

# Über Reaktionsprodukte aus Carbamoylaziden und Antimon(V)-chlorid bzw. Chlorwasserstoff/Antimon(V)-chlorid

Wolfgang Buder<sup>1)</sup> und Armin Schmidt \*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart,  
D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

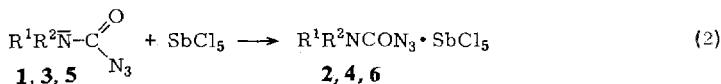
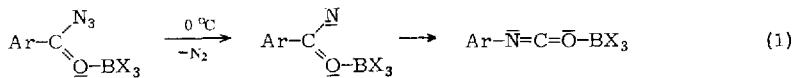
Eingegangen am 10. Mai 1973

Carbamoylazide reagieren mit Antimon(V)-chlorid unter Bildung von 1:1-Addukten. IR-Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die Lewis-Säure an das Carbonyl-Sauerstoffatom gebunden ist. Mit Chlorwasserstoff/Antimon(V)-chlorid bilden sich die am Sauerstoff protonierten Carbamoylazide. Die IR-Spektren wurden zugeordnet.

**Reaction Products of Carbamoyl Azides with Antimony(V) Chloride resp. Hydrogenchloride/Antimony(V) Chloride**

Carbamoyl azides react with antimony(V) chloride to form the 1:1-addition compounds. By i.r. spectroscopy could be shown that the Lewis acid is added to the carbonyl group. Hydrogenchloride/antimony(V) chloride leads to oxygen-protonated carbamoyl azides. The i.r. spectra were assigned.

Nach Fahr et al.<sup>2)</sup> reagieren aromatische Acylazide mit Bortrihalogeniden bei tiefer Temperatur unter Bildung von 1:1-Addukten. Diese Verbindungen, bei denen die Lewis-Säure an den Carbonylsauerstoff gebunden ist, sind sehr zersetzblich und spalten nach Gl. (1) oberhalb 0°C Stickstoff ab. Das dabei entstehende Primäraddukt lagert sich gleichzeitig zum Isocyanat-Bortrihalogenid-Addukt um.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
1, 2	H	H
3, 4	H	CH <sub>3</sub>
5, 6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

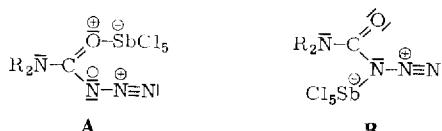
Von uns durchgeführte Umsetzungen von Carbamoylaziden mit Antimon(V)-chlorid führen nach Gl. (2) ebenfalls zu 1:1-Addukten. Diese zeigen jedoch bei Raum-

<sup>1)</sup> W. Buder, Teil einer der Univ. Stuttgart einzureichenden Dissertation.

<sup>2)</sup> E. Fahr und L. Neumann, Liebigs Ann. Chem. 715, 15 (1968); 721, 14 (1969).

temperatur keinerlei Zersetzungerscheinung und sind ähnlich thermisch stabil wie 1:1-Addukte aus Alkylaziden und Antimon(V)-chlorid<sup>3,4)</sup>, bei denen die Lewis-Säure an das  $\alpha$ -N-Atom der Azidgruppierung addiert ist.

Möglicherweise ist die bemerkenswerte Stabilität von **2**, **4** und **6** dadurch bedingt, daß das Antimon(V)-chlorid ebenfalls an das  $\alpha$ -N-Atom der Azidgruppe angelagert ist, obwohl auch hier wie bei den 1:1-Addukten aus Carbamidsäurechloriden und Antimon(V)-chlorid<sup>5)</sup> der Carbonylsauerstoff als Donor-Atom fungieren darf. In welcher der in Betracht gezogenen Strukturen **A** oder **B** die dargestellten Verbindungen vorliegen, sollte mit Hilfe schwingungsspektroskopischer Untersuchungen entschieden werden können.



Bei Addition der Lewis-Säure an die Carbonylgruppe ist zu erwarten, daß die CO-Valenzabsorption langwellig verschoben wird<sup>5,6)</sup>, während die antisymmetrische  $N_3$ -Valenzschwingung nur wenig beeinflußt werden sollte. Wenn die Addukte in der Form **B** vorliegen, muß die antisymmetrische  $N_3$ -Valenzschwingung um ca. 50  $\text{cm}^{-1}$  kürzerwellig absorbieren<sup>4,7)</sup>, die CO-Valenzschwingung dagegen sollte unwe sentlich verändert werden.

Ein Vergleich der IR-Spektren von **1**, **3** und **5**<sup>8)</sup> mit denen von **2**, **4** und **6** (Tab. 1) zeigt, daß sowohl die CO- als auch die  $N_3$ -Absorptionen in ihrer Lage verändert werden, weshalb zunächst eine Entscheidung zwischen den Formen **A** oder **B** nicht möglich ist. Wenn man jedoch nicht nur die unmittelbar von der Addition der Lewis-Säure betroffenen Bindungen betrachtet, sondern auch die dadurch verursachten elektronischen Veränderungen innerhalb des Grundgerüstes, dann stehen die beobachteten Effekte nur mit der Form **A** in Übereinstimmung.

Tab. 1. Vergleich der CO-, CN- und  $N_3$ -Valenzabsorptionen der Carbamidsäureazide **1**, **3** und **5**<sup>8)</sup> mit denen der entsprechenden 1:1-Addukte **2**, **4** und **6**

	$\text{H}_2\text{NCON}_3$ <sup>8)</sup> (1)	$\text{H}_2\text{NCON}_3 \cdot \text{SbCl}_5$ <sup>2)</sup> (2)	$\text{CH}_3\text{NHCON}_3$ <sup>8)</sup> (3)	$\text{CH}_3\text{NHCON}_3 \cdot \text{SbCl}_5$ <sup>4)</sup> (4)	$(\text{CH}_3)_2\text{NCON}_3$ <sup>8)</sup> (5)	$(\text{CH}_3)_2\text{NCON}_3 \cdot \text{SbCl}_5$ <sup>6)</sup> (6)
$\nu_{\text{as}}\text{NCO}(\text{C}=\text{O})$	1685	1640	1678	1632	1695	1648
$\nu_{\text{s}}\text{NCO}(\text{C}-\text{NR}_2)$	1345	1428	1250	1348	1236	1272
$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$	2170	2190	2140	2150	2158	2180

<sup>3)</sup> J. Goubeau, E. Allenstein und A. Schmidt, Chem. Ber. **97**, 884 (1964).

<sup>4)</sup> A. Schmidt, Chem. Ber. **99**, 2976 (1966); Habilitationsschrift, Univ. Stuttgart 1970; Z. Anorg. Allg. Chem. **381**, 31 (1971).

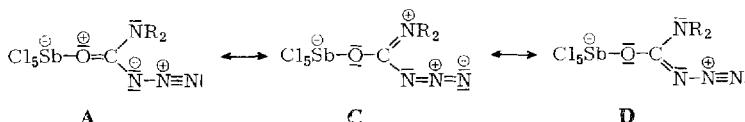
<sup>5)</sup> D. Beierl und A. Schmidt, Chem. Ber. **106**, 1637 (1973).

<sup>6)</sup> P. N. Gates und E. F. Mooney, J. Chem. Soc. **1964**, 4648; B. P. Susz und P. Chalandon, Helv. Chim. Acta **41**, 1332 (1958).

<sup>7)</sup> J. S. Thayer und R. West, Inorg. Chem. **4**, 114 (1965); N. Wihberg und K. H. Schmid, Chem. Ber. **100**, 741 (1967).

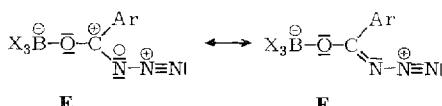
<sup>8)</sup> W. Buder und A. Schmidt, Spectrochim. Acta **29 A**, 1429 (1973).

Wenn das Antimon(V)-chlorid an den Carbonylsauerstoff gebunden ist, dann lässt sich der elektronische Grundzustand der Moleküle durch die Grenzstrukturen beschreiben.



Das Elektronendefizit am Sauerstoffatom der Form A wird durch eine starke Polarisation der CO-Bindung ausgeglichen, was durch die Grenzformeln C und D formal dargestellt wird und was auch die Erniedrigung der CO-Valenzabsorption erklärt. Hierbei spielt die Grenzstruktur C gegenüber D eine gewichtigere Rolle, wie bereits früher gezeigt werden konnte<sup>9)</sup>. Die damit verbundene Erhöhung des Bindungsgrades der zur CNR<sub>2</sub>-Gruppierung ausgerichteten CN-Bindung kommt durch die kurzwellige Verschiebung der symmetrischen NCO-Valenzabsorption (Tab. 1) beim Übergang vom Carbamoylazid zur Additionsverbindung zum Ausdruck. Daß die antisymmetrische N<sub>3</sub>-Valenzschwingung bei höheren Frequenzen absorbiert, obwohl die Lewis-Säure am Sauerstoff gebunden ist, hängt damit zusammen, daß auch D in geringem Umfang am Grundzustand beteiligt ist und damit die Azidgruppe in Richtung NN-Einfach- und NN-Dreifachbindung polarisiert wird.

Die Tatsache, daß die Aminogruppierung dem durch die Polarisierung der CO-Bindung positivierten C-Atom negative Ladung zur Verfügung stellt, ist der Grund für die erheblich höhere Stabilität dieser Verbindungen gegenüber den Acylazid-Bortrihalogenid-Addukten.



In den letzteren wird die positive Formalladung am C-Atom der Form **E** nicht vom Substituenten Ar sondern vom  $\alpha$ -N-Atom der Azidgruppe ausgeglichen (Grenzform **F**). Eine derartige Inanspruchnahme von Elektronen verhindert den stabilisierenden Bindungsausgleich in der Azidgruppe<sup>10)</sup> wie in Grenzform **C** und führt zum beobachteten Zerfall der Verbindungen.

In Tab. 2 wurde versucht, die beobachteten IR-Absorptionsbanden den entsprechenden Eigenschwingungen von **2**, **4** und **6** zuzuordnen. Um die Zuordnung der Schwingungsspektren zu erleichtern bzw. zu sichern, wurde auch das 1:1-Addukt **2** (ND<sub>2</sub> statt NH<sub>2</sub>) des deuterierten Carbamoylazids (**1**, ND<sub>2</sub> statt NH<sub>2</sub>)<sup>8</sup> dargestellt.

Auffallend ist hier die kurzwellige Verschiebung der NH-Valenz- und die langwellige Verschiebung der NH-Deformationsabsorptionen in **2** und **4** gegenüber **1** und **3**. Dies ist dadurch bedingt, daß die in den freien Carbamoylaziden ausgebildeten intermolekularen H-Brückenbindungen zwischen Amidgruppierung und Carbonylsauerstoff<sup>8)</sup> in den Additionsverbindungen nicht mehr auftreten können, weil die Akzeptorstelle durch Antimon(V)-chlorid besetzt ist.

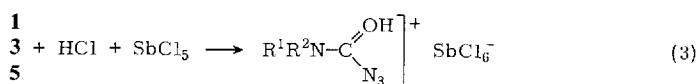
<sup>9)</sup> A. Schmidt, Chem. Ber. 100, 3319, 3725 (1967).

10) A. Schmidt, Chem. Ber. **101**, 4015 (1968); **103**, 3923 (1970).

Tab. 2. Zuordnung der IR-Spektren der 1:1-Addukte **2**, **2** (ND<sub>2</sub> statt NH<sub>2</sub>), **4** und **6** aus Carbamoylaziden und Antimon(V)-chlorid

Zuordnung	NH <sub>2</sub> CON <sub>3</sub> · SbCl <sub>5</sub> <b>2</b>	ND <sub>2</sub> CON <sub>3</sub> · SbCl <sub>5</sub> <b>2</b> (ND <sub>2</sub> statt NH <sub>2</sub> )	CH <sub>3</sub> NHCON <sub>3</sub> · SbCl <sub>5</sub> <b>4</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCON <sub>3</sub> · SbCl <sub>5</sub> <b>6</b>
νNH, ND	3448 st 3350 st	2592 st 2442 st	3360 st	—
νCH	—	—	2940 s	2940 s
ν <sub>as</sub> N <sub>3</sub>	2190 sst	2170 sst	2190 st	2180 st
ν <sub>as</sub> NCO	1640 st	1600 st	1632 sst	1648 sst
δNH, ND	1531 mst	1155 sm	1472 mst	—
δCH	—	—	1410 sm 1370 sm	1465 s 1455 sm 1420 m 1382 mst
ν <sub>s</sub> NCO	1428 st	1413 sst	1348 m	1272 st
ν <sub>s</sub> N <sub>3</sub>	1219 st	1236 m 1218 sm	1219 mst	1229 sm
ρ, γNH, ND	1061 m	872 sm	?	—
ρ, γCH	—	—	1152 s 1040 s	1150 s 1054 s
νC—N <sub>3</sub>	928 s	968 m	910 sm	976 s
ν <sub>as</sub> N—CH <sub>3</sub>	—	—		846 sm
ν <sub>s</sub> N—CH <sub>3</sub>	—	—	739 m	642 m
δ, γN <sub>3</sub>	725 sm 711 mst 555 m	720 m 680 m 532 m	642 532 s	729 mst 534 m
Gerüst- deformation	564 mst 520 s	440 m 410 m	596 mst 496 m	519 ss 482 s
ν <sub>as</sub> SbCl	345 st 330 st	340 sst	340 sst	338 sst

Die Carbonyl-Sauerstoffatome von **1**, **3** und **5** fungieren nicht nur als Akzeptor für H-Brückenbindungen oder Lewis-Säuren, sondern auch für Protonen. In Gegenwart von Antimon(V)-chlorid setzen sich **1**, **3** und **5** bei  $-78^{\circ}\text{C}$  nach Gl. (3) glatt mit Chlorwasserstoff unter Bildung der protonierten Carbamoylazide **7**, **8** und **9** um. Bei Raumtemperatur spalten diese Substanzen leicht Chlorwasserstoff ab, was sowohl die Präparierung der Produkte als auch deren analytische und spektroskopische Untersuchung erschwerte.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>7</b>	H	H
<b>8</b>	H	CH <sub>3</sub>
<b>9</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

Die in Tab. 3 zugeordneten IR-Spektren dieser Verbindungen unterscheiden sich nur unwesentlich von denen von **2**, **4** und **6**. Eine gewisse Ausnahme machen die Absorptionen der CO-Valenzschwingungen (antisymmetrische NCO-Valenzschwingungen), die gegenüber den freien Carbamoylaziden in den 1:1-Addukten um ca. 50  $\text{cm}^{-1}$  langwellig verschoben auftreten, dagegen in den Verbindungen **7**, **8** und **9** eine langwellige Verschiebung von nur etwa 15  $\text{cm}^{-1}$  erfahren. Dies dürfte, wie aus den annähernd gleichen Lagen der symmetrischen NCO-Valenzabsorptionen hervorgeht, wahrscheinlich auf einen Masseneffekt zurückzuführen sein, der bei weitgehend gleichen Bindungsverhältnissen der NCO-Gruppierungen zu einer längerwelligen Lage der antisymmetrischen NCO-Valenzabsorption führt, wenn am Carbonylsauerstoff zunehmend schwerere Substituenten addiert werden.

Tab. 3. Zuordnung der IR-Spektren der protonierten Carbamoylazide **7**, **8** und **9**

Zuordnung	$\text{NH}_2\text{CON}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{SbCl}_5$ <b>7</b>	$\text{CH}_3\text{NHCON}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{SbCl}_5$ <b>8</b>	$(\text{CH}_3)_2\text{NCON}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{SbCl}_5$ <b>9</b>
$\nu\text{NH, OH}$	3420 m 3355 st 3275 m	3320 bis 3140 sst br.	3290 m br.
$\nu\text{CH}$	—	2940 s	2940 ss
$\nu_{\text{as}}\text{N}_3$	2200 st	2190 st	2190 st
$\nu_{\text{as}}\text{NCO}$	1670 st	1670 st	1670 st
$\delta\text{NH}$	1533 st	1548 st	—
$\delta\text{CH}$	—	1450 sm 1415 m	1480 mst 1420 m
$\nu_{\text{s}}\text{NCO}$	1432 s	1375 st	1280 mst
$\delta\text{OH}$	1238 m	?	1235 s
$\nu_{\text{s}}\text{N}_3$	1210 m	1225 st	1195 m
$\rho\text{NH}$	1180 m? 1050 s	—	—
$\rho, \gamma\text{CH}$	—	1033 mst	1114 sm 1060 s
$\nu\text{C—N}_3$	920 s	885 s	963 s
$\gamma\text{NH}$	860 s br.	?	—
$\nu_{\text{as}}\text{N—CH}_3$	—		845 s
$\nu_{\text{s}}\text{N—CH}_3$	—	735 mst	628 s?
$\delta, \gamma\text{N}_3$	725 s 710 mst 590 st?	700 st 565 s?	720 Sch 685 s 520 s?
Gerüst-deformationen	590 st 500 s 480 s 435 s	635 st 565 s 490 sm	628 s 520 s 475 s
$\nu_{\text{as}}\text{SbCl}$	335 st	330 st	338 st

Herrn Professor Dr. E. Allenstein und dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart danken wir für die Überlassung von Chemikalien und Geräten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Hilfe zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

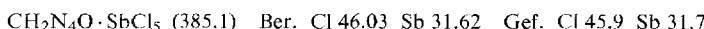
Alle Umsetzungen wurden in absolutem Dichlormethan und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4000 bis 1320  $\text{cm}^{-1}$  als Verreibung in Hostaflon und zwischen 1320 und 250  $\text{cm}^{-1}$  in Nujol mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden Beckman IR-Spektrophotometer IR 10 aufgenommen.

### 1) Carbamoylazide

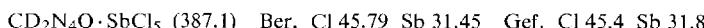
1 wurde nach Thiele<sup>11)</sup>, 1 (ND<sub>2</sub> statt NH<sub>2</sub>) nach Buder<sup>8)</sup>, 3 und 5 wurden nach Lieber et al.<sup>12)</sup> dargestellt.

2) Zur Darstellung der 1:1-Addukte 2, 4 und 6 wurden die entsprechenden Carbamoylazide in ca. 50 ml Dichlormethan bei 0°C mit der Lösung einer äquimolaren Menge Antimon(V)-chlorid in ca. 20 ml Dichlormethan versetzt. Nach Ende der exothermen Reaktion wurde das Lösungsmittel abgezogen. Die Addukte blieben als farblose bis schwach gelbliche, kristalline und feuchtigkeitsempfindliche Festkörper zurück, wobei die Ausbeuten notwendigerweise quantitativ waren.

a) *Addukt 2*: Ansatz 0.58 g (6.75 mmol) Carbamoylazid (1) und 2.02 g (6.76 mmol) Antimon(V)-chlorid. Schmp. 58–61°C (Zers.).



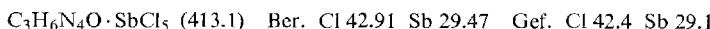
*Addukt 2* (ND<sub>2</sub> statt NH<sub>2</sub>): Ansatz 0.70 g (7.95 mmol) Dideuteriocarbamoylazid (1; ND<sub>2</sub> statt NH<sub>2</sub>) und 2.38 g (7.95 mmol) Antimon(V)-chlorid.



b) *Addukt 4*: Ansatz 0.48 g (4.79 mmol) Methylcarbamoylazid (3) und 1.44 g (4.79 mmol) Antimon(V)-chlorid. Schmp. ab 99°C Zers.



c) *Addukt 6*: Ansatz 1.06 g (9.31 mmol) Dimethylcarbamoylazid (5) und 2.79 g (9.31 mmol) Antimon(V)-chlorid. Schmp. ab 110°C Zers.



3) Zur Darstellung der *Chlorwasserstoff-Antimon(V)-chlorid-Addukte* 7, 8 und 9 wurden jeweils ca. 10 mmol der 1:1-Additionsverbindungen 2, 4 bzw. 6 in Dichlormethan gelöst und bei –78°C Chlorwasserstoff eingeleitet. Sofort fielen farblose, feinkristalline Produkte aus, die bei –30°C abfiltriert und bei dieser Temp. i. Vak. getrocknet wurden. Ausbeuten wurden nicht bestimmt. Schmpp. wurden wegen der hohen Chlorwasserstofftension bei Raumtemp. nicht bestimmt.

	Analyse	
	Cl	Sb
7: [CH <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O]SbCl <sub>6</sub> (421.5)	Ber. 50.47 Gef. 49.8	28.88 29.1
8: [C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub> O]SbCl <sub>6</sub> (435.6)	Ber. 48.83 Gef. 48.1	27.95 28.1
9: [C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub> O]SbCl <sub>6</sub> (449.6)	Ber. 47.31 Gef. 47.6	27.08 27.0

<sup>11)</sup> J. Thiele und O. Stange, Liebigs Ann. Chem. **283**, 37 (1894).

<sup>12)</sup> E. Lieber und C. N. R. Rao, Chem. Rev. **65**, 379 (1965).