzt diese Bande eine große Intensität), die im IR-Spektrum des  $Hg(C_2H_5)_2$  (Ref. 16) fehlt. Sie tritt bei Diäthylquecksilber nur im Ramaneffekt als stark polarisierte Linie bei  $480\text{ cm}^{-1}$  auf<sup>16,17</sup> und gehört dort der symmetrischen C-Hg-C-Valenzschwingung an. Infolge der freien Rotation der Äthylgruppen des flüssigen  $Hg(C_2H_5)_2$  ist diese Schwingung dort im IR-Spektrum inaktiv (Erhöhung der Symmetrie auf  $D'_{\infty h}$ )<sup>16</sup>. Im  $[Tl(C_2H_5)_2]^+$ -Ion jedoch, in dem für den kristallisierten Zustand keine freie Rotation der Äthylgruppen möglich ist, kann diese Schwingung auch im IR-Spektrum beobachtet werden. Dies bedeutet gleichzeitig, daß eine denkbare (zufällige) *Trans*-stellung der  $C_2H_5$ -Gruppen (Symmetrie  $C_{2h}$ ) für  $[Tl(C_2H_5)_2]^+$  auszuschließen ist, da dann Alternativverbot beobachtet werden müßte. In Betracht zu ziehen sind daher nur die Punktgruppen  $C_{2v}$ ,  $C_s$  bzw.  $C_i$ .

TABELLE 5

ANALYTISCHE DATEN ÜBER DIE DIALKYLMETALL-AZIDE

Dialkylmetallazide	Schmp. (°C)	Mol.-Gew.		Analytische Daten, gef. (ber.) (%)			
		Gef.	Ber.	C	H	N	M
$[(CH_3)_2AlN_3]_3$	65	308 <sup>a</sup>	297.2	24.1 (24.25)	6.0 (6.11)	42.0 (42.41)	26.7 (27.23)
$[(C_2H_5)_2GaN_3]_3$		496 <sup>a</sup>	509.6	28.2 (28.29)	5.8 (5.93)	22.7 (24.74)	41.3 (41.04)
$[(C_2H_5)_2InN_3]_2$	140–142	423 <sup>b</sup>	429.9	22.3 (22.35)	5.1 (4.68)	19.6 (19.55)	52.1 (53.42)
$(C_2H_5)_2TlN_3$	245 (Zers.)			16.8 (15.78)	3.5 (3.31)	10.4 (13.80)	67.5 (67.11)

<sup>a</sup> Kryoskopisch in Benzol. <sup>b</sup> Kryoskopisch in Nitrobenzol.

## VI. EXPERIMENTELLES

Mit Stickstoff (sauerstofffrei) im Verhältnis 1 : 1 verdünntes Chlor wird mit Hilfe einer Glasfritte durch auf 0° gekühlte wässrige, nahezu gesättigte  $\text{NaN}_3$ -Lösung geleitet und das entstehende Chlorazid<sup>8</sup> nach Trocknung über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  direkt in die Lösungen der Metallalkyle in Benzol eingeleitet.

Soweit die Alkylmetall-azide kristallin anfallen, werden sie durch Filtration isoliert, wobei man mehrfach mit reinstem Benzol wäscht; die flüssigen Azide (Al, Ga) werden nach Abziehen des Lösungsmittels und überschüssigen Metallalkyls durch Destillation gereinigt. Über die Analysenergebnisse, die Molekulargewichte, die Schmelz- und Siedepunkte siehe Tabelle 5.

Die IR-Spektren wurden im Bereich von  $33\text{--}300\text{ cm}^{-1}$  mit einem Beckman IR-11 aufgenommen, die Azide von Al und Ga in kapillarer Schicht zwischen Lupolenfenstern, die Azide von In und Tl in Nujol. Von  $200$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  wurde in entsprechender Technik mit CsJ-Scheiben gearbeitet; Beckman IR-12. Für die Aufnahme der Ramanspektren stand ein Gerät der Firma Applied Physics (Cary 81) zur Verfügung.

DANK

Für die Bereitstellung von Institutsmitteln möchten wir Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU sehr herzlichen Dank sagen. Unser Dank gilt ebenso Herrn Dr. R. DÖTZER, Siemens A.G. Erlangen, für die Überlassung von Triäthylgallium und Triäthylindium. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Deutschen Chemischen Industrie danken wir für materielle Hilfe.

## LITERATUR

- 1 J. S. THAYER, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 157.
- 2 P. I. PAETZOLD, P. P. HABEREDER UND R. MÜLLBAUER, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 45.
- 3 J. MÜLLER UND K. DEHNICKE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 348 (1966) 267.
- 4 J. MÜLLER UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) P1.
- 5 N. WIBERG, W.-CH. JOO UND H. HENKE, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3 (1967) 267.
- 6 W. BECK, W. P. FEHLHAMMER, P. PÖLLMANN, E. SCHUIERER UND K. FELDL, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2335.
- 7 K. DEHNICKE, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 253; *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 6 (1967) 240.
- 8 K. DEHNICKE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 809.
- 9 E. G. HOFFMANN, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 64 (1960) 616.
- 10 J. WEIDLEIN UND V. KRIEG, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 9.
- 11 H. SCHMIDBAUR, H. F. KLEIN UND K. EIGLMEIER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 821.
- 12 K. DEHNICKE, *Angew. Chem.*, 79 (1967) im Druck.
- 13 J. CHOUTEAU, G. DAVIDOVICS, F. D. AMATO UND L. SAVIDAN, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 260 (1965) 2759.
- 14 J. R. HALL, L. A. WOODWARD UND E. A. V. EBSWORTH, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 1249.
- 15 H. SCHMIDBAUR, J. WEIDLEIN, H. F. KLEIN UND K. EIGLMEIER, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 16 D. SEYBOLD UND K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 1.
- 17 H. D. KAESZ UND F. G. A. STONE, *Spectrochim. Acta*, 15 (1959) 361.