

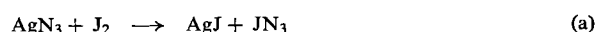
## Reaktionen der Halogenazide

VON K. DEHNICKE<sup>[\*]</sup>

*Die Explosivität der Halogenazide hat bislang ihre präparative Anwendung und physikalische Messungen an ihnen weitgehend verhindert. Erst in letzter Zeit wurden Umsetzungen von  $\text{ClN}_3$  und  $\text{BrN}_3$  mit Metallhalogeniden, Metallcarbonylen und metallorganischen Verbindungen bekannt, die zu Metall-azidhalogeniden, -nitridhalogeniden, -carbonyl-azidhalogeniden und Alkylmetallaziden führten. Die Stabilitätsverhältnisse der Halogenazide werden diskutiert.*

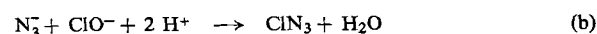
### A. Darstellung der Halogenazide

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



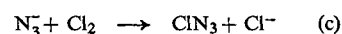
Die Autoren konnten die explosive Substanz durch vorsichtiges Abdampfen des Äthers in kristalliner Form erhalten.

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



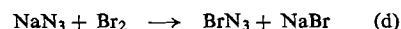
Die Bildung des Chlorazids kann man an der gelben Farbe erkennen, mit der es sich in Wasser löst. 1943 konnten *Frierson*, *Kronrad* und *Browne*<sup>[3]</sup> ätherische Chlorazidlösungen nach Verfahren (a) durch Einleiten von  $\text{Cl}_2$  in eine ätherische  $\text{AgN}_3$ -Suspension erhalten. Für die präparative Anwendung der Halogenazide sind diese Verfahren wenig geeignet. Für die Synthese größe-

rer 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:

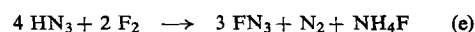


Das Chlor setzt sich unter diesen Bedingungen quantitativ in exothermer Reaktion (c) um; das entstehende Chlorazid kann nach Trocknung über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  direkt für Synthesen verwendet werden<sup>[4]</sup>.

Erst nahezu 20 Jahre nach Entdeckung des Chlorazids stellte *Spencer*<sup>[5]</sup> Bromazid als bewegliche orangefarbene Flüssigkeit dar. Da es sehr hydrolyseempfindlich ist, bedient man sich zur Herstellung trockenen Natriumazids, über das man einen mit  $\text{N}_2$  verdünnten Bromstrom leitet:



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



Fluorazid wurde bisher nur durch qualitative Analyse, durch das Molekulargewicht, sowie mit Hilfe der Zersetzungsreaktion (j) charakterisiert<sup>[6]</sup>.  $\text{FN}_3$  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.

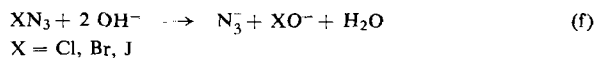
[7] S. H. Bauer, J. Amer. chem. Soc. 69, 3104 (1947).

[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<sup>[8]</sup>, das man zur Vermeidung lokaler Erhitzung mit  $CaF_2$  verdünnen kann<sup>[9]</sup>.

## B. Chemische Eigenschaften der Halogenazide

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



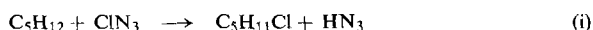
Aus dieser Reaktion war schon frühzeitig auf einen elektropositiven Charakter der Halogene  $X$  in diesen Verbindungen geschlossen worden<sup>[1,2]</sup>. Die Hypochlorit-Bildung nutzt man zur analytischen Bestimmung aus; Arsenit wird glatt zu Arsenat oxidiert<sup>[10]</sup>:



In Wasser sind nur  $ClN_3$  und  $JN_3$  unersetzt löslich<sup>[1,2]</sup>, 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<sup>[2]</sup>, müssen die nur Stunden haltbaren  $BrN_3$ -Lösungen im Dunkeln aufbewahrt werden<sup>[5]</sup>;  $JN_3$ -Lösungen zersetzen sich bereits bei 0 °C langsam<sup>[1]</sup>. Mitunter kommt es auch zur Reaktion mit dem Lösungsmittel, so mit  $ClN_3$  in Pentan langsam nach Gleichung (i)<sup>[3]</sup>:



Mit überschüssigem Ammoniak reagiert  $ClN_3$  in der Gasphase in unübersichtlicher Weise, wobei  $N_2$ ,  $NH_4Cl$  und  $NH_4N_3$  entstehen<sup>[3]</sup>. 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<sup>[1,3,5]</sup>.

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



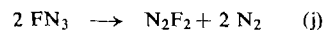
geringfügig zuzunehmen. Besonders leicht explodieren Halogenazide im festen Zustand; aber auch bei Reaktionen in der Gasphase ist größte Vorsicht geboten. Fluorazid explodiert „regelmäßig“ beim Verdampfen des Kondensats<sup>[6]</sup>; die Ursachen sind weitgehend un-

[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<sup>[11]</sup>. Bleibt man unter dieser  $\Delta p$ -Grenze, dann werden nach unseren Erfahrungen Explosionen völlig vermieden.

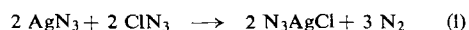
Der langsame Zerfall der Halogenazide  $ClN_3$ ,  $BrN_3$  und  $JN_3$  führt zu den Elementen, während aus Fluorazid Difluordiaz entsteht<sup>[6,8,9]</sup>:



Mit überschüssigem Fluor bildet  $FN_3$  in der Gasphase langsam Stickstofftrifluorid<sup>[6]</sup>:



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<sup>[12]</sup>:



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

## C. Physikalische Eigenschaften der Halogenazide

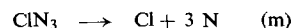
Wegen der Zersetzlichkeit und Explosivität der Halogenazide sind physikalische Daten nur sehr spärlich bekannt. Die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Chlorazid ergab einen geringen Paramagnetismus von  $\chi_{Mol} = 16,5 \cdot 10^{-6}$ <sup>[12a]</sup>.

Tabelle I. 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)	?	[1]

[\*] 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<sup>[13a]</sup>; dabei wird Licht im Wellenlängenbereich von 5000 bis 5500 Å emittiert. Die Kinetik der Explosion läßt sich nach Gleichung (m) beschreiben<sup>[13]</sup>:



[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. hebdom. 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  $\text{FN}_3$ ,  $\text{ClN}_3$  und  $\text{BrN}_3$ , die nach UV-Bestrahlung die Radikale  $\text{NF}$ ,  $\text{NCl}$  und  $\text{NBr}$  lieferten. Die IR-Spektren dieser Radikale sowie der Halogenazide (deren Grundschrwingungen mit den Zuordnungen in Tabelle 2 wiedergegeben sind) konnten registriert werden [14, 15]. Die Halogenazid-Molekeln gehören sämtlich zur Symmetrieklasse  $C_s$  mit am  $\alpha$ -N-Atom gewinkelter Molekel [14].

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

	$\nu(\text{NX})$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	$\delta(\text{N}_3)$
$\text{FN}_3$	869	2034	1086	503,654
$\text{ClN}_3$	721( $^{37}\text{Cl}$ )/724( $^{35}\text{Cl}$ )	2060,2072	1144	520
$\text{BrN}_3$	687	2053,2070	1160	530

Beim Vergleich mit den N-Halogen-Valenzschwingungen anderer Moleküle stellt man fest, daß nur die N–F-Valenzschwingung des  $\text{FN}_3$  eine als normal anzusprechende Frequenzlage [16] besitzt, während die NCl-Valenzschwingung des  $\text{ClN}_3$  mit  $724\text{ cm}^{-1}$  eine extrem hohe Frequenzlage einnimmt [16–18]. Obwohl für NBr-Valenzschwingungen kein Vergleichsmaterial vorliegt, scheint auch die NBr-Valenzschwingungszahl des  $\text{BrN}_3$  nach ihrer Relation zu der des  $\text{ClN}_3$  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  $\pi$ -Elektronen der  $\text{N}_3$ -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  $\text{XN}$  übergeht. Jetzt kann auch beim  $\text{FN}$  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  $1115\text{ cm}^{-1}$  [14]. Weit geringer ist der Frequenzanstieg beim Übergang vom  $\text{ClN}_3$  zum  $\text{ClN}$ : nur  $98\text{ cm}^{-1}$ , in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß bereits im  $\text{ClN}_3$  eine wesentliche Verstärkung der Cl–N-Bindung besteht. Die BrN-Frequenz erfährt beim Übergang vom  $\text{BrN}_3$  zum  $\text{BrN}$  keine Änderung, offenbar weil die d-Bahnen des Broms sowie dessen leichte Polarisierbarkeit bereits im  $\text{BrN}_3$  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.

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

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

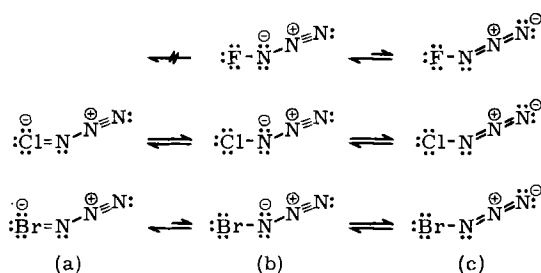
[16] H. Siebert: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Springer, Göttingen-Heidelberg-Berlin-New York, 1966.

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

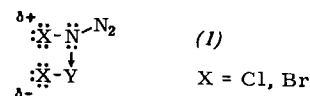
[18] J. Strähle u. K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 338, 287 (1965).

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

Tabelle 3. Die wahrscheinlichen Resonanzverhältnisse bei den Halogenaziden.



Man erkennt, daß Resonanzform (a) im Fluorazid nicht vorkommen kann, vom  $\text{ClN}_3$  zum  $\text{BrN}_3$  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  $\alpha$ -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  $\text{SbCl}_5$ . Besitzt Y noch einen elektronegativen Partner X (z.B.  $\text{Cl}^-$  in  $\text{TiCl}_4$ ;  $\text{XY} = \text{TiCl}_4$ ), so kann es anschließend zur  $\text{X}_2$ -Bildung infolge Redox-Ausgleiches der beiden entgegengesetzt polarisierten Halogen-Spezies kommen [4, 11]. Die Folge ist eine Substitution von Halogenid durch Azid. In Übereinstimmung mit diesen Vorstellungen unterbleiben Reaktionen von  $\text{ClN}_3$  und  $\text{BrN}_3$  mit Halogeniden, die keine ausgesprochenen Lewis-Säuren sind, wie  $\text{SiCl}_4$  oder  $\text{POCl}_3$  [11]. Da beim Bromazid Resonanzform (a) stärker begünstigt, Form (b) oder (c) aber für den Primärschritt mit dem Acceptor maßgeblich ist, so sollten Reaktionen mit  $\text{BrN}_3$  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.

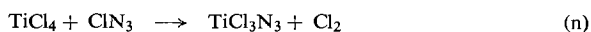
## D. Präparativ genutzte Reaktionen mit Halogenaziden

### 1. Reaktionen mit Metallhalogeniden

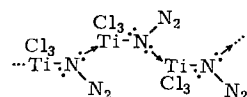
Leitet man gasförmiges, mit Stickstoff verdünntes Chlorazid in Metallhalogenide wie  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$  oder  $\text{SnCl}_4$  ein, so entstehen bei Zimmertemperatur in exothermer

[20] K. Dehnicke u. U. Müller, unveröffentlicht.

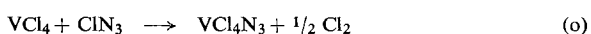
Reaktion nach Gleichung (n) (vgl. auch Abschn. C) Niederschläge, bei denen es sich um Metallmonoazidhalogenide handelt [4]:



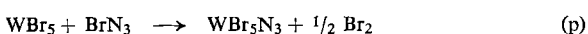
Auf diese Weise gelingen die Synthesen von  $\text{SnCl}_3\text{N}_3$ ,  $\text{VOCl}_2\text{N}_3$  [4] und  $\text{CrO}_2\text{ClN}_3$  [21]. Diese Metallazidchloride sind kristalline, meist explosive Festkörper, die sich in  $\text{POCl}_3$  monomer lösen, während sie im festen Zustand zur Assoziation neigen [4] und dadurch stabilisiert werden (vgl. auch Abschn. 5):



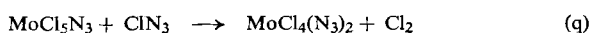
Teilweise sind Metallhalogenide mit dem Metall in höchster Wertigkeitsstufe unbekannt. Metallhalogenide niedrigerer Wertigkeitsstufen, z.B.  $\text{VCl}_4$  oder  $\text{MoCl}_5$ , lassen sich jedoch mit  $\text{ClN}_3$  oxidieren [18, 21]:



Metallhalogenide, die bei Zimmertemperatur fest sind und in  $\text{CCl}_4$  nur geringe Löslichkeit haben, kann man in Aufschlammung mit  $\text{ClN}_3$  umsetzen. Auf diese Weise wurden  $\text{MoCl}_5$  in  $\text{MoCl}_5\text{N}_3$ ,  $\text{WCl}_6$  in  $\text{WCl}_5\text{N}_3$  [21] und  $\text{UCl}_5$  in  $\text{UCl}_5\text{N}_3$  [22] übergeführt. Die Monoazidchloride des Molybdäns und Wolframs lösen sich mit tieferer Farbe gut in  $\text{CCl}_4$ , wahrscheinlich monomer.  $\text{MoCl}_5\text{N}_3$  und  $\text{WCl}_5\text{N}_3$  sind außerordentlich brisant; die hier infolge koordinativer Sättigung der Zentralatome Mo und W ausbleibende Assoziation zwischen dem  $\alpha$ -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).



$\text{WBr}_5\text{N}_3$  [22] hat ähnliche Eigenschaften wie  $\text{WCl}_5\text{N}_3$ . Gelegentlich kann man mit Hilfe von Chlorazid auch eine zweite Azidgruppe einführen. So reagiert das in  $\text{CCl}_4$  leicht lösliche  $\text{MoCl}_5\text{N}_3$  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  $\text{N}_3$ -Gruppe sowie Metall-Stickstoff-Valenzschwingungen, die im Fall von Azid-

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

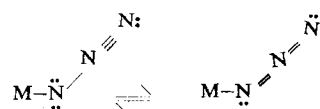
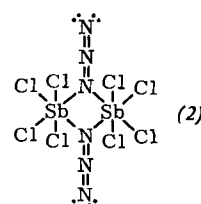


Tabelle 4. IR-Eigenschwingungen von Azidgruppen in einigen Metallazidchloriden.

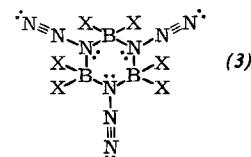
	$\nu_{\text{as}} (\text{N}_3)$	$\nu_{\text{s}} (\text{N}_3)$	$\delta (\text{N}_3)$	$\nu (\text{M}-\text{N})$	Lit.
$\text{TiCl}_3\text{N}_3$	2135	1230	659	565	[4]
$\text{VOCl}_2\text{N}_3$	2130, 2095	1249	698	560	[4]
$\text{CrO}_2\text{ClN}_3$	2145	1223	637	495	[21]
$\text{VCl}_4\text{N}_3$	2105	1190	703	556	[18]
$\text{MoCl}_4(\text{N}_3)_2$	2120, 2050	1260, 1230, 1215	683, 614	552	[21]
$\text{SnCl}_3\text{N}_3$	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  $\text{SbCl}_5$  – 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  $\alpha$ -N-Atome der Azidgruppen. Nach dem Schwingungsspektrum (IR und Raman) ist dieser Vierring (2) sowohl in fester Phase wie im gelösten Zustand planar (Symmetrie  $\text{D}_{2h}$ ) [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  $\text{N}_\alpha$  der Azidgruppe und das des Pyridins die trans-Positionen des oktaedrisch umgebenen Antimons besetzen [25].

Bemerkenswert sind die Reaktionsprodukte von  $\text{BCl}_3$  oder  $\text{BBR}_3$  mit Chlorazid bzw. Bromazid. Es bilden sich die in  $\text{CCl}_4$  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-



[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).

[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).

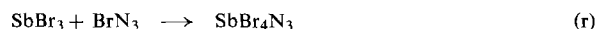
[25] U. Müller u. K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem., im Druck. [25a] M. Becke-Goehring u. W. Lehr, Z. anorg. allg. Chem. 327, 136 (1964).

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

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

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

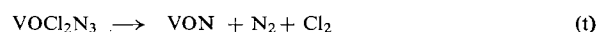
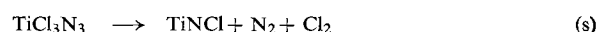
Schließlich sei erwähnt, daß  $\text{ClN}_3$  und  $\text{BrN}_3$  auch Additionsreaktionen eingehen: So entsteht aus  $\text{PCl}_3$  und  $\text{ClN}_3$  das sehr instabile  $\text{PCl}_4\text{N}_3$ , welches bei Raumtemperatur mit weiterem  $\text{PCl}_3$  zu dem bereits bekannten [25a]  $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3]^+ \text{Cl}^-$  weiterreagiert [20]. Aus  $\text{SbBr}_3$  und  $\text{BrN}_3$  kann in  $\text{CCl}_4$  Antimonazidtetra-bromid erhalten werden [20]:



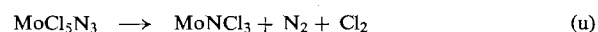
## 2. Reaktionen der Metallazidhalogenide

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

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

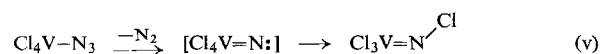


Die polymeren Nitrid-Verbindungen  $(\text{TiNCl})_x$  und  $(\text{VON})_x$  entstehen beim Erwärmen der  $\text{CCl}_4$ -Lösungen der Azidchloride in hoher Reinheit und quantitativer Ausbeute [4]. Zersetzt man unter den gleichen schonenden Bedingungen  $\text{MoCl}_5\text{N}_3$  oder  $\text{WCl}_5\text{N}_3$  in  $\text{CCl}_4$ , so entstehen ebenfalls quantitativ Niederschläge der Zusammensetzung  $\text{MoNCl}_3$  bzw.  $\text{WNCl}_3$ :



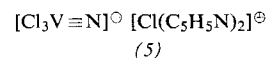
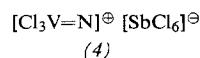
In diesen Verbindungen sind nach den IR-Spektren die Metalle im Gitter verzerrt tetraedisch koordiniert (site-Symmetrie  $C_s$  bzw.  $C_1$ ), wobei  $\text{Mo}\equiv\text{N}$ - bzw.  $\text{W}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindungen beobachtet werden [21]. Die massenspektrometrische Untersuchung zeigt, daß  $\text{MoNCl}_3$  – im Einklang mit diesen Befunden – als Monomeres verdampft [28]. Mit Pyridin bilden  $\text{MoNCl}_3$  und  $\text{WNCl}_3$  Addukte im Molverhältnis 1:3 [21].

2. In einem anderen Fall definiert verlaufender Zersetzungen 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  $[\text{BCl}_2\text{N}_3]_3$  Hexachlorborazol darzustellen [27]. Ein weiteres Beispiel ist die bereits bei Zimmertemperatur ablaufende Zersetzung des  $\text{VCl}_4\text{N}_3$ , die zu *N*-Chlor-vanadiumimid-trichlorid führt:



Dieser Reaktionstyp (v) erinnert an den Curtiusschen Säureabbau. Für das als Zwischenprodukt auftretende Radikal konnte IR-spektroskopisch eine  $\text{V}=\text{N}$ -Doppelbindung wahrscheinlich gemacht werden [18].  $\text{VNCl}_4$  sublimiert leicht, ist in Benzol monomer löslich und be-

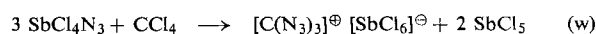
sitzt nach dem IR-Spektrum die Molekülsymmetrie  $C_s$  mit gewinkelter  $\text{V}=\text{N}-\text{Cl}$ -Gruppierung [18].  $\text{VNCl}_4$  bildet Addukte sowohl mit Lewis-Säuren als auch mit Lewis-Basen, und zwar über das am Stickstoff gebundene Cl-Atom. So entsteht mit  $\text{SbCl}_5$  ein 1:1-Addukt (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  $\text{N}-\text{Cl}$ -Schwingungen des  $\text{VNCl}_4$ . Demgegenüber beobachtet man bei (4) neben den Eigenschwingungen des Kations die beiden IR-aktiven Schwingungen (Klasse  $F_{1u}$ ) des  $\text{SbCl}_6^-$ -Oktaeders. Bei (5) stimmt das IR-Spektrum des Anions  $\text{VNCl}_3^-$  vernünftig mit dem des isoelektronischen  $\text{VOCl}_3$  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 Antimonazidtetra-chlorid mit siedendem  $\text{CCl}_4$  unter Bildung des Triazidocarbonium-hexachloroantimonats [28a]:



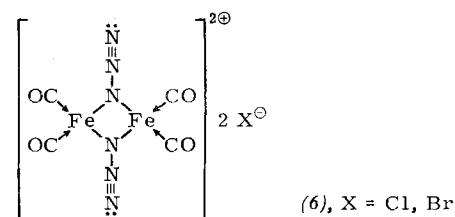
Nach seinem IR-Spektrum besteht das Triazidocarbonium-Kation aus einem planaren  $\text{CN}_3$ -Gerüst mit aus der Ebene herausgewinkelten Azidogruppen (Symmetrie  $C_{3v}$ ). Die  $\text{CN}$ -Schwingungsfrequenzen stimmen vernünftig mit denen des Guanidinium-Ions überein [28a].

## 3. Reaktionen der Halogenazide mit Metallcarbonylen

Mit den Metallcarbonylen  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$  reagieren Chlorazid oder Bromazid unter Bildung der definierten Metallcarbonyl-azidhalogenide  $\text{M}(\text{CO})_2\text{N}_3\text{Cl}$  [29]:



Nach den IR-Spektren und dem magnetischen Verhalten liegen bei den Eisenverbindungen  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{N}_3\text{X}$  weitgehend planare  $\text{Fe}-\text{N}$ -Vierringe (6) vor, wobei das Halogenid ionogen gebunden ist (Pseudosymmetrie  $D_{2h}$ ) [29]:

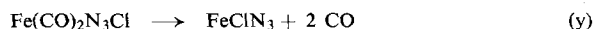


[28] H. Schäfer u. K. Rinke, persönliche Mitteilung 1966; hierfür sei herzlich gedankt.

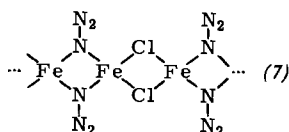
[28a] U. Müller u. K. Dehnicke, Angew. Chem. 78, 825 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 841 (1966).

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

Diese Verbindungen weisen den Paramagnetismus des ungestörten  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Ions auf ( $\mu = 5,29$  B.M.) und befolgen das Curie-Gesetz ( $\theta = 0^\circ\text{C}$ ); sie sind die ersten Vertreter paramagnetischer Eisencarbonyl-Derivate<sup>[29]</sup>. Bei den Fe-C-Bindungen scheint es sich um reine  $\sigma$ -Bindungen ohne Rückbindung zu handeln. Durch thermischen Abbau im Vakuum bei  $80^\circ\text{C}$  entstehen die CO-freien, ebenfalls paramagnetischen Azidhalogenide des  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{FeClN}_3$  und  $\text{FeBrN}_3$ :

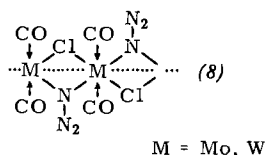


Nach den IR-Spektren sind die Eisen(II)-azidhalogenide polymer (7), wobei die Azidgruppen ihre Brückenfunktionen behalten<sup>[29]</sup>:



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

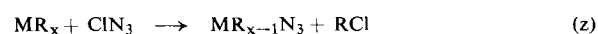
Demgegenüber sind die Metallcarbonyl-azidhalogenide des Mo und W polymer (8), wobei sowohl Cl als auch  $\text{N}_3$  Brückenfunktionen übernehmen<sup>[29]</sup>.



Dadurch kommt es zu intensiven Metall-Metall-Wechselwirkungen, was sich im magnetischen Verhalten äußert:  $[\text{Mo}(\text{CO})_2\text{ClN}_3]_\infty$ :  $\mu = 0,81$  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<sup>[29]</sup>.

#### 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,  $\text{CCl}_4$ ) wie auch ohne Lösungsmittel ausführen. Dabei bilden sich in ausgezeichneten Ausbeuten Metallmonoazid-Derivate<sup>[30]</sup>:

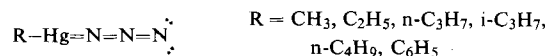


Auf diese Weise erhält man z.B. aus Dimethylcadmium das hygroskopische, bis  $300^\circ\text{C}$  stabile kristalline weiße Methylcadmiumazid,  $[\text{H}_3\text{C}-\text{Cd}]^+ \text{N}_3^-$ , das nach dem

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

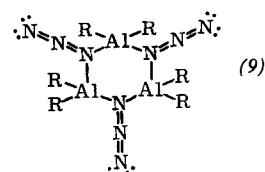
IR-Spektrum ionogen aufzufassen ist (Symmetrie des Kations  $\text{C}_{3v}$ )<sup>[30]</sup>.

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 C-HgNNN-Gruppierungen vorliegen<sup>[30, 31]</sup>.

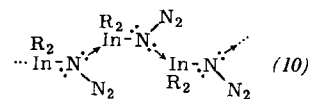


Mit sorgfältig gereinigtem Chlorazid lassen sich auch Äthylzinkazid und Phenylzinkazid gemäß Gleichung (z) darstellen. Es handelt sich um weiße, hygroskopische, explosive Kristalle, die bezüglich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zwischen die entsprechenden Verbindungen des Cadmiums und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

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



sind die Aluminiumatome mit den  $\text{N}_\alpha$ -Atomen zu einem planaren Al-N-Sechsring (9) (Symmetrie  $\text{D}_{3h}$ ) verknüpft<sup>[30, 32]</sup>. Aus dem thermischen sowie spektroskopischen Verhalten kann auf die hier wiedergegebene Elektronenverteilung der  $\text{N}_3$ -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 Ga-N-Sechsring<sup>[32a]</sup>. Im Gegensatz zu Diäthylaluminiumazid wird die Galliumverbindung von Wasser nicht benetzt<sup>[32a]</sup>.



Demgegenüber bildet das aus Triäthylindium und Chlorazid dargestellte Diäthylindiumazid in Benzol unlösliche Kristalle, wobei das  $\text{N}_\alpha$ -Atom der Azidgruppe zur Polymerisation Anlaß gibt<sup>[32b]</sup>, 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 Diorganylborazide 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  $N_\alpha$ -Atom der  $N_3$ -Gruppe eine zusätzliche Bindung betätigt. Dabei kann man zwei Typen unterscheiden.

1. Einmal kann die Betätigung einer zusätzlichen Bindung des  $N_\alpha$ -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 Valenzwinkelauflösung am  $N_\alpha$ -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 Ligandaten 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  $N_\alpha$ -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  $N_\alpha$ -Atom assoziieren. Dies findet man immer dann, wenn das Zentralatom

Tabelle 5. Einige stabilisierte Azide.

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

koordinativ ungesättigt ist, so daß zwischen diesem als Lewis-Säure und dem  $N_\alpha$ -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]

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

[33a] P. I. Paetzold u. P. P. Haberer, 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).

[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.