

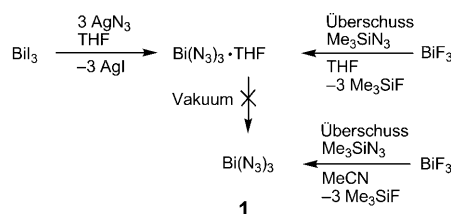
Binäre Bismut(III)-azide: $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$, $[\text{Bi}(\text{N}_3)_4]^-$ und $[\text{Bi}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ *

Alexander Villinger* und Axel Schulz*

Binäre Azide der 15. Gruppe sind eine Klasse stark endothermer Verbindungen. Während bereits über die Synthese und Charakterisierung einer Vielzahl binärer Azide der Pniktogene Arsen und Antimon berichtet wurde ($\text{As}(\text{N}_3)_3$,^[1] $[\text{As}(\text{N}_3)_4]^+$,^[2] $[\text{As}(\text{N}_3)_4]^-$,^[2] $\text{As}(\text{N}_3)_5$,^[3] $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$,^[2,4] $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$,^[1c,5] $[\text{Sb}(\text{N}_3)_4]^+$,^[2] $[\text{Sb}(\text{N}_3)_4]^-$,^[2] $\text{Sb}(\text{N}_3)_5$,^[3] $[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]^-$,^[2,3]), sind bis heute noch keine binären Bismutazide isoliert worden. In dem einzigen Bericht über binäres Bismuttriazid vermuten die Autoren die Bildung von $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ bei der Reaktion von BiI_3 mit AgN_3 in Acetonitril auf der Basis von IR-Spektroskopiedaten. Es war jedoch nicht möglich, $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren.^[6] Einkristallstrukturdaten von binären Aziden der 15. Gruppe sind nur von $\text{As}^{\text{III}}(\text{N}_3)_3$,^[1c] $\text{Sb}^{\text{III}}(\text{N}_3)_3$,^[1c] $[\text{As}^{\text{V}}(\text{N}_3)_6]^-$ ^[4] und $[\text{Sb}^{\text{V}}(\text{N}_3)_6]^-$ ^[3] bekannt; dagegen gibt es keinerlei experimentelle Strukturdaten von binären Bismutaziden und von Pniktogenaziden des Typs $[\text{E}^{\text{III}}(\text{N}_3)_4]^-$ (E = Pniktogen).

Es ist bekannt, dass die energiereiche Azidgruppe ungefähr 70 kcal mol^{-1} zum Energiegehalt eines Moleküls beisteuert.^[7] Daher haben wir unsere Suche nach stickstoffreichen Bi-N-Verbindungen mit der Synthese von Bismuttriazid begonnen. In einer zweiten experimentellen Studie wurde die Suche auf binäre Tetra-, Penta- und Hexaazide des Bismuts ausgedehnt, die alle stark endotherme Polyazidverbindungen repräsentieren, in denen der Energiegehalt mit steigender Zahl der Azidliganden wächst. Entsprechend unserem Interesse an stickstoffreichen Verbindungen mit Elementen der 15. Gruppe^[8] beschreiben wir hier erstmals die Synthese, Isolierung und vollständige Charakterisierung von binären Tri-, Tetra- und Hexaaziden des Bismuts.

Die Synthese des binären $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ (**1**) wurde zuerst in der Reaktion einer Lösung von Bismuttrijodid (BiI_3) in Tetrahydrofuran (THF) und reinem, sorgfältig getrocknetem Silberazid (AgN_3) bei Raumtemperatur erreicht (Schema 1). Die hierbei erhaltene, gelbe Suspension wurde weitere zwei Stunden gerührt, was zu einer grauen Suspension führte (Mischung aus AgI und **1**). Nach dem Entfernen des Lö-

Schema 1. Synthese von **1**.

sungsmittels und Trocknen im Vakuum verblieb ein blassbrauner Rückstand. Das Hauptproblem bestand nun in der Abtrennung von **1** aus dem Rückstand. Das Verfahren zur Isolierung von **1** umfasste mehrmaliges Suspendieren und Extrahieren mit THF bei 50°C , wodurch schließlich reines $\text{Bi}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{THF}$ als farbloser Feststoff in geringen Ausbeuten erhalten wurde. Das verbliebene Solvensmolekül THF konnte selbst bei erhöhter Temperatur im Vakuum nicht entfernt werden.

In einer verbesserten Synthese wurde Bismuttrifluorid (BiF_3) mit einem Überschuss an Trimethylsilylazid (Me_3SiN_3) in THF umgesetzt, was ebenfalls zur Bildung von $\text{Bi}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{THF}$ (Ausbeute $> 98\%$) führte. Solvensfreies **1** (Abbildung 1) erhielt man bei Reaktionsführung in Aceto-

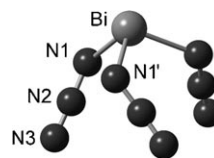


Abbildung 1. Berechnete C_3 -symmetrische Struktur des tiefstliegenden Isomers von **1** in der Gasphase. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: Bi–N1 2.195, N1–N2 1.234, N2–N3 1.143; N1–Bi–N1' 98.1, N2–N1–Bi 120.1, N3–N2–N1 175.5.

nitrit (Schema 1). Sowohl solvensfreies **1** als auch **1**·THF wurden als reine, farblose polykristalline Feststoffe erhalten, die jedoch für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse ungeeignet waren, sodass beide Verbindungen nur durch IR- und Raman-Spektroskopie charakterisiert werden konnten (Tabelle 1). Eine Elementaranalyse für **1**·THF gelang, dagegen scheiterte der Versuch einer Elementaranalyse von reinem **1**, da es sofort zu einer heftigen Explosion im Gerät kam. Sowohl **1** als auch **1**·THF sind luftstabil, allerdings hygroskopisch und nahezu unlöslich in gebräuchlichen polaren und unpolaren Lösungsmitteln (z.B. SO_2 , C_6H_6 , THF, CH_2Cl_2 , CH_3CN). Das Azid **1**·THF reagiert empfindlich auf Wärme, allerdings nicht auf Schlag; es ist jedoch thermisch stabil bis über 248°C , während **1** schlagempfindlich ist und sich bereits bei 154°C zersetzt. Bei dieser Temperatur kommt es zu einer

[*] Dr. A. Villinger, Prof. Dr. A. Schulz
Universität Rostock, Institut für Chemie
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
und
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-498-6382
E-Mail: alexander.villinger@uni-rostock.de
axel.schulz@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-rostock.de/ac/schulz>

[**] L. Knöpke und J. Thomas danken wir für die Durchführung von Raman- und Dr. D. Michalik für NMR-spektroskopische Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201002179> zu finden.

Tabelle 1: Ausgewählte IR/Raman-Spektroskopiedaten [cm^{-1}] und näherungsweise Zuordnung,^[a] Schmelz- und Zersetzungstemperatur [$^{\circ}\text{C}$] und ausgewählte NPA-Partialladungen q [e].^[b]

	$\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ (1)	$(\text{PPh}_4)[\text{Bi}(\text{N}_3)_4]$ (2)	$(\text{PPh}_4)_3[\text{Bi}(\text{N}_3)_6]$ (3)
$\tilde{\nu}_{\text{NN}+\text{as},\text{ip}}$	2118(m)/2115(4)	2055(m,br)/2086(6)	2055(m)/2063(2)
$\tilde{\nu}_{\text{NN}+\text{as},\text{op}}$	2094(m),2051(s)/2084(1),2046(6)	2017(s,br)/2061(1),2035(8), 2019(2)	1994(s,br)/2025(1),2007(1)
$\tilde{\nu}_{\text{NN}+\text{s},\text{ip}}$	1325(m)/1334(6)	1312(s)/1325(3)	1312(s)/1325(3)
$\tilde{\nu}_{\text{NN}+\text{s},\text{op}}$	1260(m)/1280(3)	1264(s)/1266(1)	1261(m)/1264(3)
δ_{NNN}	655(w),646(m), 602(w),589(w), 578(w)/ 655(4), 608(3)	650(s),641(s), 614(m),599(m)/ 651(1),640(1), 614(1)	635(m),615(m)/ 637(1),618(2)
$\tilde{\nu}_{\text{Bi}-\text{N},\text{ip}}$	–/395(4)	–/337(4)	–/396(1)
$\tilde{\nu}_{\text{Bi}-\text{N},\text{op}}$	–/341(10)	–/318(2),286(2), 249(1)	–/322(3),293(2), 258(2)
Schmp./ $T_{\text{Zers.}}$	–/154 ^[c]	147/267	179/285
$q(\text{Bi})$	+1.70	+1.71	+1.90
$q(\text{N}_\alpha)$	–0.71	–0.68	–0.61
$q(\text{N}_\beta)$	+0.22	+0.22	+0.22
$q(\text{N}_\gamma)$	–0.08	–0.23	–0.43

[a] as = asymmetrisch, ip = in Phase, op = nicht in Phase. [b] NPA = Natürliche Populationsanalyse.^[9] [c] 1·THF: $T_{\text{dec}} = 248^{\circ}\text{C}$.

heftigen Detonation, in deren Folge eine grüne Rauchwolke freigesetzt wird.

Um Salze zu isolieren, die das binäre $[\text{Bi}^{\text{III}}(\text{N}_3)_4]^-$ -Ion (Abbildungen 2 und 3) enthalten, sind zwei Synthesewege geeignet: Zum einen erhält man $(\text{PPh}_4)[\text{Bi}(\text{N}_3)_4]$ (2) leicht durch Reaktion von 1·THF mit einem Äquivalent $(\text{PPh}_4)_3\text{N}_3$ in THF, CH_2Cl_2 oder CH_3CN , was zur Bildung einer gelben Suspension führt, aus der im Falle von THF oder CH_3CN 2 als kristallines Material isoliert werden kann (Ausbeute > 95 %), während 2· CH_2Cl_2 aus CH_2Cl_2 isoliert wird. Das Dichlormethanmolekül kann jedoch vollständig durch längeres Trocknen bei 60°C im Vakuum entfernt werden (Ausbeute > 95 %). Die Verwendung von 1·THF anstelle von reinem 1 zur Synthese von 2 hat den großen Vorteil einer geringeren Empfindlichkeit, sodass die Gefahr einer Explosion minimiert wird.

Zum anderen erhält man 2 und 2· CH_2Cl_2 in Form gelber Kristalle, wenn man vier Äquivalente AgN_3 zu einer Lösung von $(\text{PPh}_4)[\text{BiI}_4]^{[10]}$ in THF oder CH_2Cl_2 gibt. $(\text{PPh}_4)[\text{Bi}(\text{N}_3)_4]$ ist weniger empfindlich als $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ und explodiert nicht.

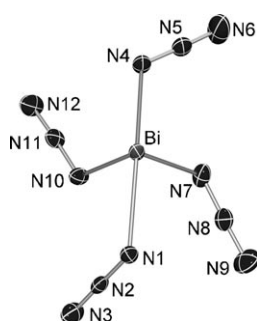


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung des Molekülanions von 2 im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^{\circ}$]: N1–Bi 2.377(2), N4–Bi 2.449(2), N7–Bi 2.291(2), N10–Bi 2.273(2), N1–N2 1.216(3), N7–N8 1.207(3), N4–N5 1.198(3), N10–N11 1.209(3), N2–N3 1.144(3), N5–N6 1.144(4), N8–N9 1.148(4), N11–N12 1.149(3); N3–N2–N1 177.5(3), N6–N5–N4 178.5(3), N9–N8–N7 177.6(3), N12–N11–N10 176.7(3), N8–N7–Bi 114.7(2), N5–N4–Bi 122.9(2), N11–N10–Bi 115.4(2), N10–Bi–N7 86.95(9), N10–Bi–N1 80.46(8), N7–Bi–N1 86.64(9), N10–Bi–N4 83.06(8), N7–Bi–N4 80.30(8), N1–Bi–N4,159.45(8).

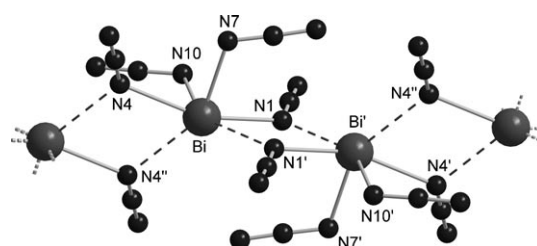
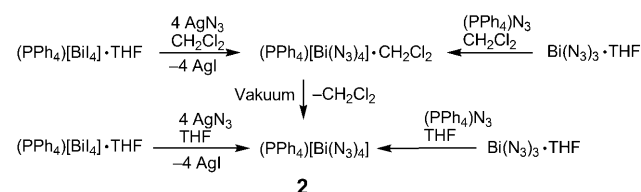


Abbildung 3. Ausschnitt aus der Kettenstruktur, die durch Verknüpfung von $[\text{Bi}(\text{N}_3)_4]^-$ -Einheiten im Kristall gebildet wird. Symmetriecode: ('): $-x+2, -y, -z+2$; (')': $-x+1, -y, -z+2$. Drei deutlich verschiedene Bi–N–Abstände werden beobachtet: a) Bi–N10 2.273(2), Bi–N7 2.291(2); b) Bi–N1 2.377(2), Bi–N4 2.449(2); c) Bi–N1 2.684(2), Bi–N4' 2.717(2).

Beide Azide (2 und 2· CH_2Cl_2) wurden vollständig durch ^{14}N -NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie, Elementaranalyse und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die gelben Kristalle von 2 schmelzen bei 147°C und zersetzen sich bei 254°C schließlich ohne Detonation. Dynamische Differenzkalorimetrie ergab, dass 2· CH_2Cl_2 oberhalb von 107°C (1 atm) CH_2Cl_2 unter Bildung von reinem 2 abgibt (Schema 2).



Schema 2. Synthese von 2.

Das Salz $(\text{PPh}_4)_3[\text{Bi}^{\text{III}}(\text{N}_3)_6]$ (3), das ebenfalls vollständig charakterisiert werden konnte (Tabelle 1, Abbildung 4), wird in nahezu quantitativer Ausbeute gebildet, wenn $(\text{PPh}_4)-[\text{Bi}^{\text{III}}(\text{N}_3)_4]$ mit zwei Äquivalenten $(\text{PPh}_4)_3\text{N}_3$ zur Reaktion gebracht wird. Auch die Reaktion von $(\text{PPh}_4)_3[\text{Bi}^{\text{III}}\text{I}_6]$ mit AgN_3 führt zur Bildung von reinem 3 (Schema 3). Das gelbe kristalline Hexaazid 3 ist weder wärme- noch schlagemp-

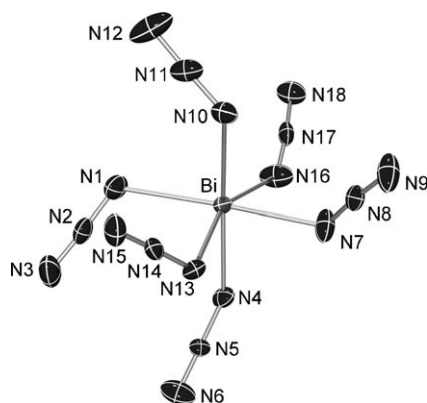
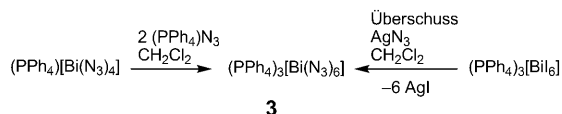


Abbildung 4. ORTEP-Darstellung des Molekülanions von **3** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Bi–N1 2.487(2), Bi–N4 2.32(2), Bi–N7 2.364(2), Bi–N10 2.478(2), Bi–N13 2.331(2), Bi–N16 2.719(5), N1–N2 1.188(3), N4–N5 1.27(3), N7–N8 1.194(3), N10–N11 1.188(3), N13–N14 1.203(3), N2–N3 1.149(3), N5–N6 1.10(2), N8–N9 1.140(3), N11–N12 1.158(3), N14–N15 1.150(3), N17–N18 1.19(2); N1–Bi–N4 94.4(5), N1–Bi–N10 89.03(7), N1–Bi–N13 85.59(7), N1–Bi–N16 108.8(2), N4–Bi–N7 86.8(5), N4–Bi–N13 84.3(4), N4–Bi–N16 78.2(4), N7–Bi–N10 88.53(7), N7–Bi–N13 88.47(7), N7–Bi–N16 77.4(2), N10–Bi–N13 84.10(7), N10–Bi–N16 111.9(1), N1–Bi–N7 173.78(8), N4–Bi–N10 167.6(4), N13–Bi–N16 158.8(2), N2–N1–Bi 119.5(2), N5–N4–Bi 124.5(1), N8–N7–Bi 123.2(2), N11–N10–Bi 120.7(2), N14–N13–Bi 119.1(2), N17–N16–Bi 133.4(9), N3–N2–N1 177.0(3), N6–N5–N4 177.5(2), N9–N8–N7 175.8(2), N12–N11–N10 177.6(3), N15–N14–N13 177.2(2).



Schema 3. Synthese von **3**.

findlich und schmilzt bei 179 °C. Die mild verlaufende Zersetzung beginnt bei 285 °C. Alle Versuche, ein Salz mit einem Pentaazidanion $[\text{Bi}^{\text{III}}(\text{N}_3)_5]^{2-}$ zu isolieren, führten jeweils zu einem Gemisch aus $[\text{Bi}^{\text{III}}(\text{N}_3)_4]^-$ - und $[\text{Bi}^{\text{III}}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ -Salz im Verhältnis 1:1 (siehe Hintergrundinformationen).

Die Charakterisierung der Azide **1–3** ist in der Tabelle 1 zusammengefasst. In den ^{14}N -NMR-Spektren findet man zwei gut aufgelöste Signale für **2** und **3** in verschiedenen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CH_3CN , DMSO)^[10] bei 300 K. Für **1** war es wegen der zu geringen Löslichkeit nicht möglich, NMR-spektroskopische Daten zu erhalten. Erwartungsgemäß zeigen beide in DMSO gemessenen ^{14}N -Spektren ein scharfes Signal bei $\delta = -136$ (**2**; $\Delta\nu = 43$ Hz) bzw. -134 ppm (**3**; $\Delta\nu = 42$ Hz) für die N_β -Atome sowie ein weniger scharfes bei $\delta = -253$ (**2**; $\Delta\nu = 480$ Hz) und -260 ppm (**3**; $\Delta\nu = 390$ Hz) für die N_γ -Atome, in Einklang mit Literaturwerten für kovalente Azide.^[1–7,11] Die Beobachtung von nur einem Satz an Azidsignalen und das Fehlen eines Signals für die N_α -Atome weist auf starke Quadrupolrelaxationseffekte und einen schnellen Ligandenaustausch (auf der NMR-Zeitskala) hin.^[12]

Die Schwingungsspektren aller drei Azide zeigen die typischen Merkmale von formal kovalent gebundenen Azidliganden: asymmetrische Valenzschwingungen bei 2200–2000 cm^{-1} , symmetrische Schwingungen bei 1400–1200 cm^{-1} und Deformationsschwingungen bei 700–600 cm^{-1} . Die Bi–N-Streckschwingungen werden bei 400–250 cm^{-1} (vgl. 352 cm^{-1} in Me_2BiN_3) beobachtet.^[13] Da mehrere Azidgruppen vorliegen, erfolgt eine Kopplung der Schwingungen, sodass entweder alle Gruppen in Phase oder nicht in Phase schwingen.

Das wohl markanteste Strukturmerkmal aller drei Bismut(III)-azide ist das stereochemisch aktive, freie Elektronenpaar, das nach NBO-Analysen^[9] (NBO = natürliche Bindungsorbitale) vorwiegend s-Atomorbitalcharakter hat. Der s-Charakter des freien Elektronenpaares vergrößert sich entlang der Reihe **1** (87.6 %) < **2** (88.5 %) < **3** (99.5 %) (Tabelle 1). Alle Bi–N-Bindungen sind stark polarisiert und können als dominant ionisch beschrieben werden. Der Polarisationsgrad erhöht sich entlang der Reihe **1** < **2** < **3**. Während in **1** alle drei Bi–N-Bindungen zu 19.7 % am Bismutatom lokalisiert sind, ergibt sich für das bisphenoidale **2** ein deutlicher Unterschied zwischen den Bi–N-Bindungen mit den axialen N-Atomen (8.5 %) und den äquatorialen N-Atomen (15.1 %) der pseudo-trigonalen Bipyramide, was auf einen größeren kovalenten Charakter für die Bi–N-Bindungen innerhalb der trigonalen Ebene schließen lässt. In **3** befinden sich nur noch 6–7 % der Bi–N-Bindungselektronendichte am Bismutatom, was für eine vorherrschend ionische Bindung für alle sechs Azidliganden spricht.

Die Ladungsverteilung aller drei Azide ist durch alternierende Partialladungen entlang der $\text{Bi}^{(\delta+)}\text{--N}^{(\delta-)}\text{--N}^{(\delta+)}\text{--N}^{(\delta-)}$ -Einheiten gekennzeichnet, beginnend mit einer großen positiven Ladung am Bismutatom (**1**: +1.70, **2**: +1.71, **3**: +1.90 e; Tabelle 1). Ein genauer Blick auf die Partialladungen verdeutlicht, dass sich die Ladungen an den Bi -, N_α - und N_β -Atomen mit zunehmender Zahl an N_3^- -Liganden kaum ändern, die terminalen N_γ -Atome jedoch signifikant negativer werden (**1**: -0.08 , **2**: -0.23 , **3**: -0.43 e).

Da es nicht möglich war, experimentelle Strukturdaten von **1** zu erhalten, wurde die Gasphasenstruktur auf B3LYP-Niveau mit einem 6-31G(d)-Standardbasissatz für Stickstoff und unter Verwendung eines quasi-relativistischen Pseudopotentials (ECP78MWB) in Kombination mit einem (4s4p1d)/[2s2p1d]-Basissatz für das Bismutatom berechnet. Wie in Abbildung 1 dargestellt, nimmt das tiefstliegende C_3 -symmetrische Isomer, das als Minimum auf der Potentialfläche durch eine Frequenzanalyse charakterisiert wurde, hinsichtlich der drei Azidliganden eine *anti*-Konfiguration ein. Man kann annehmen, dass im Festkörper wegen starker intermolekularer Wechselwirkungen wie in $\text{E}(\text{N}_3)_3$ ($\text{E} = \text{As}, \text{Sb}$) ebenfalls ein dreidimensionales Netzwerk existiert.^[1c] Wie von vielen Beispielen aus der Literatur bekannt, sind die Azidgruppen nahezu linear, mit N–N–N-Winkeln von 175.5°.^[1–7,11] Die Tetraederwinkel am Bismutatom verkleinern sich ausgehend vom idealen Wert von 109.58 auf 98.1°.

$(\text{PPh}_4)[\text{Bi}(\text{N}_3)_4]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten und $(\text{PPh}_4)[\text{Bi}(\text{N}_3)_4]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Da sich die Strukturparameter beider Verbindungen kaum unterschei-

den, werden nur die Daten für $(\text{PPh}_4)[\text{Bi}(\text{N}_3)_4]$ diskutiert. Die asymmetrische Einheit besteht aus getrennten $(\text{PPh}_4)^+$ - und $[\text{Bi}(\text{N}_3)_4]^-$ -Ionen, zwischen denen es keine bemerkenswerten Kontakte gibt. Das $[\text{Bi}(\text{N}_3)_4]^-$ -Ion (Abbildung 2) hat eine verzerrt-bisphenoidale Struktur mit zwei kürzeren (Bi-N10 2.273(2), Bi-N7 2.291(2) Å) und zwei längeren Bi-N-Bindungen (Bi-N1 2.377(2), Bi-N4 2.449(2) Å; vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Bi-N}) = 2.2 \text{ Å}$),^[14] in Einklang mit dem Valenzschalen-Elektronen-paar-Abstoßungsmodell. Sowohl N7 als auch N10 sind Teil der trigonalen Ebene mit einem N7-Bi-N10-Winkel von 86.95(9)°, während N1 und N4 sich in den axialen Positionen befinden, mit einem N1-Bi-N4-Winkel von 159.45(8)°. Für alle vier Azidliganden findet man die typische *trans*-gewinkelte Struktur mit NNN-Winkeln von 176–179°.^[11] Die N_α - N_β -Bindungslängen sind im erwarteten Bereich von 1.198(3)–1.216(3) Å (Durchschnitt 1.207 Å); die durchschnittliche N_β - N_γ -Bindungslänge beträgt 1.146 Å.^[11]

Die eingehende Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen den Anionen zeigt (Abbildung 3), dass das Bismutatome seine Koordinationssphäre durch eine Verbrückung über α -Stickstoffatome (N1, N4) zweier Azidliganden erweitert. Dies führt zur Bildung von viergliedrigen Ringen, die jeweils zwei hexakoordinierte Bismutatome über zwei verbrückende N_α -Atome verknüpfen. Die benachbarten Ringe stehen nahezu senkrecht zueinander und bilden daher unendliche Zickzackketten im Kristall. Die Bi-N_{Brücke}-Abstände betragen für Bi-N1' 2.684(2) und Bi-N4' 2.717(2) Å, was deutlich kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien von 4.0 Å ist.^[14]

$(\text{PPh}_4)_3[\text{Bi}(\text{N}_3)_6]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus einer $(\text{PPh}_4)_3[\text{Bi}(\text{N}_3)_6]$ -Einheit, wobei es zwischen den Ionen keine signifikanten Kontakte gibt. Zwei Azidliganden sind fehlgeordnet. Abbildung 4 zeigt die Molekülstruktur des $[\text{Bi}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ -Ions mit einem stark verzerrten $\{\text{BiN}_6\}$ -Gerüst. Es ist bekannt, dass Bismutatome mindestens sechs dichtgepackte Halogenidliganden um sich herum anordnen kann, z. B. in den oktaedrischen $[\text{Bi}^{\text{III}}\text{X}_6]^{3-}$ -Ionen ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Aus der Reihe der $[\text{Bi}^{\text{V}}\text{X}_6]^-$ -Ionen ist nur die Fluorspezies bekannt.^[15] Dagegen kennt man zwar die Pseudohalogenidkomplexe $[\text{E}^{\text{V}}(\text{N}_3)_6]^-$ für $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ und Sb , aber nicht den analogen Bismutkomplex, während für $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ und Sb die dreiwertigen $[\text{Bi}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ -Analoga noch unbekannt sind.

Interessanterweise ist in **3** ein Bi-N-Abstand mit 2.719(5) Å (Bi-N16) deutlich aufgeweitet, während alle anderen fünf im Bereich zwischen 2.32 und 2.49 Å beobachtet werden. Dies ist in Einklang mit den Werten, die man für **2** findet, während der Bi-N16-Abstand im Bereich der Bi-N-Brücke in **2** ist (siehe oben).

Hinsichtlich der elektronischen Struktur lässt sich das $[\text{Bi}^{\text{III}}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ -Ion am besten mit dem $[\text{Te}^{\text{IV}}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Ion vergleichen, da dieses ebenfalls über ein stereochemisch aktives, freies Elektronenpaar verfügt, was zu einer verzerrt-oktaedrischen Symmetrie des $\{\text{EN}_6\}$ -Gerüsts ($\text{E} = \text{Te}, \text{Bi}$) führt.^[16] Ähnliche hexakoordinierte Azidspezies sind das neutrale $\text{W}(\text{N}_3)_6$,^[17] die einfach negativ geladenen $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^-$,^[2,4] $[\text{Sb}(\text{N}_3)_6]^-$,^[3] $[\text{Nb}(\text{N}_3)_6]^-$ ^[18] und $[\text{Ta}(\text{N}_3)_6]^-$ ^[18] sowie die zweifach negativ geladenen $[\text{Si}(\text{N}_3)_6]^{2-}$,^[19] $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ ^[20] und

$[\text{Se}(\text{N}_3)_6]^{2-}$.^[21] Allerdings beobachtet man für alle diese Azide nahezu perfekte S_6 -Symmetrie mit einem oktaedrischen $\{\text{EN}_6\}$ -Gerüst.

Wir haben hier die ersten vollständig charakterisierten Beispiele binärer Bismut(III)-azide vorgestellt. Während die experimentellen Strukturdaten für die $[\text{Bi}^{\text{III}}(\text{N}_3)_4]^-$ - und $[\text{Bi}^{\text{III}}(\text{N}_3)_6]^{3-}$ -Salze eine offene Lücke in der Hauptgruppenmolekülchemie schließen, könnte $\text{Bi}(\text{N}_3)_3 \cdot \text{THF}$ dank seiner geringen Schlag- und Wärmeempfindlichkeit eine geeignete Vorstufe für die Synthese von binärem BiN sein, das bei Detonationsexperimenten entstehen sollte.

Experimentelles

Vorsicht! Kovalente Azide sind potenziell gefährlich und können spontan aus verschiedenen Gründen detonieren! Besonders $\text{Bi}(\text{N}_3)_3$ ist sehr schlagempfindlich und kann heftig bei geringster Aktivierung detonieren. Geeignete Sicherheitsvorkehrungen (Sicherheitsschilder, Gesichtsschutz, Lederhandschuhe, Sicherheitsbekleidung) sind daher unerlässlich, besonders wenn man mit größeren Mengen hantiert. Experimentelle Details finden sich in den Hintergrundinformationen.^[10]

Eingegangen am 13. April 2010,

veränderte Fassung am 6. Juli 2010

Online veröffentlicht am 13. September 2010

Stichwörter: Azide · Bismut · Natürliche Bindungorbitale · Pseudohalogene · Strukturaufklärung

- [1] a) T. M. Klapötke, P. Geissler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3365–3366; b) P. Geissler, T. M. Klapötke, H.-J. Kroth, *Spectrochim. Acta Part A* **1995**, 51, 1075–1078; c) R. Haiges, A. Vij, J. A. Boat, S. Schneider, T. Schroer, M. Gerken, K. O. Christe, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 508–517.
- [2] K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, T. Schmitt, M. Suter, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 170–179.
- [3] R. Haiges, J. A. Boat, A. Vij, V. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6844–6848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6676–6680.
- [4] T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schmitt, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2197–2199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2108–2109.
- [5] T. M. Klapötke, A. Schulz, J. McNamara, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2985–2987.
- [6] T. M. Klapötke, A. Schulz, *Main Group Chem.* **1997**, 20, 325–339.
- [7] R. Haiges, J. A. Boat, A. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6027–6031; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5847–5851.
- [8] a) A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 7359–7367; b) W. Baumann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9672–9675; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9530–9532; c) D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6565–6568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6465–6468; d) A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 614–617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 603–606; e) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238; f) S. Herler, A. Villinger, P. Mayer, A. Schulz, J. J. Weigand, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7968–7971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7790–7793.
- [9] a) Details zu den Rechnungen finden sich in den Hintergrundinformationen; b) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpen-

- ter, F. Weinhold, NBO Version 3.1; c) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct.* **1988**, 169, 41–62; d) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum, London, **1988**, 227; e) F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005**, zit. Lit.
- [10] a) Synthese und Charakterisierung einschließlich Kristalldaten von $(\text{PPh}_4)[\text{BiI}_4]$; b) alle experimentellen Daten der Bismutazide finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [11] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 559–568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 511–520.
- [12] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 933–940.
- [13] J. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 381, 103–115.
- [14] *Holleman Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, Anhang IV.
- [15] *Holleman Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 836.
- [16] R. Haiges, J. A. Boatz, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3210–3214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3148–3152.
- [17] R. Haiges, J. A. Boatz, R. Bau, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1894–1899; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1860–1865.
- [18] R. Haiges, J. A. Boatz, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4948–4953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4830–4835.
- [19] A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12396–12397.
- [20] A. C. Filippou, P. Portius, D. U. Neumann, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4524–4527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4333–4336.
- [21] T. M. Klapötke, B. Krumm, M. Scherr, K. O. Christe, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8840–8845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8686–8690.