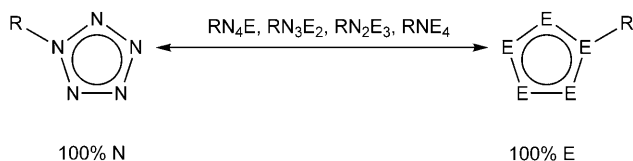


Eine ungewöhnliche Isomerisierung zu Tetraazastibolen**

Mathias Lehmann, Axel Schulz* und Alexander Villinger*

Professor Peter Klüfers zum 60. Geburtstag gewidmet

Pentazole sind aromatische Moleküle mit einem fünfgliedrigen Stickstoffring (Schema 1), in dem ein N-Atom mit einem Wasserstoffatom, HN_5 , oder einem organischen Rest, RN_5 , verknüpft ist (wobei R meistens ein aromatischer Rest ist).

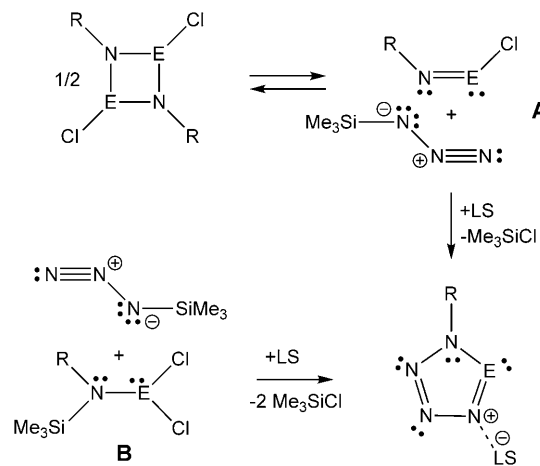


Schema 1. Fünfgliedrige aromatische Heterocyklen, die ausschließlich aus Elementen der 15. Gruppe (E) bestehen.

Sie bilden eine Klasse hoch explosiver und endothermer Verbindungen. Die Existenz eines aromatischen Stickstoffrings in RN_5 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) wurde zuerst von Clusius und Hürzeler^[1] in Betracht gezogen und schließlich von Huisgen und Ugi^[2] in der Reaktion von Phenylidiazoniumchlorid, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]^+\text{Cl}^-$, mit Lithiumazid, LiN_3 , bewiesen. Diese Reaktion führt zur intermediären Bildung eines acyclischen Phenylidiazoniumazids (65 %) und von Phenylpentazol (35 %), in dem der Pentazolring durch Konjugation mit dem Phenylring stabilisiert ist.

Die Substitution eines Stickstoffatoms in den Pentazolen durch ein schwereres Element der 15. Gruppe führt zu den isovalenzelektronischen Tetraazapniktolen (Schema 1), RN_4E ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ und Bi), die über $(4n + 2)$ π -Elektronen verfügen und in dieser Hinsicht mit aromatischen Kohlenwasserstoffen vergleichbar sind.^[3] Erst kürzlich konnten zwei Tetraazapniktole ($\text{E} = \text{P}$, $\text{R} = \text{Mes}^*$ (2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl) oder *m*-Ter (2,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)phenyl),^[4a,5] $\text{E} = \text{As}$,^[6] $\text{R} = \text{Mes}^*$) isoliert und vollständig charakterisiert werden. Zwei verschiedene Synthesewege für Tetraazapniktole sind bekannt:^[4,6] 1) Die Reaktion von Iminopniktanen

mit Trimethylsilylazid (Schema 2, Route A) führt in Gegenwart einer Lewis-Säure, z. B. GaCl_3 , zu den entsprechenden Tetraazapniktolen RN_4E ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$), die stabilisiert als GaCl_3 -Addukte isoliert werden können. 2) Die Verwendung



Schema 2. Synthesewege zu Tetraazapniktolen, RN_4E (LS = Lewis-Säure, E = Element der 15. Gruppe, R = sperriger Rest).

von Me_3Si -substituierten Aminodichlorpniktanen, die als „versteckte“, kinetisch stabilisierte Iminopniktane angesehen werden können, ergibt bei Zugabe von Me_3SiN_3 die gewünschten Tetraazapniktole RN_4E in hohen Ausbeuten (Schema 2, Route B). Diese Reaktion läuft nur ab, wenn eine Lewis-Säure hinzugefügt wird, da erst diese die Me_3SiCl -Eliminierung und damit die Freisetzung des reaktiven Iminopniktans induziert.^[7,8]

Durch Substitution von zwei Stickstoffatomen in Pentazolen durch schwerere Elemente der 15. Gruppe gelangt man zu Triazadipniktolen RN_3E_2 von denen nur die Triazadiphosphole^[4b,9,10] bekannt sind ($\text{E} = \text{P}$, $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, Mes^*). Alle anderen Klassen, in denen der Heterocyclus nur aus Elementen der 15. Gruppe aufgebaut ist, – RN_2E_3 , RNE_4 und RE_5 – sind unbekannt. Unseres Wissens gibt es keine analogen Heterocyclus der 15. Gruppe, in denen Sb- oder Bi-Atome enthalten sind. Entsprechend unseres Interesses an stickstoffreichen Verbindungen mit Elementen der 15. Gruppe,^[4–11] beschreiben wir hier erstmalig die Synthese, Isolierung und vollständige Charakterisierung eines Tetraazastibols, RN_4Sb ($\text{R} = \text{Mes}^*$), stabilisiert als $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukt.

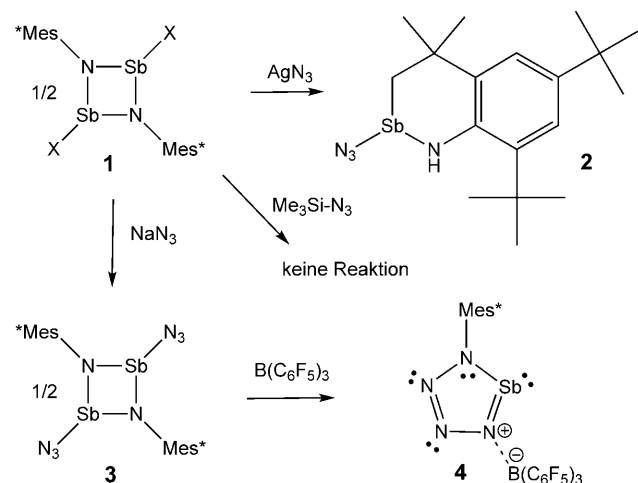
Um das Tetraazastibol $\text{Mes}^*\text{N}_4\text{Sb}$ zu synthetisieren, wurden beide in Schema 2 vorgestellten Synthesewege beschrieben (Methode A und B). Zuerst wurde das Gleichge-

[*] M. Lehmann, Prof. Dr. A. Schulz, Dr. A. Villinger
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: axel.schulz@uni-rostock.de
alexander.villinger@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-rostock.de/ac/schulz>

[**] J. Thomas danken wir für die Durchführung von Raman-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201100663> zu finden.

wicht zwischen dem cyclischen Distibadiazan und seinem Monomer, dem Iminostiban (Schema 2), mithilfe von ^1H -NMR-Experimenten studiert. Anders als bei den analogen P- und As-Spezies wurde jedoch nur das Dimer detektiert. In Übereinstimmung mit diesen experimentellen Daten zeigen quantenchemische Rechnungen eine zunehmende Stabilität des Dimers je schwerer das Pniktogen ist: $\Delta_{298}H(\text{Monomer} \rightarrow \text{Dimer})$: +49.7 (für P) < +14.4 (für As) < -95.4 (für Sb) < -121.5 kJ mol^{-1} (für Bi).^[8,12] Da das Monomer für den Cyclisierungsschritt benötigt wird, wurde keine Cycloaddition bei Zugabe von Me_3SiN_3 in Gegenwart von GaCl_3 beobachtet (Schema 2 und Schema 3). In einer zweiten Serie von Expe-



Schema 3. Synthese von **2**, **3** und Tetraazastibol **4** (1 Cl: X = Cl, 1 I: X = I).

perimenten wurde die Syntheseroute B beschriftet, die zuerst die Synthese des Me_3Si -substituierten Aminodichlorstibans $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{SbCl}_2$ vorsah.^[13] Aber auch dieser Syntheseweg führte bei Zugabe von GaCl_3 nicht zur Bildung von RN_4Sb . Statt dessen wurde nur ein Methyl-Azid-Austausch beobachtet, der zu einem komplexen Reaktionsgemisch führte, aus dem $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_2\text{N}_3)\text{SbCl}_2$ isoliert werden konnte.^[14,15]

Als nächstes versuchten wir, $[\text{N}_3\text{Sb}(\mu\text{-NMes}^*)_2\text{SbN}_3]$ zu synthetisieren, um festzustellen, ob RN_4Sb nach Methode A erzeugt werden kann, wenn man direkt von der Azid-Spezies ausgeht. Da es nicht möglich war, $[\text{N}_3\text{Sb}(\mu\text{-NMes}^*)_2\text{SbN}_3]$ nach der Reaktion mit Me_3SiN_3 (Methode A, Schemata 2 und 3) zu isolieren, wurde 1,3-Diiod-2,4-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-cyclo-1,3-distiba-2,4-diazan (**11**) mit sorgfältig getrocknetem AgN_3 umgesetzt, was jedoch überraschenderweise zur Bildung von 2-Azido-6,8-di-*tert*-butyl-4,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-aza-2-stibanaphthalin (**2**; Schema 3, Abbildung 1) führte. Vermutlich wird im ersten Schritt das Diazid **3** gebildet, das dann monomerisiert, gefolgt von einer Insertion einer Sb-N-Einheit in eine C-H-Bindung der benachbarten *tert*-Butyl-Gruppe (79% Ausbeute).^[16] Die Verbindung **2** ist ein blassgelber kristalliner Feststoff, der bis 188 °C stabil ist.

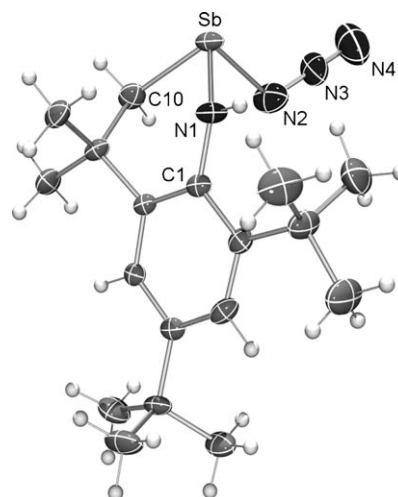


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **2** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Sb1–N1 2.040(4), Sb1–C10 2.140(4), Sb1–N2 2.143(4), N1–C1 1.400(5), N2–N3 1.201(6), N3–N4 1.134(6); N1–Sb1–C10 89.5(2), N1–Sb1–N2 95.8(2), C10–Sb1–N2 87.6(2), C1–N1–Sb1 123.8(3), N4–N3–N2 174.0(6).

Die Synthese des Diazids **3** gelang letztlich in der Reaktion von **1**Cl mit NaN_3 in Tetrahydrofuran (THF). Die dabei entstehende gelbe Suspension wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels, gefolgt von einer Extraktion mit Toluol konnten bei 5 °C gelbe Kristalle von **3** (Ausbeute 90%) erhalten werden. Das neue Diazid **3** ist weder hitze- noch schlagempfindlich und zersetzt sich oberhalb von 190 °C.

An dieser Stelle fragten wir uns, was passieren würde, wenn eine Lewis-Säure zum Diazid **3** gegeben wird, da die Reaktion mit Silberazid gezeigt hatte, dass die Monomerisierung unter Einwirkung einer Lewis-Säure wie Ag^+ möglich ist. Zu diesem Zweck setzen wir das sperrige $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ein.^[17] Zudem sollte die Lewis-Säure in der Lage sein, im Fall der Tetraazastibolbildung ein RN_4Sb -Addukt zu bilden. Für RN_4E ($\text{E} = \text{P}$; $\text{R} = \text{Mes}^*$, *m*-Ter und $\text{E} = \text{As}$; $\text{R} = \text{Mes}^*$) wurde gezeigt,^[4,6,11c] dass die Adduktbildung entscheidend für die kinetische Stabilisierung der RN_4E -Heterocyklen ist, da sich diese sonst leicht unter N_2 -Freisetzung zersetzen. In der Tat bildet sich bei Zugabe von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu einer Lösung des Diazids **3** in CH_2Cl_2 das 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1,2,3,4,5-tetraazastibol als Tris(pentafluorphenyl)boran-Addukt **4**. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen mithilfe von ^1H - und ^{19}F -NMR-Techniken führte zu einem Syntheseprotokoll, in welchem das $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ portionsweise zugegeben wird. Die beste Ausbeute (39%) wurde erhalten, als erst einmal nur 0.5 Äquivalente $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ über einen Zeitraum von fünf Minuten bei 0 °C hinzugefügt wurden. Die resultierende dunkelviolette Lösung wurde 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das nächste halbe Äquivalent an $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ wieder über einen Zeitraum von fünf Minuten bei 0 °C hinzugefügt und weitere 36 h gerührt. Die Lösung wurde anschließend konzentriert und bei Raumtemperatur über einige Stunden stehengelassen, was zur Abscheidung von orangefarbenen Kristallen von **4** führte. Das Tetraazastibol **4**

wurde vollständig mit NMR-, IR- und Raman-Spektroskopie, Elementaranalyse und Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert.^[15] Reines, getrocknetes **4** ist stabil bis 160 °C (Zersetzung) und weder hitze- noch schlagempfindlich. Bei Raumtemperatur zersetzt es sich nur sehr langsam unter Freisetzung von N₂-Gas.

Das Monoazid **2** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*₂₁/*c* mit acht Formeleinheiten pro Zelle (zwei unabhängige Moleküle), während das Diazid **3** in der triklinen Raumgruppe *P*₁ mit einer Formeleinheit pro Zelle kristallisiert. Das Sb-Atom (Abbildung 1 und Abbildung 2) in den

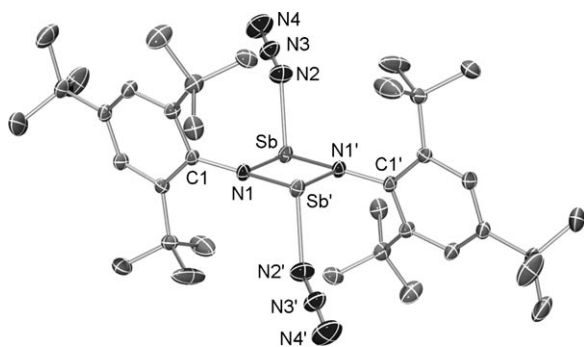


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3** im Kristall (ohne H-Atome). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Sb–N1' 2.037(1), Sb–N1 2.056(1), Sb–N2 2.110(2), Sb...Sb' 3.1575(2), N1–C1 1.442(2), N2–N3 1.215(2), N3–N4 1.134(2); N1'–Sb–N1 79.01(6), N1'–Sb–N2 96.48(6), N1–Sb–N2 99.25(6), C1–N1–Sb' 116.35(9), C1–N1–Sb 139.4(1), Sb'–N1–Sb 100.99(6), N3–N2–Sb 119.1(1), N4–N3–N2 175.6(2), N1'–Sb–N1–Sb' 0.0; Symmetriecode: (i) $-x+2, -y+1, -z+1$.

Verbindungen **2** und **3** befindet sich in einer trigonal-pyramidalen Umgebung mit Sb–N–Bindungslängen zwischen 2.04–2.14 Å (**2**: Sb1–N1 2.040(4) und Sb1–N2 2.143(4); **3**: Sb–N2 2.110(2); vgl. $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb–N}) = 2.11 \text{ Å}$),^[18] was im Einklang mit Sb–N–Einfachbindungen ist. Wie in Abbildung 2 dargestellt, ist der Sb₂N₂-Ring in **3** planar ($\angle \text{N1'–Sb–N1–Sb'} = 0.0^\circ$) und nahezu quadratisch ($d(\text{Sb–N1'}) = 2.037(1)$, Sb–N1 2.056(1) Å). Die beiden Azidgruppen liegen in der *trans*-Konfiguration vor.^[19] Im Unterschied zu [N₃Sb(μ-NtBu)₂SbN₃], wo beide Azid-Substituenten eine *endo*-Konformation einnehmen,^[20] wird in **3** eine *exo*-Konformation beobachtet. In Einklang mit vielen Verbindungen,^[21,22] die über eine kovalent gebundene Azidgruppe verfügen (z.B. Sb–NNN), findet man sowohl in **2** als auch in **3** eine *trans*-gewinkelte Konfiguration der Azideinheit (bezüglich des Sb-Atoms) mit N–N–N-Winkeln von 174.0(4)° in **2** und 175.6(2)° in **3**.

Eine Röntgenstrukturanalyse von Kristallen, die entsprechend der Reaktionssequenz in Schema 3 erhalten wurden, bewies die Bildung des neuen B(C₆F₅)₃-stabilisierten 1-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)tetraazastibols. Das Tetraazastibol **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*₂₁/*c* mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Wie in Abbildung 3 illustriert, ist der SbN₄-Ring planar ($\angle \text{N4–Sb–N1–N2} = 0.5(1)^\circ$) wie in den Pentazolen,^[23] Triazadiphospholen,^[9] Tetraazaphospholen^[4,5] und Tetraazarsolen.^[4] Interessant erscheint es, Pniktole (die

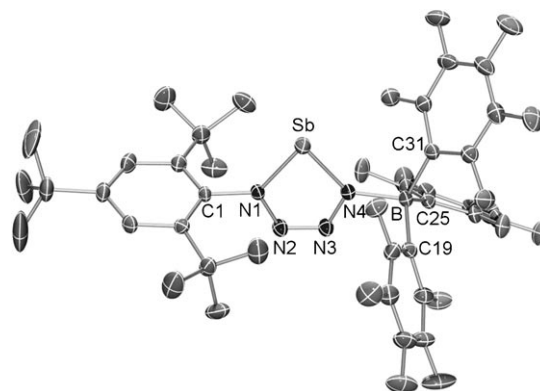


Abbildung 3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **4** im Kristall (ohne H-Atome). Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Sb–N4 1.976(2), Sb–N1 2.000(2), N1–N2 1.352(2), N1–C1 1.447(3), N2–N3 1.272(3), N3–N4 1.357(3), N4–B 1.598(3); N4–Sb–N1 77.01(7), N2–N1–C1 117.0(2), N2–N1–Sb 115.3(1), C1–N1–Sb 127.4(1), N3–N2–N1 115.4(2), N2–N3–N4 117.3(2), N3–N4–B 113.3(2), N3–N4–Sb 115.0(1), B–N4–Sb 131.0(1), N4–Sb–N1–N2 0.5(1).

zweifach koordinierte Pniktogene enthalten) mit Pyrrol (HNC₄H₄) und den Gruppe-15-Analoga des Pyrrols (die dreifach koordinierte Pniktogene enthalten) zu vergleichen. Während Pyrrol planar ist und als heteroaromatisches System angesehen werden kann, liegt das Pniktogen in den schwereren Gruppe-15-Analoga des Pyrrols in einer pyramidalen Umgebung vor, und somit ergibt sich ein nichtaromatischer Heterocyclus.^[24]

Die wichtigsten Strukturdaten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Ein Vergleich der Strukturdaten zeigt, dass der

Tabelle 1: Ausgewählte Strukturdaten (Bindungslängen in Å, Winkel in °) und Zersetzungstemperaturen (°C) von Tetraazapniktolen.

N ₄ E ^[a]	E = N ^[23b]	E = P ^[4]	E = As ^[6]	E = Sb
E–N1	1.322(2)	1.631(4)	1.805(2)	2.000(2)
N1–N2	1.322(2)	1.355(5)	1.349(2)	1.352(2)
N2–N3	1.307(2)	1.286(5)	1.286(3)	1.272(3)
N3–N4	1.338(2)	1.374(5)	1.366(3)	1.357(3)
N4–E	1.307(2)	1.664(3)	1.784(2)	1.975(2)
N1–E–N4	105.4(1)	88.2(2)	82.8(1)	77.01(7)
T _{zers.}	–5	145	190	160

[a] Verknüpfung: N1–E–N4, R–N1–N2–N3–N4–LS, LS = GaCl₃ für P, As; B–(C₆F₅)₃ für Sb, keine LS für N; R = Mes* für P–Sb und Phenyl für N.

N–E–N-Winkel umso kleiner ist, je schwerer das Pniktogen wird: 105.4 (für N) < 88.2 (für P) < 82.8 (für As) < 77.0° (für Sb). Der SbN₄-Ring ist leicht verzerrt mit zwei langen N–N-Bindungen ($d(\text{N1–N2}) = 1.352(2)$ und $d(\text{N3–N4}) = 1.357(3)$ Å) und einer kurzen N–N-Bindung ($d(\text{N2–N3}) = 1.272(3)$). Diese N–N-Abstände von 1.27–1.36 Å sind wesentlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{kov}}(\text{N–N}) = 1.48$ und $d_{\text{kov}}(\text{N=N}) = 1.20$),^[18] was auf einen partiellen Doppelbindungscharakter für alle N–N-Bindungen hindeutet. Für die N2–N3-Bindung kann eine Bindungsordnung von zwei angenommen werden. Obwohl in **4** die Abgabe von N₂

vorgebildet zu sein scheint, wurde fast keine Zersetzung beobachtet. Offensichtlich ist der „nackte“ SbN_4 -Ring kinetisch sehr gut zwischen dem großen Arylrest und der sperrigen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Einheit geschützt.

Partieller Doppelbindungscharakter kann ebenfalls für die beiden Sb-N-Bindungen ($d(\text{Sb-N1}) = 2.000(2)$ und $d(\text{Sb-N4}) = 1.975(2)$ Å) des SbN_4 -Rings angenommen werden (Vergleichswerte für $\text{cyclo-}[(\text{CH})_2(\text{NMe})_2\text{Sb}]^+[\text{SbCl}_4]^-$: $2.025(2)$ und $2.023(2)$ Å),^[25] die im Bereich zwischen einer Einfach- und Doppelbindung liegen ($d_{\text{kov}}(\text{N-Sb}) = 2.11$ und $d_{\text{kov}}(\text{N=Sb}) = 1.91$ Å).^[18] Relativ wenig ist bekannt über Verbindungen mit zweifach koordinierten Sb-Atomen, die eine Sb-N-Doppelbindung enthalten.^[26,27] Die erste vollständig charakterisierte Verbindung mit einer partiellen Sb-N-Doppelbindung ($1.99(2)$ und $2.00(2)$ Å) stellt der viergliedrige kationische Heterocyclus $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{Sb}]^+[\text{AlCl}_4]^-$ als Gegenion dar, über den Veith et al. 1988 berichteten.^[26a]

Die B-N-Bindungslänge mit $1.598(3)$ Å ist im typischen Bereich von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Addukten^[28] (z. B. $1.616(3)$ Å in $\text{CH}_3\text{CN-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$).^[29] Die kurzen Sb-N- und N-N-Bindungen zusammen mit der Planarität sprechen für ein stark delokalisiertes 6π -Elektronensystem, was durch NBO-Rechnungen gestützt wird (NBO = natural bond orbital analysis).^[30,31] Entsprechend der NBO-Analyse sind erwartungsgemäß die Sb-N-Bindungen innerhalb des SbN_4 -Rings stark polarisiert mit Partialladungen von $+1.49$ am Antimon, -0.57 und $-0.71e$ an N1 bzw. N4, während die Bindung zwischen den benachbarten N-Atomen des Rings nahezu kovalent sind ($q(\text{N2}) = -0.04$, $q(\text{N3}) = -0.01e$). Zum Vergleich wurden auch die Ladungen der freien Spezies $\text{Mes}^*\text{N}_4\text{Sb}$ berechnet, die wiederum auf einen elektronenreichen Sb-N-Heterocyclus hinweisen ($q(\text{Sb}) = +1.15$, $q(\text{N1}) = -0.53$, $q(\text{N2}) = -0.08$, $q(\text{N3}) = -0.07$, $q(\text{N4}) = -0.67e$). Der berechnete Ladungstransfer innerhalb des Lewis-Base-Säure-Addukts **4** ist ziemlich groß mit $0.41e$ (vgl. $0.14e$ in $\text{Mes}^*\text{N}_4\text{As-GaCl}_3$ und $0.15e$ in $\text{Mes}^*\text{N}_4\text{P-GaCl}_3$). Eine genaue Betrachtung der Ladungsumverteilung bei der Komplexbildung zeigt, dass sich die positive Ladung am Sb-Atom deutlich erhöht, während die Ladungen der N-Atome nahezu unverändert bleiben (Δq : Sb 0.34 , N1 -0.04 , N2 0.04 , N3 0.06 , N4 $-0.04e$). Daraus folgt, dass der Ladungstransfer hauptsächlich vom Sb-Atom ausgeht und 89% beträgt.

Alle hier vorgestellten Verbindungen **2**, **3** und **4** können als Konstitutionsisomere hinsichtlich der $\text{Mes}^*\text{N}_4\text{Sb}$ -Formel-einheit aufgefasst werden. So gesehen stellt die Umwandlung des Diazids **3** in das Tetraazastibol **4** eine ungewöhnliche Isomerisierung dar, die durch den Einfluss der Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ induziert wird. Zudem wird die Lewis-Säure am Ende der Reaktion zur Adduktbildung benötigt, wodurch der N_4Sb -Ring zusätzlich zwischen dem großen Arylrest und der sperrigen $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Einheit kinetisch geschützt wird. Das $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -stabilisierte Tetraazastibol **4** kann als formales $[3+2]$ -Cycloadditionsprodukt von $[\text{Mes}^*\text{NSb}]^+$ - und N_3^- -Ionen aufgefasst werden. Das erste Tetraazastibol ähnelt aromatischen Kohlenwasserstoffen, die über $(4n+2)$ π -Elektronen verfügen und aus diesem Grund formal den Hückel-Regeln folgen.

Experimentelles

Vorsicht! Kovalente Azide/Tetraazapniktrole sind potenziell gefährlich und können spontan aus verschiedenen Gründen detonieren! Geeignete Sicherheitsvorkehrungen (Sicherheitsschilder, Gesichtsschutz, Lederhandschuhe, Sicherheitsbekleidung) sind daher unerlässlich, besonders wenn man mit größeren Mengen hantiert. Experimentelle Details finden sich in den Hintergrundinformationen.^[15]

Eingegangen am 26. Januar 2011

Online veröffentlicht am 21. April 2011

Stichwörter: Antimon · Azide · Hauptgruppenelementchemie · Strukturaufklärung · Tetraazastibole

- [1] K. Clusius, H. Hurzeler, *Helv. Chim. Acta* **1954**, 37, 798–804.
- [2] a) R. Huisgen, I. Ugi, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2914–2927; b) I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 2324–2330; c) I. Ugi, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 531–537.
- [3] a) A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, *Heterophospholes in Multiple Bonding and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 258–286; b) J. D. Woolins, *Non-Metal Rings, Cages and Clusters*, Wiley, Chichester, **1988**; c) T. Chivers, *A Guide to Chalcogen-Nitrogen Chemistry*, World Scientific, London, **2005**.
- [4] a) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238; b) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2839–2842.
- [5] D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, N. Weding, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 6565–6568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6465–6468.
- [6] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 614–617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 603–606.
- [7] H. Brand, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 22–35.
- [8] A. Schulz, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2009**, 20, 59–62.
- [9] 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.
- [10] M. Kowalewski, B. Krumm, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5319–5322.
- [11] 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) A. Villinger, A. Schulz, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8190–8194; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8017–8020.
- [12] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Struct. Chem.* **2011**, 22, 35–43.
- [13] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5501–5508.
- [14] Ähnliche Austauschreaktionen wurden bereits für Arsen berichtet; siehe z. B.: a) D. Michalik, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11798–11806; b) A. Schulz, P. Mayer, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 8316–8322.
- [15] Angaben zur Synthese und vollständigen Charakterisierung einschließlich der Strukturanalysen von allen betrachteten Spezies finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [16] Eine analoge Reaktion kennt man für $\text{Mes}^*\text{N=AsCl}$: a) P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, H. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1634–1636; b) N. Burford, T. S. Cameron, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, R. Schurko, D. Walsh, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8058–8064.
- [17] Die Verwendung von GaCl_3 als Lewis-Säure führte zur Bildung von $[\text{ClSb}(\mu\text{-NMe}^*)_2\text{SbCl}]$ (**1Cl**); siehe die Hintergrundinformationen.

- [18] Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, Anhang IV.
- [19] a) M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 650–664; b) L. Stahl, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 203–250.
- [20] D. C. Haagenson, L. Stahl, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4491–4493.
- [21] I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 559–568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 511–520.
- [22] Beispiele: a) T. M. Klapötke, A. Schulz, *Main Group Met. Chem.* **1997**, 20, 325–339; b) D. F. Moser, I. Schranz, M. C. Gerrety, L. Stahl, R. J. Staples, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 751–757; c) I. Schranz, L. P. Grocholl, L. Stahl, R. J. Staples, A. Johnson, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3037–3041; d) K. Karaghiosoff, T. M. Klapötke, B. Krumm, H. Nöth, T. Schütt, M. Suter, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 170–179; e) A. C. Filippou, P. Portius, G. Schnakenburg, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12396–12397; f) 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; g) 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.
- [23] a) J. D. Wallis, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 910–911; b) F. Biesemeier, U. Müller, W. Massa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1933–1934.
- [24] a) S. Pelzer, K. Wichmann, R. Wesendrup, P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 6387–6394; b) A. Alparone, H. Reis, M. G. Papadopoulos, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 5909–5918.
- [25] D. Gudat, T. Gans-Eichler, M. Nieger, *Chem. Commun.* **2004**, 2434–2435.
- [26] a) M. Veith, B. Bertschid, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 559, 73–88; b) S. Burck, M. Nieger, D. Gudat, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1263–1267.
- [27] H. A. Spinney, I. Korobkov, G. A. DiLabio, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **2007**, 26, 4972–4982.
- [28] A. Bernsdorf, H. Brand, R. Hellmann, M. Köckerling, A. Schulz, A. Villinger, K. Voss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8958–8970.
- [29] H. Jacobsen, H. Berke, S. Doering, G. Kehr, G. Erker, R. Froehlich, O. Meyer, *Organometallics* **1999**, 18, 1724–1735.
- [30] Die Rechnungen wurden auf dem B3LYP-Niveau durchgeführt. Für H, C, N, B und F wurde ein Standard-6-31 + G(d)-Basissatz und für Sb ein quasirelativistisches Pseudopotential (ECP46MWB_VTZ) mit einem Triple-Zeta-Basissatz verwendet.
- [31] a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1*; b) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, 169, 41–62; c) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum, New York, **1988**, S. 227; d) F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**, zit. Lit.