

Forschung Wissenschaft

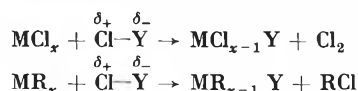
Substitutionsreaktionen mit Halogen(+I)-Verbindungen*

Von KURT DEHNICKE

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn (BRD)

Summary

Compounds of general formula Cl—Y (or Br—Y), in which Y is more electronegative than the halogen, undergo substitution reactions with many metal chlorides (bromides) and metal organyls:



The driving force of these reactions is the mutual neutralization of the oppositely charged chlorine species $\text{Cl}^\oplus/\text{Cl}^\ominus$ or of $\text{Cl}^\oplus/\text{R}^\ominus$. By variation of the Y-component [e. g. Y = $\frac{1}{2}\text{O}$, F, NO_3 , N_3 , NCO , $\text{C}(\text{CN})_3$], the way to a large number of substitution products is opened, which in several cases lead to further interesting compounds.

I. Reaktionen von ClF (ClF_3 , BrF_3)

Der Elektronegativitätsunterschied (nach PAULING)¹ zwischen Chlor und Fluor ($\Delta_x = 1,0$) entspricht für die $\overset{\delta_+}{\text{Cl}}-\overset{\delta_-}{\text{F}}$ -Bindung einer Cl—F-Polarisierung. Bei der Kombination mit Metallchloriden, in denen die Chloratome entgegengesetzt polarisiert sind ($\overset{\delta_+}{\text{M}}-\overset{\delta_-}{\text{Cl}}$), besteht daher Veranlassung zum Ladungsausgleich, was zur Substitution eines Cl-Liganden gegen einen F-Liganden führt. Am Beispiel der Reaktion von ClF mit Antimonpentachlorid sei dies demonstriert:



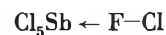
Eine Reihe definierter Fluoridchloride können auf diese Weise erhalten werden. Tabelle 1 gibt einen Überblick.

Über den möglichen Reaktionsmechanismus von Gl. (1) liegen keine Untersuchungen vor, doch kann der Primär-

Tabelle 1. Übersicht der nach (1) erhaltenen Fluoridchloride

Edukt	Produkt	Bemerkungen	Literatur
SbCl_5	SbFCl_4	Tetramer, Sb—F—Sb-Brücken ⁸	2
SbCl_5 , SbFCl_4	SbF_3Cl_2	ionisch: $[\text{SbCl}_4]^\oplus$ $[\text{Sb}_2\text{F}_3\text{Cl}_2]^\ominus$ ⁹	3
TiCl_4	TiF_2Cl_2	Wahrscheinlich über Ti—F—Ti-Brücken assoziiert	4
TiBr_4	TiF_3Br	Über TiF_2 -Ti-Brücken verknüpft (KZ = 6)	5
SnCl_4	SnF_2Cl_2	Nach Mößbauer-Spektrum ¹⁰ polymer, KZ = 6 für die Sn-Atome	6

schritt in einer Donator-Akzeptor-Wirkung vermutet werden:



In ganz analoger Weise wie ClF reagieren ClF_3 und BrF_3 . Über weitere Reaktionen zur Herstellung von Fluoridhalogeniden wurde zusammenfassend von WEIDLEIN⁷ berichtet.

Verschiedene Fluoridchloride, insbesondere SbF_3Cl_2 , sind technisch wichtige Fluorierungsmittel¹¹. Die leichte Übertragung des Fluorids wird von verschiedenen Autoren^{3,6,9} mit der gegenüber den reinen Fluoriden größeren Metall-Fluor-Bindungslänge in Zusammenhang gebracht. Das äußert sich schwingungsspektroskopisch in einer langwelligeren Verschiebung der Metall-Fluor-Valenzschwingungen, kristallographisch durch deutlich größere Bindungslängen. Am Beispiel der bemerkenswerten Struktur des SbF_3Cl_2 , die als $[\text{SbCl}_4]^\oplus$ $[\text{F}_4\text{ClSb}-\text{F}-\text{SbClF}_4]^\ominus$ aufzufassen ist⁹, soll das zusammen mit $[\text{SbF}_2\text{Cl}_4]^\ominus$ ¹² im Vergleich zu $[\text{SbF}_6]^\ominus$ in Tabelle 2 veranschaulicht werden.

Tabelle 2. Zusammenstellung einiger Sb—F-Bindungslängen und Valenzschwingungsfrequenzen

$[\text{F}_4\text{ClSb}-\text{F}-\text{SbClF}_4]^\ominus$ ⁹ $r_{\text{Sb}-\text{F}}$ [Å]	ν_{SbF} [cm^{-1}]	<i>cis</i> - $[\text{SbF}_2\text{Cl}_4]^\ominus$ ¹² ν_{SbF} [cm^{-1}]		$[\text{SbF}_6]^\ominus$ ¹³ r_{SbF} [Å]	ν_{SbF} [cm^{-1}]
1,89 bis 1,96 (terminal)	655 } A_1	630, 612	B_1	1,78	660 F_{1u}
1,97 bis 2,02 (Brücke)					
	609 E	547	A_1		

* Eingegangen am 6. März 1973.

¹ L. PAULING, *Grundlagen der Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1973.² K. DEHNICKE und J. WEIDLEIN, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1087.³ K. DEHNICKE und J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.* 323 (1963) 267.⁴ K. DEHNICKE, *Naturwiss.* 52 (1965) 660.⁵ G. LANCE und K. DEHNICKE, *Naturwiss.* 53 (1966) 38.⁶ K. DEHNICKE, *Chem. Ber.* 98 (1965) 280.⁷ J. WEIDLEIN, *Z. Chem.* 9 (1969) 134.⁸ H. PREISS, *Z. Chem.* 6 (1966) 350.⁹ H. PREISS, *Z. anorg. allg. Chem.* 389 (1972) 254.¹⁰ L. E. LEVCHUK, J. R. SAMS und F. AUBKE, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 43.¹¹ R. R. McNARY, Amer. Pat. 1934943 (1931).¹² U. MÜLLER, K. DEHNICKE und K. S. VORRES, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30 (1968) 1719.¹³ R. D. PEACOCK und D. W. A. SHARP, *J. Chem. Soc.* 1959, 2762.

Die SbCl-Bindungsabstände werden demgegenüber entsprechend verkürzt⁹. Die bekannten präparativen Vorschriften, wonach bei Fluorierungen mit SbF₃ etwas SbCl₅ «als Katalysator» zugefügt werden soll, lassen sich unter dem geschilderten Gesichtspunkt verstehen, wenn hierbei durch Ligandenaustausch ein partiell fluoriertes Antimonpentachlorid entsteht, das die eigentliche Fluorierung besorgt.

II. Reaktionen des Cl₂O

Der Elektronegativitätsunterschied zwischen Chlor und Sauerstoff ($\Delta\chi = 0,5$)¹ führt auch für die Cl-O-Bindung zu einer deutlichen Polarisierung in Richtung O-Cl. Für die Cl₂O-Molekel besteht daher bei der Kombination mit Metallchloriden, in denen die entgegengesetzte Polarisierung M-Cl vorliegt, die Möglichkeit zum energetisch günstigen Polaritäts- (oder Redox-)ausgleich. Am Beispiel der Umsetzung mit Titan-tetrachlorid sei der Bruttoumsatz einer solchen Reaktion formuliert¹⁴:

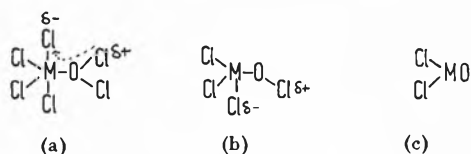


Die Folge ist eine Substitution zweier Chloridliganden gegen einen Sauerstoffliganden (Oxidchloridbildung) und das Entstehen von Chlor als Konsequenz des Cl/Cl-Ladungsausgleichs.

Die Struktur des Cl₂O-Moleküls¹⁵ läßt mit einem Cl-O-Cl-Bindungswinkel von 110,8° Donatorfunktionen des O-Atoms erwarten, die allerdings gegenüber dem H₂O-Molekül (Bindungswinkel 104,5°) schwächer sein sollten, was sowohl eine Folge des größeren Bindungswinkels als auch auf sterische Gegebenheiten zurückzuführen ist. Wenngleich bisher keine Solvate des Cl₂O mit Lewis-Säuren isoliert wurden, spricht für die Lewis-Basizität des Cl₂O die Beobachtung, daß Reaktionen im Sinne von Gl. (2) mit Partnern, die nur über sehr geringe (SiCl₄, GeCl₄) oder keine Akzeptoreigenschaften (POCl₃) verfügen, ausbleiben¹⁶. Dagegen finden Umsetzungen mit Metallchloriden, die ausgeprägte Akzeptoreigenschaften besitzen, ohne Komplikationen bei sehr schonenden Temperaturen statt.

Tabelle 3 gibt eine Übersicht.

Man kann den Primärschritt in einer Donator-Akzeptor-Wechselwirkung vermuten (a), deren Folge die in Pfeilrichtung angedeutete Induktion ist, die ihrerseits die



Polarisierung der entgegengesetzt geladenen Cl-Spezies verstärkt, was zur Hypochloritbildung (b) bzw. bei Wiederholung mit dem zweiten Cl-Atom der Hypo-

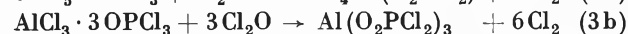
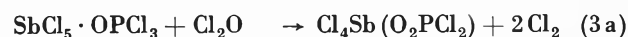
Tabelle 3. Überblick über die nach (2) zugänglichen Oxidhalogenide

Edukt	Produkt	Bemerkungen	Literatur
TiCl ₄	TiOCl ₂	Polymer, gelb	14
TiBr ₄	TiOBr ₂	Polymer, tiefgelb	17
ZrCl ₄	ZrOCl ₂	Ionisch-polymer	18
SnCl ₄	SnOCl ₂	Nach dem Mößbauer-Spektrum ²⁰ sind beide Oxidhalogenide isostrukturell	19
SnBr ₄	SnOBr ₂	Polymer, violett	21
PbCl ₄	PbOCl ₂		
VOCl ₃	VO ₂ Cl	Polymer, rotorange	22
TaCl ₅	TaOCl ₃	Polymer	23
PCl ₅	POCl ₃		24
SbCl ₅	SbOCl ₃	Polymer, Sb-O-Sb-Brücken	25
SbFCl ₄	SbOFCl ₂	Polymer, Sb-O-Sb-Brücken	26
MoCl ₅ · POCl ₃	MoO ₂ Cl ₂ · POCl ₃	Mo-O-Mo-Brücken, oktaedrisches Molybdän	27
MoCl ₅	MoOCl ₄		28

chloritgruppe zur Oxidchloridsynthese führt¹⁴. Tatsächlich läßt sich die Hypochloritstufe für die Reaktion von Cl₂O mit CaCl₂ beweisen, bei der die Umsetzung auf der Stufe von (b) haltmacht²⁹.

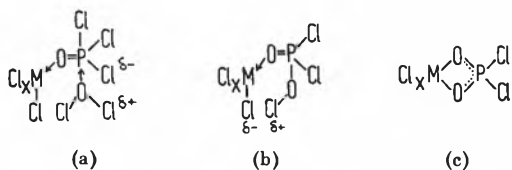
Die Anwendung von Modellgleichung (2) zur Präparierung von Oxidchloriden hat gegenüber herkömmlichen Verfahren den Vorteil, bei Zimmertemperatur abzulaufen, was die Herstellung temperaturempfindlicher Oxidchloride gestattet (PbOCl₂, VO₂Cl), das als Nebenprodukt entstehende Chlor verursacht keine Sekundärreaktionen, die Oxidchloride entstehen in hoher Reinheit. In begrenztem Umfang ist die Reaktion auch auf die Darstellung von Oxidbromiden anwendbar (TiOBr₂, SnOBr₂), wobei allerdings wegen der Komplikation von Cl/Br-Austausch bei fortschreitender Reaktion auf größere Ausbeuten verzichtet werden muß. Für Vergleiche zu anderen Oxidhalogenidsynthesen sei auf zusammenfassende Literatur verwiesen³⁰.

Die beschriebenen Umsetzungen verlaufen ohne Nebenreaktionen nur beim Arbeiten ohne Lösungsmittel oder bei Anwesenheit unpolarer Lösungsmittel, wie CCl₄. Benutzt man dagegen das stark solvatisierende Lösungsmittel POCl₃, so reagiert dieses in kontrollierter Weise mit, wobei sich Dichlorphosphate bilden. Solche Reaktionen vollziehen sich nach den in den Gleichungen (3a bis b) formulierten Beispielen:



Für die Beurteilung des Reaktionsablaufes ist wichtig, daß in Lösungen von Metallchloriden in POCl₃ die Metalle, soweit sie Lewis-acid sind, mittels des O-Atoms der POCl₃-Molekeln koordiniert sind³¹. Sie kommen daher für einen nukleophilen Angriff der Cl₂O-Molekel nicht mehr in Betracht. Andererseits erinnern wir uns der Resistenz des POCl₃ gegenüber Cl₂O, die auf das Fehlen von Akzeptoreigenschaften zurückgeführt wurde. Eine Folge der Donatorfunktion des O-Atoms am POCl₃ ist es aber offensichtlich, die Akzeptoreigenschaften am

P-Atom induziert, so daß die koordinierte POCl_3 -Molekel gegenüber Cl_2O als Akzeptor wirksam wird (a)³². Hierfür spricht auch die Erniedrigung der PO-Valenzschwingungsfrequenz des freien POCl_3 (1295 cm^{-1}) auf $\sim 1270\text{ cm}^{-1}$ in POCl_3 -Addukten³³.



Durch anschließenden zweimaligen Ladungsausgleich δ_+ δ_- Cl/Cl kommt es zur Hypochloritbildung (b) und schließlich zum Entstehen des Dichlorphosphats (c)³².

Auf andere Methoden zur Herstellung von Dichlorphosphaten kann hier nicht eingegangen werden; man vergleiche hierzu³⁴.

Das Entstehen von Dichlorphosphaten erkennt man IR-spektroskopisch an den beiden sehr intensiven PO_2 -Valenzschwingungen dieser Gruppe, die mit asymmetrischem Charakter bei etwa 1200 cm^{-1} , mit symmetrischen bei $\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. Eine weitere starke Absorption bei $\sim 1270\text{ cm}^{-1}$ zeigt solvatisiertes POCl_3 an, weitere Banden im Bereich 1050 bis 900 cm^{-1} deuten auf terminal gebundene O-Atome von Metallen hin. Abb. 1 (a bis c) geben charakteristische Beispiele wieder.

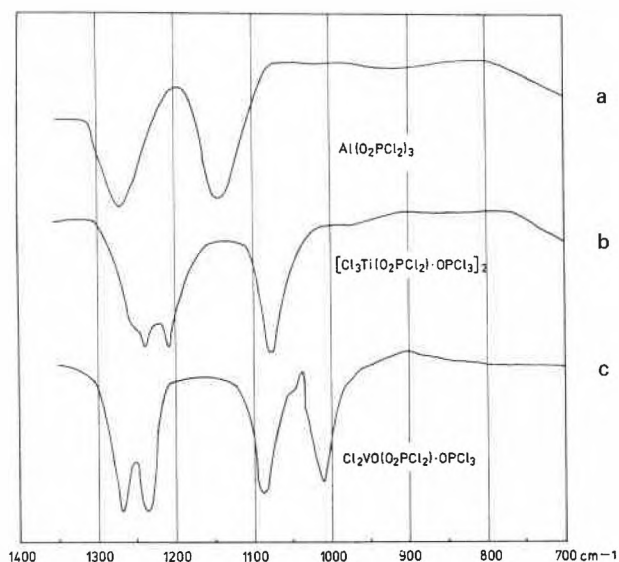


Abb. 1. IR-Spektren von $\text{Al}(\text{O}_2\text{PCL}_2)_3$ (a), $[\text{Cl}_3\text{Ti}(\text{POCl}_2)_2\text{O}_2\text{PCL}_2]_2$ (b) und $\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCL}_2) \cdot \text{POCl}_3$ (c) im Bereich der PO-Valenzschwingungen

Tabelle 4 gibt eine Übersicht der nach der Cl_2O -Methode dargestellten Dichlorphosphate.

Das der Dichlorphosphatgruppe entgegengebrachte Interesse beruht u.a. auf den verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten (I bis V)^{37, 27}:

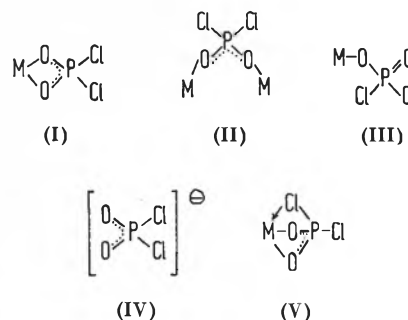


Tabelle 4. Zusammenstellung der nach Reaktion (3) erhaltenen Dichlorphosphate

Verbindung	Koordinationsart der PO_2Cl_2 -Gruppe	Literatur
$\text{Be}(\text{O}_2\text{PCL}_2)_2$	IV	35
$\text{M}(\text{O}_2\text{PCL}_2)_3$	II	35
$\text{M} = \text{Al, Ga, In, Fe}$		
$[\text{Cl}_3\text{Sb}(\text{O}_2\text{PCL}_2)]_2$	II	36
$\text{Cl}_2\text{VO}(\text{O}_2\text{PCL}_2) \cdot \text{POCl}_3$	I	37
$\text{Tl}(\text{O}_2\text{PCL}_2)_3$	I	32
$\text{Bi}(\text{O}_2\text{PCL}_2)_3 \cdot \text{POCl}_3$	I	34

Man entnimmt Tabelle 4, daß die Dichlorphosphatgruppe bevorzugt als zweizähliger Ligand auftritt, was zu den offensichtlich bevorzugten $\text{M}_2\text{O}_4\text{P}_2$ -Achtringstrukturen führt. Es sei bemerkt, daß auch die nach anderen Verfahren erhaltenen Dichlorphosphate meistens zu Polymeren des Verknüpfungstyps II führen. Dagegen ist das Auftreten als einzähliger Ligand (III) auf wenige Beispiele beschränkt; zu erwähnen sind

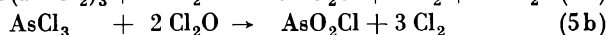
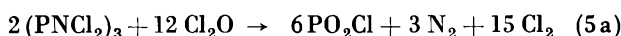
- ¹⁴ K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 309 (1961) 266.
- ¹⁵ J. D. DUNITZ und K. HEDBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 72 (1950) 3108.
- ¹⁶ K. DEHNICKE, *Chem. Ber.* 97 (1964) 3358.
- ¹⁷ K. DEHNICKE, *Chem. Ber.* 98 (1965) 290.
- ¹⁸ K. DEHNICKE und K.-U. MEYER, *Z. anorg. allg. Chem.* 331 (1964) 121.
- ¹⁹ K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 308 (1961) 72.
- ²⁰ H.-S. CHENG und R. H. HERBER, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1315.
- ²¹ K. DEHNICKE, *Naturwiss.* 51 (1964) 535.
- ²² K. DEHNICKE, *Chem. Ber.* 97 (1964) 3354.
- ²³ K. DEHNICKE, *Naturwiss.* 52 (1965) 58.
- ²⁴ P. SPRING, *Bull. Acad. Sci. Belgique* 2 (1875) 39, 895.
- ²⁵ K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 312 (1961) 237.
- ²⁶ K. DEHNICKE und U. MÜLLER, *Z. Naturforsch.* 22b (1967) 263.
- ²⁷ K. DEHNICKE und A.-F. SHIHADA, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- ²⁸ L. DORN, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1963; D. L. KEPERT, *The Early Transition Metals*, Academic Press, London 1972, S. 277.
- ²⁹ W. v. TIESENHOLT, *J. prakt. Chem.* [2] 73 (1906) 316.
- ³⁰ K. DEHNICKE, *Angew. Chem.* 77 (1965) 22.
- ³¹ I. LINDQUIST, *Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen*, Band IV, Springer, 1963.
- ³² S. KAUFFMANN und K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 347 (1966) 318.
- ³³ E. W. WARTENBERG und J. GOUBEAU, *Z. anorg. allg. Chem.* 329 (1964) 269.
- ³⁴ A. KLOPSCH und K. DEHNICKE, *Z. Naturforsch.* 27b (1972) 1304.
- ³⁵ H. MÜLLER und K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 350 (1967) 231.
- ³⁶ K. DEHNICKE und R. SCHMITT, *Z. anorg. allg. Chem.* 358 (1968) 1.
- ³⁷ A.-F. SHIHADA und K. DEHNICKE, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOP}(\text{O})\text{Cl}_2$ ³⁸ und $(\text{CH}_3)_3\text{GeOP}(\text{O})\text{Cl}_2$ ³⁹ sowie Lösungen von $\text{Nd}(\text{O}_2\text{P}(\text{Cl}_2)_3)_3$ in POCl_3 , denen ZrCl_4 als Koordinationskonkurrent der brückengebundenen $\text{O}_2\text{P}(\text{Cl}_2)$ -Gruppen zugesetzt wurde⁴⁰. Auch der Typ V, in dem die PO_2Cl_2 -Gruppe als dreizähliger Ligand fungiert, scheint selten zu sein; er wurde bislang nur in dem polymeren $\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{P}(\text{Cl}_2)) \cdot \text{POCl}_3$ gefunden²⁷.

In den bisher beschriebenen Reaktionen des Cl_2O gelangte stets das eingesetzte Metallchlorid im Überschuß zur Anwendung. Benutzt man umgekehrt Cl_2O im Überschuß, so gelingt in manchen Fällen ein vollständiger Ersatz von Chlorid gegen Oxidsauerstoff. Interesse an solchen Reaktionen besteht im Hinblick auf die Darstellung von Oxidfluoriden, wie es am Beispiel des TiOF_2 formuliert sei:

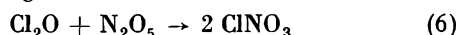


Die Reaktion läßt sich experimentell mühelos bewerkstelligen, indem das durch Überleiten von Cl_2 über HgO erhaltene Cl_2O bei -20° auf vorgelegtes Fluoridchlorid aufkondensiert und anschließend die Kühlung beseitigt wird, so daß das Cl_2O einige Zeit über der Probe am Rückfluß siedet ($K_p \text{Cl}_2\text{O} = 3,8^\circ$)⁴. Auf diese Weise erhält man außer TiOF_2 auch SbOF_3 ⁴¹ (aus SbF_3Cl_2) und SbO_2F ⁴¹ (aus SbFCl_4). Hingegen erwiesen sich SnF_2Cl_2 und $\text{Na}[\text{SbF}_2\text{Cl}_4]$ gegenüber Cl_2O als inert. In einigen Fällen führt auch die Anwendung überschüssigen Dichlormonoxides nicht zum vollständigen Cl/O -Austausch, was für die Darstellung der polymeren Oxidchloride PO_2Cl , AsO_2Cl und SbO_2Cl von Bedeutung ist¹⁶:



III. Reaktionen von ClNO_3

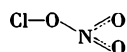
Chlornitrat entsteht durch direkte Vereinigung von Cl_2O und N_2O_5 in langsamer Reaktion bei -78° ⁴²:



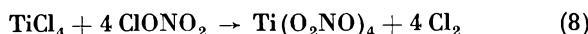
wobei die Kinetik verwickelt ist, da in diesem System hauptsächlich Reaktion von NO_2 beobachtet wird, das aus N_2O_5 entsteht⁴³:



Nach dem IR-Spektrum⁴⁴ kommt der Molekel die Struktur



zu; für den flüssigen Zustand läßt die hohe Trouton-Konstante⁴³ von 25,1 auf Assoziation schließen. Die ausgeprägte δ_+ δ_- -Polarisierung^{42,44,45} läßt Reaktionen mit Metallchloriden zu:



Über die auf diese Weise erhaltenen solvutfreien Nitrate, die meist bei -80° entstehen, unterrichtet Tabelle 5.

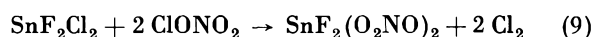
Tabelle 5. Übersicht über die nach Modellgleichung (8) erhaltenen Nitrate

Edukt	Produkt	Bemerkungen	Literatur
BCl_3	$\text{B}(\text{NO}_3)_3, \text{BONO}_3$	Leicht zersetzlich	45
AlCl_3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$		45
InBr_3	$\text{NO}_3^+ [\text{In}(\text{NO}_3)_3]^-$, $\text{In}(\text{NO}_3)_3, \text{InONO}_3$	Folgeprodukte durch Thermolyse	47
TiCl_4	$\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$	Leicht sublimierbar (KZ am Ti = 8) ⁴⁸	45
ZrCl_4	$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$	Sublimierbar, isotyp mit $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$	46
SnCl_4	$\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$	Sublimierbar, Struktur ⁵⁴ wie $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$	45
ThCl_4	$(\text{NO}_3^+)_2 [\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4, \text{ThO}(\text{NO}_3)_2$	Folgeprodukte durch Thermolyse	47
VOCl_3	$\text{VO}(\text{NO}_3)_3$		45
CrO_2Cl_2	$\text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$		45
BrCl	BrNO_3	Struktur analog ClNO_3	45
JCl_3	$\text{J}(\text{NO}_3)_3$		45
JO_3JCl_2	$\text{JO}_3[\text{J}(\text{NO}_3)_2]$		45

Verbindungen mit sehr unpolaren Metall-Chlor-Bindungen bzw. koordinativ gesättigten Zentralatomen, wie SO_2Cl_2 , SiCl_4 ⁴⁵ und PtCl_2 ⁴⁹, reagieren nicht mit Chlornitrat.

Über zahlreiche andere Wege zur Präparierung von Metallnitratensei auf die Zusammenfassungen von ADDISON *et al.*⁵⁰ verwiesen.

Eine für die Darstellung von Oxidfluoriden nützliche Variante besteht in der Reaktion von Chlornitrat mit definierten Fluoridchloriden, bei der gemäß der Elektro negativitätsverhältnisse die Fluoridliganden unberührt bleiben und zunächst Fluoridnitrate entstehen:



In einer zweiten Stufe lassen sich diese Fluoridnitrate thermisch zu Oxidfluoriden zersetzen:

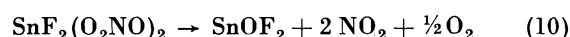


Tabelle 6 gibt eine Übersicht der auf diese Weise zugänglichen Fluoridnitrate und Oxidfluoride.

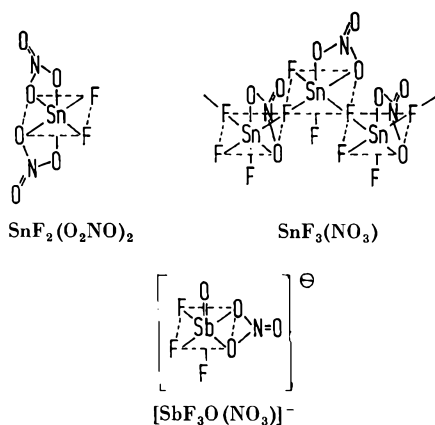
Tabelle 6. Reaktionsprodukte von Fluoridhalogeniden mit Chlornitrat

Edukt	Fluoridnitrat	Oxidfluorid	Bemerkungen	Literatur
SnF_2Cl_2	$\text{SnF}_2(\text{NO}_3)_2$	SnOF_2	Polymer, KZ am Zinn = 6	6
TiF_3Br	$\text{NO}_3^+ [\text{TiF}_3(\text{NO}_3)_2]$	TiOTiF_6	Ionisch	5
AsF_3Cl_2	$\text{AsF}_3(\text{NO}_3)_2$	AsOF_3	Polymer	51
SbF_3Cl_2	$\text{SbF}_3(\text{NO}_3)_2$	SbOF_3	Polymer	52, 51
SbFCl_4	$\text{SbF}(\text{NO}_3)_4$	SbO_2F	Polymer	52, 51
$\text{Na}[\text{SbF}_2\text{Cl}_4]$	$\text{Na}[\text{SbF}_2(\text{NO}_3)_4]$	$\text{Na}[\text{SbO}_2\text{F}_2]$	Anion polymer	12
SnFCl	$\text{SnF}_3(\text{NO}_3)$	Sn_2OF_6	Polymer	52

In Abschnitt II war darauf hingewiesen worden, daß Cl_2O mit unpolaren Chloriden nicht reagiert; aus der glatt verlaufenden Umsetzung des SnF_2Cl_2 mit Chlornitrat kann auf eine gegenüber Cl_2O größere Polarität der $\text{Cl}-\text{O}$ -Bindung im Chlornitrat geschlossen werden.

C. C. ADDISON und Mitarbeiter⁵⁰ haben darauf aufmerksam gemacht, daß die Nitratogruppe in zahlreichen

Schwermetallnitraten als zweizähliger Ligand aufzutreten vermag, was für $\text{Ti}(\text{O}_2\text{NO})_4$ zur Koordinationszahl 8 am Titanatom führt, wie die Kristallstrukturbestimmung zeigt⁴⁸. Röntgenographisch konnten solche Strukturen auch für $[\text{Co}(\text{O}_2\text{NO})_4]^{4-}$ ⁵³ und $\text{Sn}(\text{O}_2\text{NO})_4$ ⁵⁴ sowie schwingungsspektroskopisch auch für $\text{Zr}(\text{O}_2\text{NO})_4$ ⁴⁶ nachgewiesen werden. Eine Reinterpretation der IR-Spektren einiger der in Tabelle 6 aufgeführten Fluoridnitratre läßt ebenfalls Schlüsse auf das Vorliegen chelatartig gebundener Nitratgruppen zu:

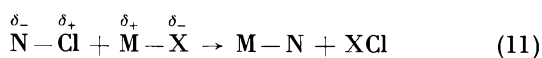


IV. Reaktionen mit N-Cl-Verbindungen

Bei gleich großen Werten der Elektronegativitäten von Stickstoff und Chlor ist für die N-Cl-Bindung *a priori* keine nennenswerte Polarität zu erwarten. Diese wird im Einzelfall von den am Stickstoff gebundenen Resten abhängen – die gegebenenfalls am α -Atom gebundenen Reste sind für unsere Betrachtungen ohne Interesse. Die Beeinflussung der N-Cl-Bindung und damit ihre Polarität durch verschiedene Faktoren wurden von JANDER *et al.*⁵⁵ diskutiert. Danach sind zu berücksichtigen

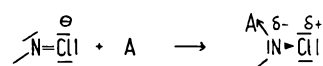
- Ladungseffekte durch freie Elektronenpaare am Stickstoff (und Chlor),
- induktive Effekte,
- Doppelbindungsanteile, die sowohl die $\text{>N}=\overset{\ominus}{\text{Cl}}\text{-}$ -Polarisierung als auch eine $\overset{\ominus}{\text{N}}=\overset{\oplus}{\text{Cl}}$ -Polarisierung ermöglichen, sowie
- die Hybridisierung am N-Atom.

Für die hier interessierenden Substitutionsreaktionen des allgemeinen Typs,



sind die unter a) bis d) genannten Einflüsse zwar wichtig, doch nicht allein ausschlaggebend. So wurde die für den Ablauf von Reaktion (11) notwendige «Umpolung» einer N-Cl-Bindung des Typs $\text{>N}=\overset{\ominus}{\text{Cl}}$ in $\overset{\delta_+}{\text{N}}-\overset{\delta_-}{\text{Cl}}$

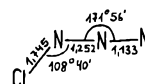
durch den Primärschritt einer Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am N-Atom mit einem Lewis-Akzeptor A erreicht⁵⁶:



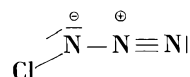
Die Einschätzung des Erfolgs einer Umsetzung nach (11) hängt somit nicht allein von dem primär vorliegenden ($\delta+$)-Charakter am Chloratom ab, sondern auch von dem Ausmaß der Wechselwirkung des N-Atoms mit dem Lewis-Akzeptor. Ein typisches Beispiel hierfür ist das im folgenden zu besprechende Chlorazidmolekül.

a) Reaktionen des Chlorazids

Das ClN_3 -Molekül ist nach dem IR-Spektrum⁵⁷ in Argon-Matrix sowie nach dem Mikrowellenspektrum⁵⁸ als gewinkeltes Molekül (Symmetrie C_s) mit im wesentlichen sp^3 -Hybridisierung am α -N-Atom anzusprechen:

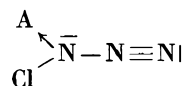


Die Struktur läßt somit eine formale Bindungsbeschreibung wie folgt zu:

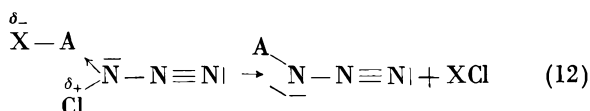


Für eine Wechselwirkung mit einem Lewis-Akzeptor kommt daher praktisch ausschließlich das α -N-Atom in Betracht:

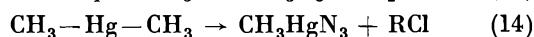
- M. SCHMIDT, H. SCHMIDBAUR und A. BINGER, *Chem. Ber.* 93 (1960) 872.
- M. SCHMIDT, H. SCHMIDBAUR und I. RUIDISCH, *Angew. Chem.* 73 (1961) 408.
- C. Y. LIANG, E. J. SCHIMITSCHEK und J. A. TRIAS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 1098.
- K. DEHNICKE und J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.* 342 (1966) 225.
- M. SCHMEISSER, W. FINK und K. BRÄNDLE, *Angew. Chem.* 69 (1957) 780; M. SCHMEISSER, *Inorg. Synthesis* 9 (1967) 127.
- H. MARTIN, *Angew. Chem.* 70 (1958) 97.
- K. BRÄNDLE, M. SCHMEISSER und W. LÜTTKE, *Chem. Ber.* 93 (1960) 2300.
- M. SCHMEISSER und K. BRÄNDLE, *Angew. Chem.* 73 (1961) 388.
- J. WEIDLEIN, U. MÜLLER und K. DEHNICKE, *Spectrochim. Acta* 24A (1968) 253.
- M. SCHMEISSER und G. KÖHLER, *Angew. Chem.* 77 (1965) 456.
- C. D. GARNER und S. C. WALLWORK, *J. Chem. Soc. (A)* 1966, 1496.
- J. STRÄHLE und K. DEHNICKE, unveröffentlicht.
- C. C. ADDISON und N. LOGAN, *Adv. Inorg. Chem. & Radiochem.* 6 (1964) 71; C. C. ADDISON und D. SUTTON, *Progr. Inorg. Chem.* 8 (1967) 195.
- K. DEHNICKE und J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.* 342 (1966) 225.
- J. WEIDLEIN und K. DEHNICKE, *Chem. Ber.* 98 (1965) 3053.
- F. A. COTTON und J. G. BERGMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 2941; *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1208.
- C. D. GARNER, D. SUTTON und S. C. WALLWORK, *J. Chem. Soc. (A)* 1967, 1949.
- K. HÖHNE, J. JANDER, K. KNUTH und D. SCHLEGEL, *Z. anorg. allg. Chem.* 386 (1971) 316.
- K. DEHNICKE, *Angew. Chem.* 79 (1967) 253.
- D. E. MILLIGAN und M. E. JACOX, *J. Chem. Physics* 40 (1964) 2461.
- R. L. COOK und M. C. L. GERRY, *J. Chem. Physics* 53 (1970) 2525.



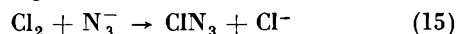
Der hierdurch ausgelöste induktive Effekt hat eine Positivierung am Cl-Atom zur Folge, was die Voraussetzung ist für eine anschließende Sekundärreaktion des Cl mit einem an A gebundenen Liganden X, dessen negative Polarisierung durch den erwähnten induktiven Effekt noch verstärkt wird⁵⁶:



Zwei praktische Beispiele sind in den folgenden Reaktionen formuliert:



Man kann solche Umsetzungen präparativ nutzen, wenn man die sehr einfache Chlorazidsynthese⁵⁹ anwendet, bei der man mit Stickstoff verdünntes Chlor in wässrige Natriumazidlösung einleitet und dafür Sorge trägt, daß keine Druckschwankungen auftreten, die zur Explosion des gasförmigen Chlorazids führen:

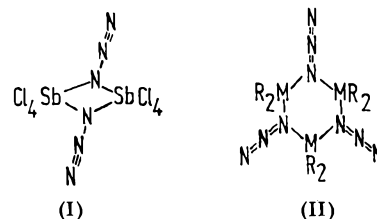


In Tabelle 7 sind die nach den Beispielen der Reaktionen (13) und (14) zugänglichen Azide zusammengestellt.

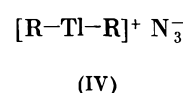
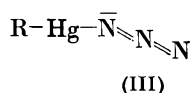
Tabelle 7. Zusammenstellung der nach (13) und (14) zugänglichen Azide

Edukt	Produkt	Bemerkungen	Literatur
BCl_3	BCl_2N_3	Trimer, explosiv	60
BBr_3	BBr_2N_3	Darstellung aus BrN_3 , trimer, explosiv	60
TiCl_4	TiCl_3N_3	Polymer, explosiv	59
SnCl_4	SnCl_2N_3	Polymer, explosiv	59
VOCl_3	VOCl_2N_3	Explosiv	59
VCl_4	VCl_3N_3	Struktur unbekannt, explosiv	61
TaCl_5	TaCl_4N_3	Dimer	62
SbCl_5	SbCl_4N_3	Dimer, geringe Explosionsneigung	63
CrO_2Cl_2	CrO_2ClN_3	Explosiv	
MoCl_5	MoCl_4N_3	Explosiv, nicht isoliert	64
WCl_6	WCl_5N_3	Explosiv, nicht isoliert	64
R---Hg---R ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7, \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{cyclo-C}_6\text{H}_5, \text{cyclo-C}_6\text{H}_9, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$)	R---Hg---N_3	Monomere Moleküle, nur beim längeren Erhitzen explosiv	
R---Cd---R ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$)	R---Cd---N_3	Polymer, geringe Explosionsneigung	67
$\text{C}_2\text{H}_5\text{---O---Cd---CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCdN}_3$	Tetramer, geringe Explosionsneigung	67
R---Zn---R ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$)	RZnN_3	Polymer, explosiv	68
AlR_3 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$)	R_2AlN_3	Trimer, nicht explosiv	69, 70
GaR_3 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$)	R_2GaN_3	Trimer, nicht explosiv	70, 71
InR_3 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$)	R_2InN_3	Dimer, nicht explosiv	70
TlR_3 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$)	R_2TlN_3	Ionisch, nicht explosiv	70
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlClN}_3$	Trimer	72
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlF}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlFN}_3$	Nichtisoliertes Zwischenprodukt	72

Die aufgeführten Azide neigen vielfach zu Assoziationen, die eine Folge von Überschusselektronen am α -N-Atom der N_3 -Gruppe und Elektronenmangel am Metall sind. Beispiele sind das einen zentrosymmetrischen Sb_2N_2 -Ring bildende Tetrachloroantimonazid (I) bei dem nach der Kristallstrukturbestimmung⁷³ die β - und γ -N-Atome oberhalb und unterhalb der Ringebene liegen (Molekülsymmetrie C_{2h}). Eine interessante Struktur weist auch das ebenfalls dimere Tetrachlorotantalazid $[\text{Cl}_4\text{TaN}_3]_2$ auf, das zwei Formeleinheiten in der



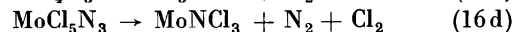
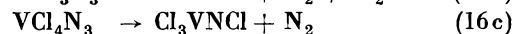
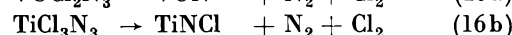
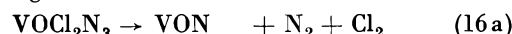
Elementarzelle enthält, von denen die eine der Struktur von (I) entspricht, bei der anderen β - und γ -N-Atome jedoch in der Ta_2N_2 -Ringebene liegen (Molekülsymmetrie D_{2h})⁶². Andere Beispiel stellen die planare Ringe (Symmetrie D_{3h}) bildenden Dialkylaluminium- und -galliumazide⁶⁹⁻⁷¹ (II) dar, bei denen offenbar durch die Ringbildung eine erstaunliche thermodynamische Stabilisierung erfolgt. Die reizvolle Strukturvielfalt der Azide offenbart sich weiterhin in den monomeren Moleküle bildenden Alkylquecksilberaziden^{65,66} (III), die zur Punktgruppe C_s gehören, sowie in den ionischen Spezies wie



Diäthylthalliumazid (IV), in dessen mit $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ isoelektronischem Kation die freie Drehbarkeit der C_2H_5 -Gruppen durch den festen Zustand behindert ist⁷⁰.

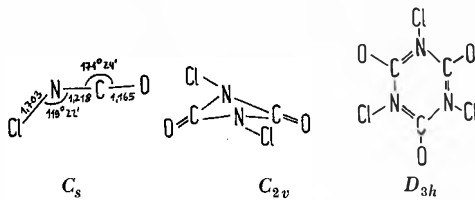
Zur Orientierung über andere Methoden zur Darstellung von Aziden sowie über ihre Strukturen sei auf zusammenfassende Artikel verwiesen^{74,75}.

Neben dem den Aziden entgegengebrachten strukturellen Interesse verdienen auch einige Folgereaktionen der Azide Aufmerksamkeit, die zu verschiedenen Nitridverbindungen führen, wie in den folgenden Beispielen nur kurz angemerkt werden kann^{59,61,64}:



b) Reaktionen des Chlorisocyanats

Die Verbindung ClNCO ist als Monomeres, Dimeres und Trimeres bekannt. Die Ergebnisse der mit Hilfe von Elektronenbeugungsmessungen⁷⁶ und Mikrowellenspektren⁷⁷ am ClNCO ermittelten Struktur sowie die schwingungsspektroskopisch bestimmten Molekülsymmetrien von $(\text{ClNCO})_2$ ⁷⁸ und $(\text{ClNCO})_3$ ⁷⁹ sind wie folgt:



Die Struktur von ClNCO weist eine große Ähnlichkeit mit der des ClN_3 auf, so daß Umsetzungen im Sinne von Gl. (11) vorauszusagen sind. An zwei Beispielen ist das mit Erfolg geprüft worden⁸⁰:



Methylquecksilberisocyanat bildet – wie CH_3HgN_3 – monomere Moleküle, die am N-Atom gewinkelt sind C_s ⁸⁰. Abb. 2 gibt das Schwingungsspektrum mit den wichtigsten Zuordnungen wieder.

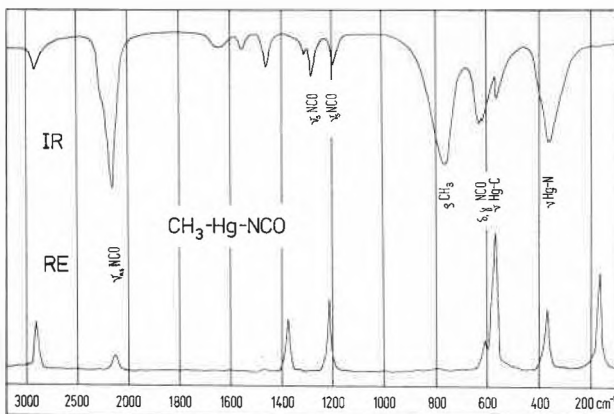


Abb. 2. Schwingungsspektrum von CH_3HgNCO

Der Ablauf dieser Reaktionen weist zwar auf einen deutlich ausgeprägten (δ^+)-Charakter des Chloratoms hin, doch beobachtet man eine gegenüber ClN_3 abgeschwächte Reaktionsfreudigkeit. Man kann dafür den merklich größeren ClNCO -Bindungswinkel verantwortlich machen, der einer sp^2 -Hybridisierung nahekommt, wodurch die Bildung eines primären Adduktes erschwert wird.

Während über entsprechende Substitutionsreaktionen des dimeren Chlorisocyanats bisher keine Untersuchungen vorliegen, ist das leicht zu handhabende Trimere («Trichlorcyanursäure») zahlreichen Substitutionen zugänglich. Dabei fällt auf, daß im wesentlichen nur ein Cl -Atom substituierbar ist, während der Versuch einer zweifachen Substitution auf Schwierigkeiten stößt. Die Gründe hierfür sind im einzelnen noch zu klären. Die folgenden Reaktionen geben zwei typische Beispiele wieder:

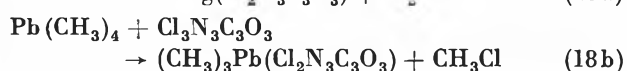
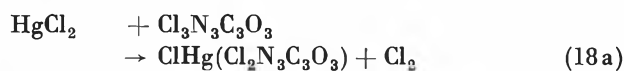
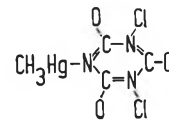


Tabelle 8 gibt eine Übersicht der bisher bekannten Reaktionsprodukte. Die Verbindungen sind weiße, in praktisch allen organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Festkörper, die keine definierten Schmelzpunkte zeigen.

Tabelle 8. Ergebnisse von Substitutionsreaktionen des $(\text{ClNCO})_3$

Edukt	Produkt	Literatur
HgCl_2	$\text{ClHg}(\text{Cl}_2\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3)$	81
HgCl_2	$\text{Hg}(\text{Cl}_2\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3)_2$	81
CH_3HgCl	$\text{CH}_3\text{Hg}(\text{Cl}_2\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3)$	81
AsCl_3	$\text{Cl}_2\text{As}(\text{Cl}_2\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3)$	81
SnCl_4	$\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{Cl}_2\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3)$	81
SnCl_4	$\text{Cl}_2\text{Sn}(\text{Cl}_2\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3)_2$	81
$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{Cl}_2\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3)_2$	81
POCl_3	$\text{Cl}_2\text{OP}(\text{Cl}_2\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3)$	81
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$	$(\text{CH}_3)_3\text{Pb}(\text{Cl}_2\text{N}_3\text{C}_3\text{O}_3)$	81

Von Interesse ist ein Vergleich der Schwingungsspektren des planaren $(\text{ClNCO})_3$ -Moleküls mit dem des mit einer CH_3Hg -Gruppe substituierten Derivats. Da kein Alternativverbot feststellbar ist, wie es für einzelne Klassen der Punktgruppe D_{3h} angehörenden $(\text{ClNCO})_3$ -Moleküls gilt, andererseits aber die charakteristischen Ringschwingungen nach der Substitution im wesentlichen unverändert wiedergefunden werden, darf man auf einen Erhalt der Planarität des Ringes schließen⁸¹:



Auffällig ist die langwellige Verschiebung der N-Cl -Valenzschwingungen (insbesondere der Gegentakt-schwingung):

⁵⁹ K. DEHNICKE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 809.

⁶⁰ P. I. PAETZOLD, M. GAYOSO und K. DEHNICKE, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1173.

⁶¹ J. STRÄHLE und K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 338 (1965) 287.

⁶² J. STRÄHLE, *Z. anorg. allg. Chem.* (im Druck).

⁶³ U. MÜLLER und K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 350 (1967) 113.

⁶⁴ K. DEHNICKE und J. STRÄHLE, *Z. anorg. allg. Chem.* 339 (1965) 171.

⁶⁵ K. DEHNICKE und D. SEYBOLD, *J. Organometal. Chem.* 11 (1968) 227.

⁶⁶ A.-F. SHIHADA und K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.* 26 (1971) 157.

⁶⁷ H. MÜLLER und K. DEHNICKE, *Bol. Soc. Chil. Chim.* 19 (1972) 17.

⁶⁸ H. MÜLLER und K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.* 10 (1967) P 1.

⁶⁹ J. MÜLLER und K. DEHNICKE, *Z. anorg. allg. Chem.* 348 (1966) 261.

⁷⁰ J. MÜLLER und K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.* 12 (1968) 37.

⁷¹ J. MÜLLER und K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.* 7 (1967) P 1.

⁷² V. KRIEG und J. WEIDLEIN, *Z. anorg. allg. Chem.* 368 (1969) 44.

⁷³ U. MÜLLER, *Z. anorg. allg. Chem.* 388 (1972) 207.

⁷⁴ J. S. THAYER und R. WEST, *Adv. Organometal. Chem.* 5 (1967) 169.

⁷⁵ U. MÜLLER, *Structure & Bonding* 14 (1973) 141.

⁷⁶ H. OBERHAMMER, *Z. Naturforsch.* 26a (1971) 280.

⁷⁷ W. H. HOCKING und M. C. L. GERRY, *Chem. Commun.* 1970, 448; *J. Mol. Spectroscopy* 42 (1972) 547.

⁷⁸ R. E. HESTER, R.-B. GIRLING und W. GOTTARDI, *Spectrochim. Acta* 26A (1970) 2363.

⁷⁹ K. DEHNICKE und H. LEIMEISTER, *Z. Naturforsch.* 26b (1971) 1101.

⁸⁰ H. LEIMEISTER und K. DEHNICKE, *J. Organometal. Chem.* 31 (1971) C 3.

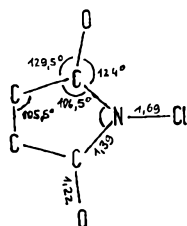
⁸¹ H. LEIMEISTER und K. DEHNICKE, unveröffentlicht.

(CINCO) ₃		CH ₃ Hg(Cl ₂ N ₃ C ₃ O ₃)	
ν_{as} NCl (E')	800 cm ⁻¹	ν_{as} NCl (B ₁)	794 cm ⁻¹
ν_s NCl (A ₁)	673 cm ⁻¹	ν_s NCl (A ₁)	653 cm ⁻¹

Möglicherweise steht dieser Effekt mit einer ($\overset{\delta_+}{N}=\overset{\delta_-}{Cl}$) → — N — $\overset{\delta_-}{Cl}$)-Verlagerung im Zusammenhang. Hier könnte der Schlüssel zum Verständnis des Ausbleibens einer zweiten Substitution liegen.

c) Reaktionen von N-Brom-Dicarbonsäureimiden

Die Stickstoff-Halogen-Bindung in N-Chlor- bzw. N-Brom-Dicarbonsäureimiden weist eine ähnliche, für den Ablauf der Modellgleichung (11) notwendige Polarität auf. Besonders gilt dies für die N-Brom-Verbindungen, z. B. N-Bromsuccinimid, das mit N-Chlorsuccinimid isomorph ist. Aus der Kristallstrukturbestimmung⁸² seien die wesentlichen Daten wiedergegeben:



Das Molekül ist planar, der Stickstoff sp^2 -hybridisiert. Während die N-Cl-Bindungslänge einer Einfachbindung entspricht, kommt den C-N-Bindungen (1,39 Å) im Vergleich zur C-N-Einfachbindung (1,48 Å) und der C=N-Bindung (1,24 Å) ein merklicher Doppelbindungsanteil zu, der zu einer deutlichen Schwächung der C=O-Bindungen führt. Auffällig ist der intermolekulare Cl-O-Abstand, der mit 2,88 Å gegenüber dem Van-der-Waals-Abstand (3,2 Å) etwas verkürzt ist und mit der $\overset{\delta_+}{Cl} \dots \overset{\delta_-}{O}$ -Polarisierung erklärt wird⁸². Ähnliche strukturelle, und damit vom Reaktionsgeschehen her erklärbare Zusammenhänge dürften auch bei anderen N-Halogendicarbonsäureimiden vorliegen. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß in diesen Fällen der Primärschritt von Gl. (11) über das O-Atom als Donatoratom erfolgt. Substitutionsreaktionen mit N-Bromdicarbonsäureimiden sind bisher im wesentlichen auf blei- und thallium-organische Verbindungen beschränkt geblieben. Die Reaktionen verlaufen nach dem Beispiel (19):

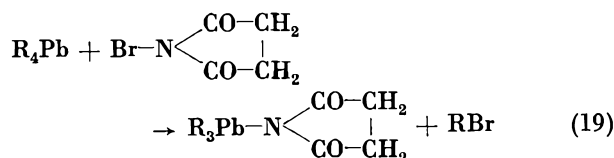


Tabelle 9 gibt eine Übersicht.

Die Ergebnisse zeigen, daß für den Ablauf von Reaktion (19) nicht nur der (δ_+)-Charakter des Halogens von Bedeutung ist, sondern auch die Polarität der Metall-Kohlenstoff-Bindung. Dies kommt bei der Variation der

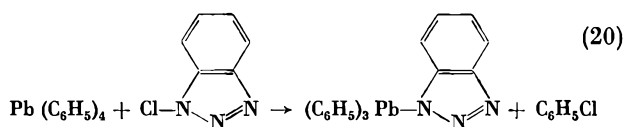
Tabelle 9. Ergebnisse der Reaktionen nach (19)

Edukt	Produkt	Literatur
PbR ₄ (R = CH ₃ , C ₂ H ₅ , C ₄ H ₉ , C ₆ H ₅ , p-CH ₃ C ₆ H ₄ , 2-C ₄ H ₃ S)	R ₃ PbX [X = C ₄ H ₄ O ₂ N (Succinimid)]	83
PbR ₃ R' (R = C ₆ H ₅ , 2-C ₄ H ₃ S; R' = CH ₃ , t-C ₄ H ₉ , CH ₂ -C ₆ H ₅)	R ₂ R'PbX	83
PbR ₂ R' ₂ (R = C ₆ H ₅ ; R' = CH ₃)	RR' ₂ PbX	83
PbRR ₃ (R = C ₆ H ₅ ; R' = CH ₃ , i-C ₄ H ₉)	R' ₃ PbX	83
R ₃ Tl (R = CH ₃ , C ₂ H ₅ , C ₆ H ₅)	R ₂ TlX [X = C ₄ H ₄ O ₂ N, C ₈ H ₄ O ₂ N (Phthalimid)]	84
PbR ₄ (R = C ₆ H ₅ , p-CH ₃ C ₆ H ₄ , 2-C ₄ H ₃ S)	R ₃ PbX [X = C ₆ H ₄ N ₃ (1,2,3-benzo- triazyl)]	85
PbR ₃ R' (R = C ₆ H ₅ , 2-C ₄ H ₃ S; R' = CH ₂ -C ₆ H ₅ , i-C ₃ H ₇)	R ₂ R'PbX	85
PbR ₃ R' [R = C ₆ H ₅ ; R' = CH ₂ CH-CH ₂ , C≡C-C(CH ₃) ₃]	R ₃ PbX	85
(CH ₃) ₃ PbC ₆ H ₅	(CH ₃) ₃ PbX	85
(CH ₃) ₃ SnC ₆ H ₅	(CH ₃) ₃ SnX	85

organischen Reste bei den Bleiverbindungen anhand der Reaktionsprodukte sehr deutlich zum Ausdruck (siehe Tabelle 9).

d) Reaktionen von 1-(N)-Chlor-1,2,3-benzotriazol

Substitution unter Beteiligung der N-Cl-Bindung des (1-(N)-Chlor-1,2,3-benzotriazols sind bisher nur an bleiorganischen Verbindungen sowie am Trimethylphenyl-Zinn⁸⁵ vorgenommen worden (Tabelle 9):



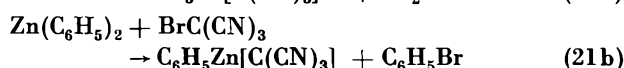
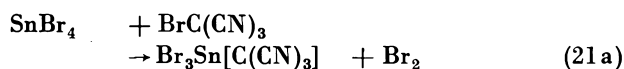
Demgegenüber findet mit Zinntetramethyl keine Umsetzung statt⁸⁵. Die Verbindungen scheinen relativ polare Pb-N-Bindungen zu enthalten, wie ihre hohen Schmelzpunkte zeigen. Reaktion (20) verläuft weitgehend vollständig bei 60 °C in benzolischer Lösung; das reaktive Verhalten der bleiorganischen Komponenten folgt der für die Reaktionen des N-Bromsuccinimids beschriebenen Weise.

V. Reaktionen mit C-Br-Verbindungen

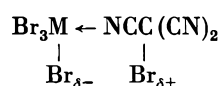
Der Elektronegativitätsskala der Elemente¹ ist zu entnehmen, daß die C-Br-Bindung ($X_C = 2,5$; $X_{Br} = 2,8$) im Sinne einer ($\overset{\delta_+}{C}-\overset{\delta_-}{Br}$)-Polarisierung zu interpretieren ist und somit die Voraussetzung für den Ablauf von Modellgleichung (11) fehlen sollte. Im allgemeinen ist

das natürlich auch der Fall, doch zeigt das bemerkenswerte Beispiel des Bromtricyanmethans, daß besondere strukturelle Gegebenheiten und gegebenenfalls induktive Effekte eine «Umpolung» ermöglichen können.

KÖHLER *et al.*⁸⁶ fanden, daß sowohl Metallbromide als auch Metallorganyle gemäß der folgenden Beispiele reagieren:



Diese Reaktionen lassen sich nur verstehen, wenn man für die C-Br-Bindung eine $\delta_- \delta_+$ (C-Br)-Polarisierung annimmt, zumindest induziert durch den vorgeschlagenen Primärschritt⁸⁶ solcher Umsetzungen:



IR-spektroskopisch ergibt sich für $\text{Br}[\text{C}(\text{CN})_3]$ die Struktur einer trigonalen Pyramide⁸⁷ (Ia), die wesentliche Anteile der Resonanzform (Ib) ermöglicht, wie sie für den Ablauf von Reaktionen des Typs (21) plausibel sind:

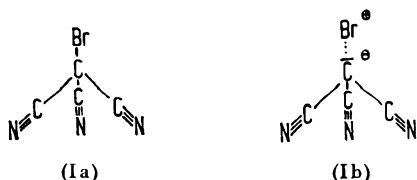
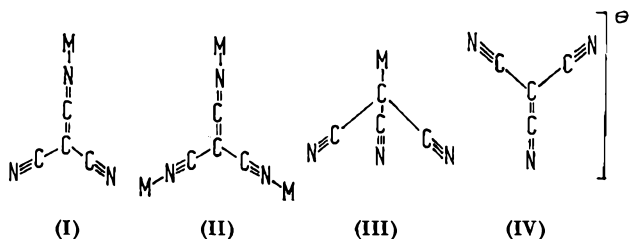


Tabelle 10 gibt einen Überblick der nach Gl. (21) erhaltenen Reaktionsprodukte.

Tabelle 10. Reaktionsprodukte nach Gl. (21)

Edukt	Produkt	Literatur
SnBr_4	$\text{Br}_3\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_3]$	86
TiBr_4	$\text{Br}_3\text{Ti}[\text{C}(\text{CN})_3]$	86
ZrBr_4	$\text{Br}_3\text{Zr}[\text{C}(\text{CN})_3]$	86
SnR_4	$\text{R}_3\text{Sn}[\text{C}(\text{CN})_3]$	86
	(R = C_2H_5 , C_6H_5)	
ZnR_2	$\text{RZn}[\text{C}(\text{CN})_3]$	86
	(R = C_2H_5 , C_6H_5)	
CdR_2	$\text{RCd}[\text{C}(\text{CN})_3]$	86
	(R = C_2H_5 , C_6H_5)	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgBr}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}[\text{C}(\text{CN})_3]$	86

Für die Metalltricyanmethanide eröffnen sich verschiedene Bindungsmöglichkeiten, da diese Gruppen nicht nur als einzähliger (I) N-gebundener⁸⁶, sondern auch als mehrzähliger Ligand (II) fungieren kann⁸⁸. Daneben kennt man auch die C-gebundene Tricyanmethanid-Gruppe (III), z. B. $\text{BrC}(\text{CN})_3$ ⁸⁷, $\text{R}_3\text{SiC}(\text{CN})_3$ ⁸⁹, sowie nach Ausweis der IR-Spektren⁸⁶ auch die ionogene Struktur (IV), die im IR-Spektrum Veranlassung zu nur einer Absorption der CN-Valenzschwingung (Klasse E) gibt, während die symmetrische Valenzschwingung (Klasse A_1') für das ebene Ion nur im Raman-Effekt erlaubt ist. Beispiele hierfür scheinen neben $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_3]$ auch $\text{SnBr}_3[\text{C}(\text{CN})_3]$ und $\text{TiBr}_3[\text{C}(\text{CN})_3]$ zu sein.



VI. Ausblick

Die im vorstehenden geschilderten Reaktionen sind als Beispiele zahlreicher, noch unbearbeiteter präparativer Möglichkeiten zu verstehen. Einerseits fehlt noch jede Systematik bezüglich der metallorganischen bzw. der Metallhalogenidkomponenten, andererseits haben viele Cl-O- bzw. Cl-N-Verbindungen mit voraussagbarem δ_+ Cl-Charakter noch keine Berücksichtigung gefunden. Zu erwähnen sind hier ClOCF_3 ⁹⁰, ClOSO_2F ⁹¹, ClNF_2 ⁹², ClNCCl_2 ⁹³, BrNSO_2F ⁹⁴ sowie die zahlreichen N-Chlor-carbonsäure- und -dicarbonsäureamide, die N-Chlor-sulfonsäurederivate und viele andere mehr. Es ist daher zu erwarten, daß künftig noch eine Fülle neuen experimentellen Materials erarbeitet wird, das sicherlich auch zu weiteren physikalischen Messungen anregen wird.

Demgegenüber scheinen sich manche Cl-N-Verbindungen, zu denen die verschiedensten Chloramine, NCl_3 , RNCl_2 , R_2NCl usw., gehören, zu dem Typ der beschriebenen Umsetzungen nicht zu eignen, was möglicherweise mit der sp^3 -Hybridisierung am N-Atom zusammenhängt. So weist die N-Cl-Bindung des NCl_3 nach Dipolmomentmessungen ($\mu = 0,6 \text{ D}$)⁹⁵ eine im Sinne $\delta_+ \delta_-$ N-Cl zu interpretierende Polarität auf, und die meisten der beschriebenen Substitutionen von Chloraminen⁹⁶, zumindest mit organischen Reaktionspartnern, stehen mit dieser Vorstellung in Einklang.

An dem Zustandekommen der diesem Artikel zugrunde liegenden Experimentalarbeiten waren meine Mitarbeiter wesentlich beteiligt; ihnen allen gilt mein besonderer und herzlicher Dank.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die Stiftung Volkswagenwerk und der Fonds der Deutschen Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeiten in dankenswerter Weise.

⁸² R. N. BROWN, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 711.

⁸³ B. C. PANT, *J. Organometal. Chem.* 24 (1970) 697.

⁸⁴ B. WALTHER und C. ROCKSTROH, *J. Organometal. Chem.* 42 (1972) 41.

⁸⁵ B. C. PANT und J. G. NOLTES, *J. Organometal. Chem.* 36 (1972) 293.

⁸⁶ H. KÖHLER und E. v. MÜLMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* 373 (1970) 222.

⁸⁷ F. A. MILLER und W. K. BAER, *Spectrochim. Acta* 19 (1963) 73.

⁸⁸ H. KÖHLER, *Z. anorg. allg. Chem.* 331 (1964) 237; J. H. ENEMARK und R. H. HOLM, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1516.

⁸⁹ H. KÖHLER und K. H. MAUSHAKE, *J. Organometal. Chem.* 14 (1968) 103.

⁹⁰ D. E. GOULD, L. R. ANDERSON, D. E. YOUNG und W. B. FOX, *Chem. Commun.* 1968, 1564.

⁹¹ C. V. HARDIN, C. T. RATCLIFFE, L. R. ANDERSON und W. B. FOX, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1938.

⁹² K. O. CHRISTE, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1539.

⁹³ H. HAGEMANN, D. ARLT und I. UGI, *Angew. Chem.* 81 (1969) 572.

⁹⁴ K. SEPELT und W. SUNDERMEYER, *Z. Naturforsch.* 26b (1971) 65.

⁹⁵ E. ALLENSTEIN, *Z. anorg. allg. Chem.* 308 (1961) 3.

⁹⁶ P. KOVACIC, M. K. LOWERY und K. W. FIELD, *Chem. Rev.* 70 (1970) 639.