

ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

79. JAHRGANG

NR. 6 · SEITE 253–284

21. MÄRZ 1967

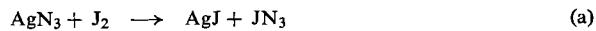
Reaktionen der Halogenazide

von K. DEHNICKE^(*)

Die Explosivität der Halogenazide hat bislang ihre präparative Anwendung und physikalische Messungen an ihnen weitgehend verhindert. Erst in letzter Zeit wurden Umsetzungen von ClN_3 und BrN_3 mit Metallhalogeniden, Metallcarbonylen und metallorganischen Verbindungen bekannt, die zu Metall-azidhalogeniden, -nitridhalogeniden, -carbonyl-azidhalogeniden und Alkylmetallaziden führten. Die Stabilitätsverhältnisse der Halogenazide werden diskutiert.

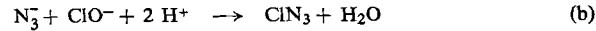
A. Darstellung der Halogenazide

Als erstes Halogenazid wurde Jodazid im Jahre 1900 durch Hantzsch und Schümann^[1] aus Silberazid und Jod in Äther bei 0 °C dargestellt:



Die Autoren konnten die explosive Substanz durch vorsichtiges Abdampfen des Äthers in kristalliner Form erhalten.

Kurz darauf gelang Raschig^[2] die Synthese des gasförmigen Chlorazids, indem er Lösungen von Natriumazid und Natriumhypochlorit mit Borsäure oder Essigsäure ansäuerte:



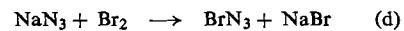
Die Bildung des Chlorazids kann man an der gelben Farbe erkennen, mit der es sich in Wasser löst. 1943 konnten Frierson, Kronrad und Browne^[3] ätherische Chlorazidlösungen nach Verfahren (a) durch Einleiten von Cl_2 in eine ätherische AgN_3 -Suspension erhalten. Für die präparative Anwendung der Halogenazide sind diese Verfahren wenig geeignet. Für die Synthese größere

Mengen Chlorazid hat sich eine 1965 beschriebene Methode als zweckmäßig erwiesen, bei der ein mit Stickstoff verdünnter Chlorstrom in eine auf 0 °C gekühlte wässrige Natriumazidlösung eingeleitet wird:



Das Chlor setzt sich unter diesen Bedingungen quantitativ in exothermer Reaktion (c) um; das entstehende Chlorazid kann nach Trocknung über P_4O_{10} direkt für Synthesen verwendet werden^[4].

Erst nahezu 20 Jahre nach Entdeckung des Chlorazids stellte Spencer^[5] Bromazid als bewegliche orangefarbene Flüssigkeit dar. Da es sehr hydrolyseempfindlich ist, bedient man sich zur Herstellung trockenen Natriumazids, über das man einen mit N_2 verdünnten Bromstrom leitet:



Als letztes der Halogenazide wurde Fluorazid 1942 durch Umsetzung von Fluor mit Stickstoffwasserstoffsäure als gelblich-grünes sehr unbeständiges Gas erhalten^[6, 7]:



Fluorazid wurde bisher nur durch qualitative Analyse, durch das Molekulargewicht, sowie mit Hilfe der Zersetzungreaktion (j) charakterisiert^[6]. FN_3 entsteht auch als Zwischen-

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Dehnicke
Laboratorium für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart
7 Stuttgart-N, Schellingstraße 26

[1] A. Hantzsch u. M. Schümann, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 522 (1900).

[2] F. Raschig, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 4194 (1908).

[3] W. F. Frierson, J. Kronrad u. A. W. Browne, J. Amer. chem. Soc. 65, 1696 (1943).

[4] K. Dehnicke, J. inorg. nuclear Chem. 27, 809 (1965).

[5] D. A. Spencer, J. chem. Soc. (London) 127, 216 (1925).

[6] J. F. Haller, Dissertation, Cornell University, 1942.

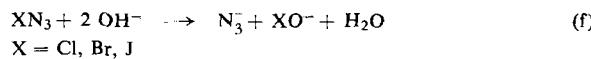
[7] S. H. Bauer, J. Amer. chem. Soc. 69, 3104 (1947).

[8] H. W. Roesky, O. Glemser u. D. Bormann, Chem. Ber. 99, 1589 (1966).

produkt bei der Synthese von N_2F_2 aus Fluor und festem, mit einer Spur Wasser befeuchtetem Natriumazid^[8], das man zur Vermeidung lokaler Erhitzung mit CaF_2 verdünnen kann^[9].

B. Chemische Eigenschaften der Halogenazide

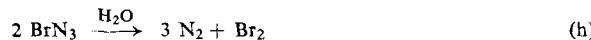
In wäßrigem Milieu, besonders bei Anwesenheit von OH^- -Ionen, hydrolysieren die Halogenazide:



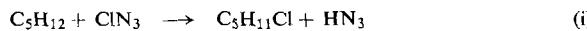
Aus dieser Reaktion war schon frühzeitig auf einen elektropositiven Charakter der Halogene X in diesen Verbindungen geschlossen worden^[1, 2]. Die Hypochlorit-Bildung nutzt man zur analytischen Bestimmung aus; Arsenit wird glatt zu Arsenat oxidiert^[10]:



In Wasser sind nur ClN_3 und JN_3 unzersetzt löslich^[1, 2], während BrN_3 in Wasser zu HN_3 und HOBr zerfällt; beim Erwärmen setzen sich die Folgeprodukte unter Redox-Reaktion weiter um:

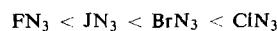


ClN_3 , BrN_3 und JN_3 lösen sich gut in Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Pentan. Während ClN_3 in diesen Lösungen bei 20 °C einige Tage haltbar ist^[2], müssen die nur Stunden haltbaren BrN_3 -Lösungen im Dunkeln aufbewahrt werden^[5]; JN_3 -Lösungen zersetzen sich bereits bei 0 °C langsam^[11]. Mitunter kommt es auch zur Reaktion mit dem Lösungsmittel, so mit ClN_3 in Pentan langsam nach Gleichung (i)^[12]:



Mit überschüssigem Ammoniak reagiert ClN_3 in der Gasphase in unübersichtlicher Weise, wobei N_2 , NH_4Cl und NH_4N_3 entstehen^[3]. Bringt man die Halogenazide ClN_3 , BrN_3 und JN_3 mit Na, Mg, Zn oder weißem Phosphor in Kontakt, so folgen heftige Explosionen. Bei Verdünnung mit Lösungsmitteln erweisen sich die Reaktionsprodukte als Gemische von Chlorid und Azid des betreffenden Elements^[1, 3, 5].

Alle Halogenazide sind außerordentlich brisant. Die Stabilität scheint in der Reihe



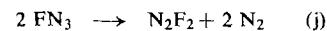
geringfügig zuzunehmen. Besonders leicht explodieren Halogenazide im festen Zustand; aber auch bei Reaktionen in der Gasphase ist größte Vorsicht geboten. Fluorazid explodiert „regelmäßig“ beim Verdampfen des Kondensats^[6]; die Ursachen sind weitgehend un-

[9] A. V. Pankratov, O. M. Ssokolov u. N. I. Ssawenkowa, Ž. neorg. Chim. 9, 1095 (1964); Chem. Abstr. 61, 10299 (1964).

[10] A. Gutmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1956 (1924).

geklärt. Sicher ist, daß Chlorazid und Bromazid auch bei Anwesenheit von Stickstoff bereits bei sehr geringen Druckschwankungen ($\Delta p = 0,05$ Torr) explodieren können^[11]. Bleibt man unter dieser Δp -Grenze, dann werden nach unseren Erfahrungen Explosionen völlig vermieden.

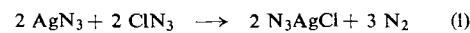
Der langsame Zerfall der Halogenazide ClN_3 , BrN_3 und JN_3 führt zu den Elementen, während aus Fluorazid Difluordiazzen entsteht^[6, 8, 9]:



Mit überschüssigem Fluor bildet FN_3 in der Gasphase langsam Stickstofftrifluorid^[6]:



Bemerkenswert ist eine Reaktion von in Diäthyläther gelöstem Chlorazid mit Silberazid bei -78 °C, wobei ein tiefblauer bis schwarzer Körper entsteht, in dem offensichtlich eine Ag^{II} -Verbindung vorliegt^[12]:



Silber(II)-azidchlorid ist auf Schlag sehr empfindlich; bei -30 °C beginnt der Zerfall in AgCl und N_2 ^[12].

C. Physikalische Eigenschaften der Halogenazide

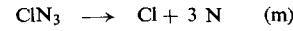
Wegen der Zersetzung und Explosivität der Halogenazide sind physikalische Daten nur sehr spärlich bekannt. Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Chlorazid ergab einen geringen Paramagnetismus von $\chi_{\text{Mol}} = 16,5 \cdot 10^{-6}$ ^[12a].

Tabelle 1. Schmelz- und Siedepunkte der Halogenazide.

	Fp (°C)	Kp (°C/Torr)	Lit.
FN_3	-154	-82/760 [*]	[6]
ClN_3	-100	15/760	[3]
BrN_3	-45	?	[5]
JN_3 (fest)		?	[11]

[*] Der Siedepunkt des FN_3 konnte nur als Kondensationspunkt bestimmt werden.

Durch Einwirkung elektrischer Entladungen lässt sich gasförmiges Chlorazid selbst bei niedrigen Drucken (< 0,1 Torr) zur Explosion bringen^[13a]; dabei wird Licht im Wellenlängenbereich von 5000 bis 5500 Å emittiert. Die Kinetik der Explosion lässt sich nach Gleichung (m) beschreiben^[13]:



[11] K. Dehnicke, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Stuttgart, 1965.

[12] W. J. Frierson u. A. W. Browne, J. Amer. chem. Soc. 65, 1698 (1943).

[12a] K. Krogmann, H. D. Hausen u. K. Dehnicke, unveröffentlicht.

[13] G. Pannetier, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 233, 168 (1951).

[13a] G. Pannetier u. M. Lecamp, Bull. Soc. chim. France 1954, 1068.

Milligan und Jacox studierten die in einer Argon-Matrix bei 4 °K fixierten Halogenazide FN_3 , ClN_3 und BrN_3 , die nach UV-Bestrahlung die Radikale NF , NCl und NBr lieferten. Die IR-Spektren dieser Radikale sowie der Halogenazide (deren Grundschwingungen mit den Zuordnungen in Tabelle 2 wiedergegeben sind) konnten registriert werden [14, 15]. Die Halogenazid-Moleküle gehören sämtlich zur Symmetrieklasse C_s mit am α -N-Atom gewinkeltem Moleköl [14].

Tabelle 2. IR-Spektren der Halogenazide in Ar-Matrix nach *Milligan* und *Jacox* [14].

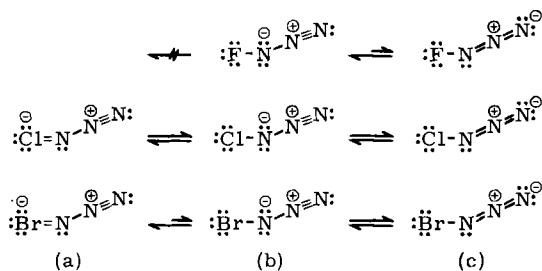
	ν (NX)	ν_{as} (N ₃)	ν_s (N ₃)	δ (N ₃)
FN ₃	869	2034	1086	503,654
ClN ₃	721(³⁷ Cl)724(³⁵ Cl)	2060,2072	1144	520
BrN ₃	687	2053,2070	1160	530

Beim Vergleich mit den N-Halogen-Valenzschwingungen anderer Moleküle stellt man fest, daß nur die N-F-Valenzschwingung des FN_3 eine als normal anzusprechende Frequenzlage^[16] besitzt, während die NCl-Valenzschwingung des ClN_3 mit 724 cm^{-1} eine extrem hohe Frequenzlage einnimmt^[16-18]. Obwohl für NBr-Valenzschwingungen kein Vergleichsmaterial vorliegt, scheint auch die NBr-Valenzschwingungszahl des BrN_3 nach ihrer Relation zu der des ClN_3 sehr hoch zu liegen. Dies muß man mit einer vom Fluorazid zum Bromazid zunehmenden Stärkung der N-Halogen-Bindung interpretieren, die aber nur durch Beteiligung von π -Elektronen der N_3 -Gruppe an freien d-Bahnen des Chlors und Broms zustandekommen kann. Da beim Fluor keine d-Bahnen vorhanden sind, tritt auch keine Verstärkung der F-N-Bindung ein, was sich in der Normallage der F-N-Valenzschwingung ausdrückt.

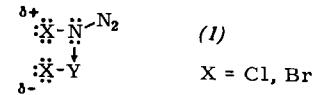
Anders werden die Verhältnisse, wenn man von den Halogenaziden zu den Halogenstickstoff-Radikalen XN übergeht. Jetzt kann auch beim FN infolge des Elektronenmangels am N-Atom Bindungsverstärkung auftreten. Dies sollte sich in einer erheblichen Frequenzerhöhung bemerkbar machen. Tatsächlich beobachtet man einen Anstieg der $N-F$ -Frequenz von 869 auf 1115 cm^{-1} ^[14]. Weit geringer ist der Frequenzanstieg beim Übergang vom CIN_3 zum CIN : nur 98 cm^{-1} , in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß bereits im CIN_3 eine wesentliche Verstärkung der $Cl-N$ -Bindung besteht. Die BrN -Frequenz erfährt beim Übergang vom BrN_3 zum BrN keine Änderung, offenbar weil die d-Bahnen des Broms sowie dessen leichte Polarisierbarkeit bereits im BrN_3 einen sehr hohen Bindungsgrad ermöglichen. Diese Erklärung steht in Einklang mit der Regel von *Goubeau*^[19], wonach Elementgruppierungen stets dann zu Mehrfachbindungen neigen, wenn sie bei Elektronenmangel und geringer Polarität der Bindung eine Summe der Elektronegativitäten $> 5,0$ aufweisen.

Eine konsequente Folgerung läßt erhebliche Zweifel aufkommen am „elektropositiven“ Charakter der Halogene in den Halogenaziden, die danach eher als der elektronegative Partner anzusprechen sind; die in Tabelle 3 gegebene Übersicht veranschaulicht die Verhältnisse.

Tabelle 3. Die wahrscheinlichen Resonanzverhältnisse
bei den Halogenaziden.



Man erkennt, daß Resonanzform (a) im Fluorazid nicht vorkommen kann, vom ClN_3 zum BrN_3 hin jedoch in zunehmendem Maß. Trotzdem reagieren die Halogenazide so, als ob in ihnen die Halogenatome elektropositiv wären, z.B. bei der Hydrolyse oder bei Substitutionsreaktionen. Die Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch muß man in der Kinetik des Primärschritts der Reaktionen der Halogenazide suchen. In allen untersuchten Fällen besteht dieser darin, daß ein Elektronenacceptor Y (Lewis-Säure) am α -N-Atom des Halogenazids angreift – bei der Hydrolyse ist dies ein Proton – wodurch das Reaktionsknäuel (1) entsteht.



Durch den Angriff des Acceptoratoms Y wird die Resonanzform (b) begünstigt (vgl. Tabelle 3). Dabei soll Y das durch Elektronenmangel ausgezeichnete Zentralatom einer Lewis-Säure sein, z.B. Antimon im $SbCl_5$. Besitzt Y noch einen elektronegativen Partner X (z.B. Cl^- in $TiCl_4$; $XY = TiCl_4$), so kann es anschließend zur X_2 -Bildung infolge Redox-Ausgleiches der beiden entgegengesetzten polarisierten Halogen-Spezies kommen^[4, 11]. Die Folge ist eine Substitution von Halogenid durch Azid. In Übereinstimmung mit diesen Vorstellungen unterbleiben Reaktionen von ClN_3 und BrN_3 mit Halogeniden, die keine ausgesprochenen Lewis-Säuren sind, wie $SiCl_4$ oder $POCl_3$ ^[11]. Da beim Bromazid Resonanzform (a) stärker begünstigt, Form (b) oder (c) aber für den Primärsschritt mit dem Acceptor maßgeblich ist, so sollten Reaktionen mit BrN_3 gehemmt sein, was der Beobachtung entspricht^[20]. Nach allem darf man folgern, daß in den Halogenaziden das Halogen nicht a priori elektropositiven Charakter hat, dieser wird vielmehr erst bei Reaktionen durch „Umpolung“ induziert. Man könnte die Halogenazide daher eher als „Azidiumhalogenide“ bezeichnen.

D. Präparativ genutzte Reaktionen mit Halogenaziden

1. Reaktionen mit Metallhalogeniden

Leitet man gasförmiges, mit Stickstoff verdünntes Chlorazid in Metallhalogenide wie $TiCl_4$, $VOCl_3$ oder $SnCl_4$ ein, so entstehen bei Zimmertemperatur in exothermer

[14] D. E. Milligan u. M. E. Jacox, J. chem. Physics 40, 2461 (1964).

[15] D. E. Milligan, J. chem. Physics 35, 372 (1961).

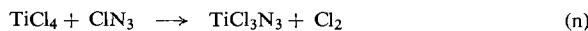
[16] H. Siebert: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Springer, Göttingen-Heidelberg-Berlin-New York, 1966.

[17] F. Moll, Naturwissenschaften 52, 559 (1965).

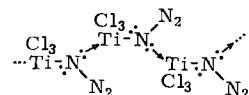
[18] J. Strähle u. K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 338, 287 (1965).

[19] J. Goubeau, *Angew. Chem.* 69, 77 (1957).

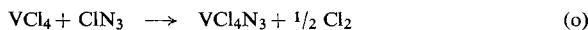
Reaktion nach Gleichung (n) (vgl. auch Abschn. C) Niederschläge, bei denen es sich um Metallmonoazidhalogenide handelt^[4]:



Auf diese Weise gelingen die Synthesen von SnCl_3N_3 , VOCl_2N_3 ^[4] und CrO_2ClN_3 ^[21]. Diese Metallazidchloride sind kristalline, meist explosive Festkörper, die sich in POCl_3 monomer lösen, während sie im festen Zustand zur Assoziation neigen^[4] und dadurch stabilisiert werden (vgl. auch Abschn. 5):

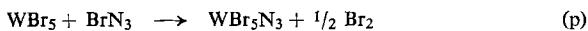


Teilweise sind Metallhalogenide mit dem Metall in höchster Wertigkeitsstufe unbekannt. Metallhalogenide niedrigerer Wertigkeitsstufen, z.B. VCl_4 oder MoCl_5 , lassen sich jedoch mit ClN_3 oxidieren^[18, 21]:

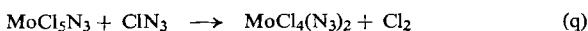


Metallhalogenide, die bei Zimmertemperatur fest sind und in CCl_4 nur geringe Löslichkeit haben, kann man in Aufschlämmung mit ClN_3 umsetzen. Auf diese Weise wurden MoCl_5 in MoCl_5N_3 , WCl_6 in WCl_5N_3 ^[21] und UCl_5 in UCl_5N_3 ^[22] übergeführt. Die Monoazidchloride des Molybdäns und Wolframs lösen sich mit tiefroter Farbe gut in CCl_4 , wahrscheinlich monomer. MoCl_5N_3 und WCl_5N_3 sind außerordentlich brisant; die hier infolge koordinativer Sättigung der Zentralatome Mo und W ausbleibende Assoziation zwischen dem α -N-Atom der Azidgruppe und einem Nachbar-Metallatom beeinträchtigt die Stabilität erheblich^[21].

Im Prinzip lassen sich die Reaktionen des Chlorazids mit Metallchloriden auch auf Bromazid und Metallbromide übertragen; ein Beispiel gibt Gleichung (p).



WBr_5N_3 ^[22] hat ähnliche Eigenschaften wie WCl_5N_3 . Gelegentlich kann man mit Hilfe von Chlorazid auch eine zweite Azidgruppe einführen. So reagiert das in CCl_4 leicht lösliche MoCl_5N_3 zu diamagnetischem, in glänzend schwarzen Kristallen anfallendem hochexplosivem $\text{MoCl}_4(\text{N}_3)_2$ ^[21]:



In den bisher behandelten Metallazidhalogeniden ist die Azidgruppe weitgehend homöopolar an das Metall gebunden. Kennzeichen dafür sind die für homöopolar gebundene Azidgruppen charakteristischen IR-Eigenschwingungen der N_3 -Gruppe sowie Metall-Stickstoff-Valenzschwingungen, die im Fall von Azid-

[21] K. Dehnicke u. J. Strähle, Z. anorg. allg. Chem. 339, 171 (1965).

[22] K. Dehnicke, G. Lange, J. Müller, D. Seybold u. J. Strähle, Angew. Chem. 78, 339 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 322 (1966).

Ionen nicht auftreten können. Die Metall-Azid-Bindung ist in allen Fällen am α -N-Atom gewinkelt^[4, 18, 21, 22]:

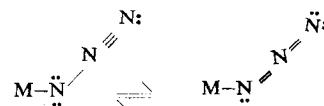
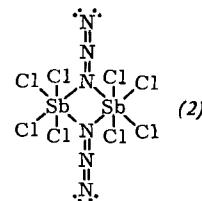


Tabelle 4. IR-Eigenschwingungen von Azidgruppen in einigen Metallazidchloriden.

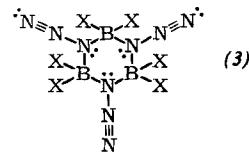
	$\nu_{\text{as}} (\text{N}_3)$	$\nu_s (\text{N}_3)$	$\delta (\text{N}_3)$	$\nu (\text{M}-\text{N})$	Lit.
TiCl_3N_3	2135	1230	659	565	[4]
VOCl_2N_3	2130, 2095	1249	698	560	[4]
CrO_2ClN_3	2145	1223	637	495	[21]
VCl_4N_3	2105	1190	703	556	[18]
$\text{MoCl}_4(\text{N}_3)_2$	2120, 2050	1260, 1230, 1215	683, 614	552	[21]
SnCl_3N_3	2158, 2137	1238, 1227	696	556	[4]

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Metallazidhalogeniden, die höchstens im kristallinen Zustand assoziieren, führt die Umsetzung von Chlorazid mit SbCl_5 – analog Reaktion (n) – zu auch in unpolaren Lösungsmitteln löslichem dimerem Antimonazidtetrachlorid^[23, 25]. $[\text{SbCl}_4\text{N}_3]_2$ bildet in Übereinstimmung mit einem Vorschlag von Wiberg und Schmid^[24] einen Sb–N-Vierring (2) mit Hilfe der α -N-Atome der Azidgruppen. Nach dem Schwingungsspektrum (IR und Raman) ist dieser Vierring (2) sowohl in fester Phase wie im gelösten Zustand planar (Symmetrie D_{2h})^[25].



Mit Pyridin lässt sich der Ring zum Addukt $[\text{SbCl}_4\text{N}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$ spalten, in dem das Stickstoffatom N_a der Azidgruppe und das des Pyridins die trans-Positionen des oktaedrisch umgebenen Antimons besetzen^[25].

Bemerkenswert sind die Reaktionsprodukte von BCl_3 oder BBr_3 mit Chlorazid bzw. Bromazid. Es bilden sich die in CCl_4 und Benzol trimer löslichen Boraziddihalogenide $[\text{BX}_2\text{N}_3]_3$ ^[26]; die Chlorverbindung wurde auch auf anderem Wege dargestellt^[27]. Nach den Schwingungsspektren liegen in diesen Verbindungen B–N-Sechsringe (3) vor, deren besondere Kennzeichen Pla-



[23] K. Dehnicke u. U. Müller, Angew. Chem. 76, 385 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 448 (1964).

[24] N. Wiberg u. K. H. Schmid, Angew. Chem. 76, 380 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 444 (1964).

[25] U. Müller u. K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

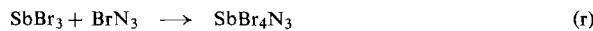
[25a] M. Becke-Goehring u. W. Lehr, Z. anorg. allg. Chem. 327, 136 (1964).

[26] P. J. Paetzold, M. Gayoso u. K. Dehnicke, Chem. Ber. 98, 1173 (1965).

[27] P. J. Paetzold, Z. anorg. allg. Chem. 326, 47 (1963).

narität (Symmetrie D_{3h}) und Diazenium-Struktur sind^[26].

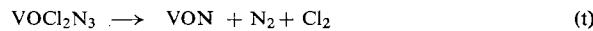
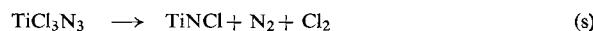
Schließlich sei erwähnt, daß ClN_3 und BrN_3 auch Additionsreaktionen eingehen: So entsteht aus PCl_3 und ClN_3 das sehr instabile PCl_4N_3 , welches bei Raumtemperatur mit weiterem PCl_3 zu dem bereits bekannten^[25a] $[Cl_3P=N-PCl_3]^\oplus Cl^\ominus$ weiterreagiert^[20]. Aus $SbBr_3$ und BrN_3 kann in CCl_4 Antimonazidtetrabromid erhalten werden^[20]:



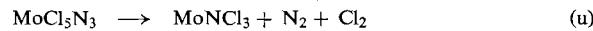
2. Reaktionen der Metallazidhalogenide

Unter Lösungsmitteleinfluß zersetzen sich einige Metallazidhalogenide in definierter, schonender Weise, so daß sie für die Synthese von Nitrid-Verbindungen Interesse finden. Bisher lassen sich mehrere Zersetzungarten unterscheiden:

1. Im einen Fall werden Stickstoff und Chlor simultan abgespalten; so bei:

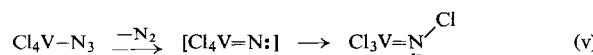


Die polymeren Nitrid-Verbindungen $(TiNCl)_x$ und $(VON)_x$ entstehen beim Erwärmen der CCl_4 -Lösungen der Azidchloride in hoher Reinheit und quantitativer Ausbeute^[4]. Zersetzt man unter den gleichen schonenden Bedingungen $MoCl_5N_3$ oder WCl_5N_3 in CCl_4 , so entstehen ebenfalls quantitativ Niederschläge der Zusammensetzung $MoNCl_3$ bzw. $WNCl_3$:



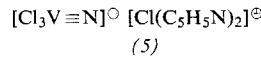
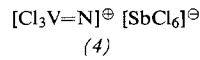
In diesen Verbindungen sind nach den IR-Spektren die Metalle im Gitter verzerrt tetraedrisch koordiniert (site-Symmetrie C_s bzw. C_i), wobei $Mo\equiv N^-$ bzw. $W\equiv N^-$ Dreifachbindungen beobachtet werden^[21]. Die massenspektrometrische Untersuchung zeigt, daß $MoNCl_3$ – im Einklang mit diesen Befunden – als Monomeres verdampft^[28]. Mit Pyridin bilden $MoNCl_3$ und $WNCl_3$ Addukte im Molverhältnis 1:3^[21].

2. In einem anderen Fall definiert verlaufender Zersetzung von Metallazidhalogeniden wird nur Stickstoff abgespalten, wobei sich das primär entstehende Radikal durch Cl-Wanderung vom Metall zum Stickstoff stabilisiert. Auf diese Weise gelang es, aus $[BCl_2N_3]_3$ Hexachlorborazol darzustellen^[27]. Ein weiteres Beispiel ist die bereits bei Zimmertemperatur ablaufende Zersetzung des VCl_4N_3 , die zu N -Chlor-vanadiumimid-trichlorid führt:



Dieser Reaktionstyp (v) erinnert an den Curtiuschen Säureabbau. Für das als Zwischenprodukt auftretende Radikal konnte IR-spektroskopisch eine $V=N$ -Doppelbindung wahrscheinlich gemacht werden^[18]. $VNCl_4$ sublimiert leicht, ist in Benzol monomer löslich und be-

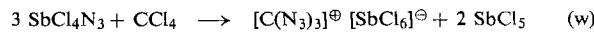
sitzt nach dem IR-Spektrum die Molekülsymmetrie C_s mit gewinkelten $V=N-Cl$ -Gruppierung^[18]. $VNCl_4$ bildet Addukte sowohl mit Lewis-Säuren als auch mit Lewis-Basen, und zwar über das am Stickstoff gebundene Cl-Atom. So entsteht mit $SbCl_5$ ein 1:1-Addukt (4), mit Pyridin ein 1:2-Addukt (5).



Beide Verbindungen können aus folgenden Gründen als ionogen aufgefaßt werden^[18]:

Die Addukte (4) und (5) sind wohlkristallisierte, in unpolaren Lösungsmitteln unlösliche Stoffe, die keinen definierten Schmelzpunkt haben. In den IR-Spektren fehlen die charakteristischen N-Cl-Schwingungen des $VNCl_4$. Demgegenüber beobachtet man bei (4) neben den Eigenschwingungen des Kations die beiden IR-aktiven Schwingungen (Klasse F_{1u}) des $SbCl_6^-$ -Oktaeders. Bei (5) stimmt das IR-Spektrum des Anions $VNCl_3^-$ vernünftig mit dem des isoelektronischen $VOCl_3$ überein^[18].

3. Schließlich kann das Metallazidhalogenid auch mit dem Lösungsmittel reagieren. Aufgrund des hohen Energiegehalts des Azids sind solche Reaktionen bereits unter milden Bedingungen ausführbar. Beispielsweise reagiert Antimonazidtetrachlorid mit siedendem CCl_4 unter Bildung des Triazidocarbonium-hexachloroantimonats^[28a]:



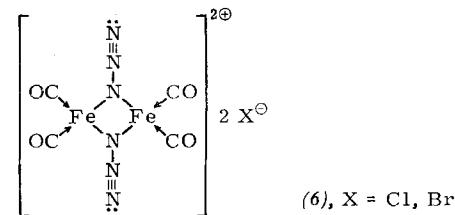
Nach seinem IR-Spektrum besteht das Triazidocarbonium-Kation aus einem planaren CN_3 -Gerüst mit aus der Ebene herausgewinkelten Azidogruppen (Symmetrie C_{3v}). Die CN-Schwingungsfrequenzen stimmen vernünftig mit denen des Guanidinium-Ions überein^[28a].

3. Reaktionen der Halogenazide mit Metallcarbonylen

Mit den Metallcarbonylen $Fe(CO)_5$, $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ reagieren Chlorazid oder Bromazid unter Bildung der definierten Metallcarbonyl-azidhalogenide $M(CO)_2N_3Cl$ ^[29]:



Nach den IR-Spektren und dem magnetischen Verhalten liegen bei den Eisenverbindungen $Fe(CO)_2N_3X$ weitgehend planare $Fe-N$ -Vierringe (6) vor, wobei das Halogenid ionogen gebunden ist (Pseudosymmetrie D_{2h})^[29]:



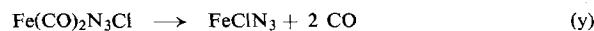
(6), $X = Cl, Br$

[28] H. Schäfer u. K. Rinke, persönliche Mitteilung 1966; hierfür sei herzlich gedankt.

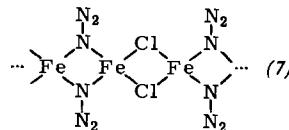
[28a] U. Müller u. K. Dehnicke, Angew. Chem. 78, 825 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 841 (1966).

[29] G. Lange u. K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 344, 167 (1966).

Diese Verbindungen weisen den Paramagnetismus des ungestörten Fe^{II} -Ions auf ($\mu = 5,29 \text{ B.M.}$) und befolgen das Curie-Gesetz ($\theta = 0^\circ\text{C}$); sie sind die ersten Vertreter paramagnetischer Eisencarbonyl-Derivate^[29]. Bei den $\text{Fe}-\text{C}$ -Bindungen scheint es sich um reine σ -Bindungen ohne Rückbindung zu handeln. Durch thermischen Abbau im Vakuum bei 80°C entstehen die CO-freien, ebenfalls paramagnetischen Azidhalogenide des Fe^{II} , FeClN_3 und FeBrN_3 :

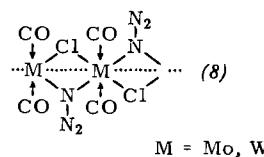


Nach den IR-Spektren sind die Eisen(II)-azidhalogenide polymer (7), wobei die Azidgruppen ihre Brückenfunktionen behalten^[29]:



Der genetische Zusammenhang mit den Metallcarbonylaziden ist offenkundig. Sowohl die Metallcarbonyl-azidhalogenide als auch die CO-freien Azidhalogenide des Fe^{II} sind nicht explosiv, was auf die Beanspruchung des freien Elektronenpaares am α -N-Atom zurückgeführt wird.

Demgegenüber sind die Metallcarbonyl-azidhalogenide des Mo und W polymer (8), wobei sowohl Cl als auch N_3 Brückenfunktionen übernehmen^[29].

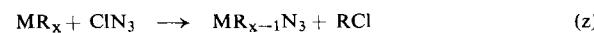


$\text{M} = \text{Mo, W}$

Dadurch kommt es zu intensiven Metall-Metall-Wechselwirkungen, was sich im magnetischen Verhalten äußert: $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{ClN}_3]_\infty$: $\mu = 0,81 \text{ B.M.}$, $\theta = -20^\circ\text{C}$; $[\text{W}(\text{CO})_2\text{ClN}_3]_\infty$: $\chi_{\text{Mol}} = -74,9 \cdot 10^{-6}$. Das Kohlenmonoxid lässt sich ohne Explosionsgefahr aus diesen Verbindungen nicht quantitativ entfernen^[29].

4. Reaktionen der Halogenazide mit metallorganischen Verbindungen

Chlorazid lässt sich mit metallorganischen Verbindungen gemäß Gleichung (z) umsetzen. Diese Reaktionen kann man mit Lösungsmitteln (z.B. Benzol, Pentan, CCl_4) wie auch ohne Lösungsmittel ausführen. Dabei bilden sich in ausgezeichneten Ausbeuten Metallmonoazid-Derivate^[30]:

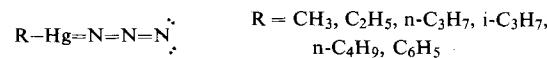


Auf diese Weise erhält man z.B. aus Dimethylcadmium das hygroskopische, bis 300°C stabile kristalline weiße Methylcadmiumazid, $[\text{H}_3\text{C}-\text{Cd}]^\oplus \text{N}_3^\ominus$, das nach dem

[30] K. Dehnicke, J. Strähle, D. Seybold u. J. Müller, J. organometallic Chem. 6, 298 (1966).

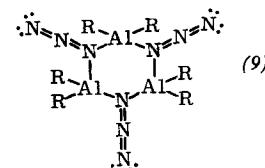
IR-Spektrum ionogen aufzufassen ist (Symmetrie des Kations C_{3v})^[30].

Demgegenüber stellen die nach Reaktion (z) zugänglichen Alkyl- und Arylquecksilberazide weiße, leicht sublimierbare, nicht hygroskopische, in Benzol lösliche (monomere) Kristalle dar, in denen nach den Schwingungsspektren (IR und Raman) gestreckte $\text{C}-\text{HgNNN}$ -Gruppierungen vorliegen^[30, 31].

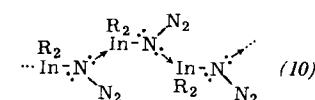


Mit sorgfältig gereinigtem Chlorazid lassen sich auch Äthylzinkazid und Phenylzinkazid gemäß Gleichung (z) darstellen. Es handelt sich um weiße, hygroskopische, explosive Kristalle, die bezüglich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zwischen die entsprechenden Verbindungen des Cadmiums und Quecksilbers einzureihen sind^[31a].

Auch Aluminiumtrialkyle lassen sich mit Chlorazid leicht zu Dialkylaluminiumaziden umsetzen^[30, 32]. Die Äthylverbindung ($\text{Fp} = -130^\circ\text{C}$) löst sich in Benzol trimer, ist im Vakuum bei 63°C unzersetzt destillierbar und explodiert weder durch Schlag noch bei thermischer Behandlung. Nach dem Schwingungsspektrum



sind die Aluminiumatome mit den N_3 -Atomen zu einem planaren $\text{Al}-\text{N}$ -Sechsring (9) (Symmetrie D_{3h}) verknüpft^[30, 32]. Aus dem thermischen sowie spektroskopischen Verhalten kann auf die hier wiedergegebene Elektronenverteilung der N_3 -Gruppen geschlossen werden. Das aus $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und Chlorazid zugängliche, ebenfalls trimere und eine farblose destillierbare Flüssigkeit bildende Diäthylgalliumazid $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{GaN}_3]_3$ besitzt dieselbe Struktur mit einem $\text{Ga}-\text{N}$ -Sechsring^[32a]. Im Gegensatz zu Diäthylaluminiumazid wird die Galliumverbindung von Wasser nicht benetzt^[32a].



Demgegenüber bildet das aus Triäthylindium und Chlorazid dargestellte Diäthylindiumazid in Benzol unlösliche Kristalle, wobei das N_3 -Atom der Azidgruppe zur Polymerisation Anlaß gibt^[32b], gemäß Formel (10).

[31] D. Seybold, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, in Vorbereitung.

[31a] H. Müller u. K. Dehnicke, J. organometallic Chem., im Druck.

[32] J. Müller u. K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 348, 261 (1966).

[32a] J. Müller u. K. Dehnicke, J. organometallic Chem. 7, P1 (1967).

[32b] K. Dehnicke u. J. Müller, unveröffentlicht.

5. Die Stabilitätsverhältnisse der Azide

Die Kenntnis der Thermodynamik von Aziden ist bis heute verhältnismäßig gering; eine Zusammenfassung gibt Gray^[33]. In gleicher Weise interessieren den Chemiker jedoch kinetische Aspekte, weil z.B. eine genügend große Aktivierungsenergie für den Azid-Zerfall die Voraussetzung zur Handhabung eines Azids ist. Im Fall der Diorganylborazole hängt die Zersetzungskinetik von der Sperrigkeit und den induktiven Effekten der organischen Gruppen ab^[33a].

Aus dem Vorangegangenen ergab sich, daß die bisher geläufige Einteilung in stabile „Azid-Ionen“ und „instabile homöopolare Azide“ erweitert werden muß. Es zeigt sich nämlich, daß auch für homöopolar gebundene Azidgruppen Stabilisierungsmöglichkeiten bestehen. Nach den bisherigen Erfahrungen ist das immer dann der Fall, wenn das N_α -Atom der N_3 -Gruppe eine zusätzliche Bindung betätigt. Dabei kann man zwei Typen unterscheiden.

1. Einmal kann die Betätigung einer zusätzlichen Bindung des N_α -Atoms zu einer Mehrfachbindung im Sinne einer $d\pi-p\pi$ -Wechselwirkung zwischen Metall und N_3 -Gruppe führen. Das setzt ein genügend großes d-Bahnen-Angebot des Metalls voraus und führt zu einer Valenzwinkelauflaufweitung am N_α -Atom. Solche stabilen Verhältnisse beobachtet man bei den monomeren, gestreckte Baugruppen aufweisenden Alkylquecksilberaziden $R-Hg=N=N=N^+$ ^[30]. Der Elektronenbedarf des Quecksilbers scheint damit gedeckt zu sein. Eine zweite Azidgruppe vermag nicht weiter zu stabilisieren; $Hg(N_3)_2$ ist explosiv.

Hierher gehören auch die sehr stabilen Alkyl- und Arylazide von Elementen der 4. Hauptgruppe^[34, 35], obwohl Berechnungen der Kraftkonstanten der Si-N-Bindung im Trimethylsilylazid dagegen zu sprechen scheinen^[36].

Wird der Elektronenbedarf des Zentralatoms von anderen Ligandatomen gedeckt, so unterbleibt die Stabilisierung der N_3 -Gruppe; derartige Azidderivate sind explosiv. Solche Verhältnisse findet man bei Metallazidhalogeniden wie $MoCl_5N_3$, $MoCl_4(N_3)_2$, WCl_5N_3 ^[21], WBr_5N_3 ^[22], bei denen offenbar die Halogenatome den Elektronenbedarf des Metalls decken. Im Prinzip läßt sich mit dieser Vorstellung auch die Zunahme der Stabilität der Halogenazide vom FN_3 zum BrN_3 verstehen (vgl. Abschnitt C). FN_3 ist das instabilste, weil keine Bindungsverstärkung der F-N-Bindung möglich ist und daher das N_α -Atom seinen Elektronenüberschuss nicht vermindern kann. Auch HN_3 und CH_3N_3 sind des-

halb so explosiv, weil keine Elektronen in die H-N- bzw. C-N-Bindung verschoben werden können.

2. Eine andere Möglichkeit zur Stabilisierung homöopolar gebundener N_3 -Gruppen beobachtet man bei Azidderivativen, die über das N_α -Atom assoziieren. Dies findet man immer dann, wenn das Zentralatom

Tabelle 5. Einige stabilisierte Azide.

Typ (1)	Typ (2)
$H_2N_3^+$	[37]
$CH_3N_3 \cdot SbCl_5$	[38]
$[SbCl_4N_3]_2$	[23–25]
$[MR_2N_3]_3$ ($M = Al, Ga$)	[30, 32, 32a]
$[Fe(CO)_2N_3]_2^+$	[29]
R_3MN_3 ($R = Alkyl, Aryl$; $M = Si, Ge, Sn, Pb$)	[34, 35]
$R-HgN_3$	[30, 31]

koordinativ ungesättigt ist, so daß zwischen diesem als Lewis-Säure und dem N_α -Atom als Lewis-Base eine zusätzliche Bindung betätigt wird. Die Folge ist das Entstehen von Vier- oder Sechsringen oder von Polymeren. Beispiele hierfür sind das dimere Antimonazid-tetrachlorid (2), das trimere Diäthylaluminiumazid (9) und das polymere Diäthylindiumazid (10). Ein Sonderfall dieser Stabilisierungsweise ist die Protonierung der Stickstoffwasserstoffsäure $H_2N_3^+$ (als Hexachloroantimonat)^[37]. In erster Linie beruht diese Stabilisierung wohl auf der Schaffung von Resonanzmöglichkeiten für die N_3 -Gruppe:



Bei Ringbildungen darf man – soweit die Ringe spannungsfrei sind – eine zusätzliche Stabilisierung infolge des Entropieeffektes erwarten.

Schließlich kennt man zahlreiche Azido-Metall-Komplexe, z.B. $[Pt(N_3)_6]^{2-}$, bei denen eine zusätzliche Stabilisierung durch großvolumige Kationen, z.B. $[As(C_6H_5)_4]^+$, hervorgerufen wird^[39].

Mein Dank gilt meinen Mitarbeitern, ohne deren Phantasie und Furchtlosigkeit diese Arbeiten nicht möglich gewesen wären. Es sind dies in erster Linie Fräulein Dipl.-Chem. Gertrud Lange, Herr Dr. J. Strähle, Herr Dr. Ulrich Müller, sowie die Herren Dipl.-Chem. Joachim Müller, Herbert Müller und D. Seybold. – Herrn Prof. Dr. J. Goubeau möchte ich für sein Vertrauen und seine fördernde Hilfe danken. – Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie weiß ich Dank für materielle Unterstützung.

Eingegangen am 25. Mai 1966 [A 566]

[37] A. Schmidt, Chem. Ber. 99, 2976 (1966).

[38] J. Goubeau, E. Allenstein u. A. Schmidt, Chem. Ber. 97, 884 (1964).

[39] W. Beck, E. Schuierer u. K. Feldl, Angew. Chem. 77, 458 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 439 (1965); Angew. Chem. 78, 267 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 249 (1966); Z. Naturforsch. 21b, 811 (1966); Chem. Ber., im Druck.

[33] P. Gray, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 17, 441 (1963).

[33a] P. I. Paetzold u. P. P. Habereder, J. organometallic Chem. 7, 61 (1967).

[34] J. S. Thayer u. R. West, Inorg. Chem. 3, 406, 889 (1964).

[35] N. Wiberg u. B. Neruda, Chem. Ber. 99, 740 (1966).

[36] H. Bürger, Mh. Chem. 96, 1710 (1965).