

Armin Schmidt

## Über die Reaktion von Methylazid und Stickstoffwasserstoffsäure mit Antimon(V)-chlorid und tert.-Butylchlorid bzw. Chlorwasserstoff

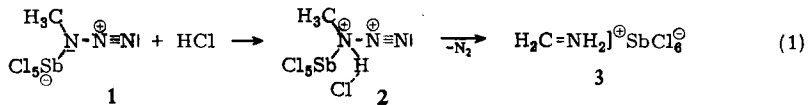
Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Eingegangen am 2. April 1966)

■

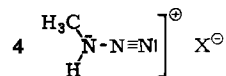
Bei der Umsetzung von Methylazid und Stickstoffwasserstoffsäure mit Antimon(V)-chlorid und tert.-Butylchlorid bzw. Chlorwasserstoff bildeten sich Amino-diazonium-hexachloroantimonate(V). Wie sich aus den Zersetzungstemperaturen ergab, bei denen diese Verbindungen unter Stickstoffabspaltung und Umlagerung in die Hexachloroantimonate(V) der Schiffischen Basen übergingen, nimmt die Stabilität der Diazoniumsalze mit der Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kationen zu. Die IR-Spektren des oberhalb 0° stabilen Methylamino-diazonium-hexachloroantimonats(V), des Amino-diazonium-hexachloroantimonats(V) sowie dessen deuterierten Derivates wurden aufgenommen und diskutiert.

■

Kürzlich berichteten wir über die Reaktion von Methylazid mit Antimon(V)-chlorid und Chlorwasserstoff<sup>1)</sup>. Es gelang uns, bei der Umsetzung von Methylazid mit Antimon(V)-chlorid ein 1:1-Addukt (1) beider Verbindungen zu isolieren. Bei der Reaktion von 1 mit Chlorwasserstoff bzw. Deuteriumchlorid in siedendem Methylenchlorid erhielten wir unter Stickstoffabspaltung Methylenimonium-hexachloroantimonat(V) (3) bzw. dessen *N*-monodeuteriertes Derivat. Wir nahmen damals an, daß die Reaktion nach Gl. (1) über eine Zwischenstufe 2 abläuft, die sofort unter gleichzeitiger Abspaltung von einem Moläquiv. Stickstoff, eines Hexachloroantimonat(V)-Anions und synchronem Platzwechsel eines Wasserstoffatoms in 3 übergeht.



Erheblich wahrscheinlicher ist es jedoch, daß die Reaktion über ein Methylamino-diazoniumsalz der Form 4 ( $\text{X}^- = \text{SbCl}_6^-$ ) abläuft.

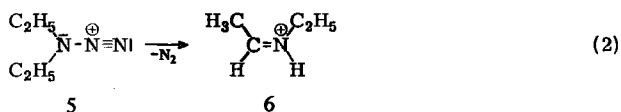


Die Bildung sehr instabiler Alkylamino-diazoniumsalze 4 ( $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$ ) haben auch Pritzkow und Pohl<sup>2)</sup> bei der Umsetzung von Alkylaziden mit starken Säuren angenommen.

1) J. Goubeau, E. Allenstein und A. Schmidt, Chem. Ber. 97, 884 (1964).

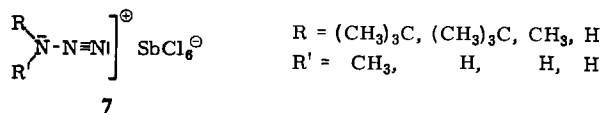
2) W. Pritzkow und G. Pohl, J. prakt. Chem. [4] 20, 132 (1963).

Außerdem haben *Wiberg* und *Schmid*<sup>3)</sup> in einer vorläufigen Mitteilung über die komplexe Reaktion von Triphenylsilylazid mit Triäthylxonium-tetrafluorborat dargelegt, daß intermediär ein bei Raumtemperatur instabiles Diazoniumsalz **5** entstanden sein könnte, das sich entsprechend Gl. (2) in das Salz der Schiffschen Base **6** umlagerte.



Trotz der Instabilität der bisher vermuteten Amino-diazoniumsalze<sup>2,3)</sup> lag es nahe zu untersuchen, ob sich das Zwischenprodukt **4** ( $\text{X}^{\ominus} = \text{SbCl}_6^{\ominus}$ ) der Reaktion nach Gl. (1) isolieren läßt, da wir bei früheren Versuchen<sup>1)</sup> bei möglichst hohen Temperaturen arbeiten mußten, um eine quantitative Bildung von **3** zu erzielen.

In diesem Zusammenhang interessierte auch besonders, in welcher Weise die Substituenten R und R' am  $\alpha$ -Stickstoffatom der Kationen die Stabilität von Salzen des Typs **7** beeinflussen.



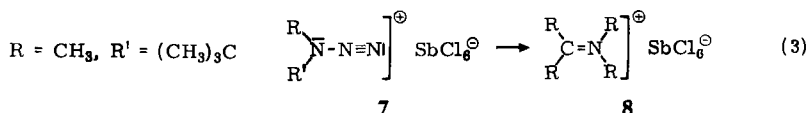
Ersatz des Chlorwasserstoffs durch tert.-Butylchlorid bei der Reaktion von **1** nach Gl. (1) und Umsetzung von Stickstoffwasserstoffsäure mit Antimon(V)-chlorid und Chlorwasserstoff bzw. tert.-Butylchlorid boten die Möglichkeit zur Darstellung einer Reihe von Salzen **7**. Die Bestimmung der Zersetzungstemperaturen ermöglichte den Vergleich der thermischen Stabilität dieser Verbindungen in Abhängigkeit von den Substituenten R und R'.

### Umsetzung von Methylazid bzw. Stickstoffwasserstoffsäure mit tert.-Butylchlorid in Gegenwart von Antimon(V)-chlorid

Bei langsamer Zugabe einer Lösung von tert.-Butylchlorid in Methylenechlorid zu einer Lösung von **1** in Methylenechlorid wurde bei Raumtemperatur sofort in exothermer Reaktion ein Moläquiv. Stickstoff abgespalten. Der bei der Reaktion gebildete farblose, kristalline Niederschlag erwies sich als Dimethyl-isopropyliden-imonium-hexachloroantimonat(V) (**8**, R = CH<sub>3</sub>).

Bei der entsprechenden Umsetzung unter Kühlung der Lösung von **1** in Methylenechlorid auf  $-78^{\circ}$  bildete sich ohne Stickstoffentwicklung ein farbloser, sehr feinkristalliner Niederschlag, der beim Anwärmen des Reaktionsgefäßes auf  $-60^{\circ}$  in ruhiger aber rascher Reaktion Stickstoff abspaltete. Eine geeignete Versuchsanordnung ließ erkennen, daß pro Mol eingesetzten Methylazids ein Mol Stickstoff entstand. Das nach der Stickstoffabspaltung isolierte Produkt erwies sich als **8**, während das nur unterhalb  $-60^{\circ}$  stabile Zwischenprodukt nicht isoliert und analytisch untersucht werden konnte. Wahrscheinlich liegt das Amino-diazoniumsalz **7** (R = CH<sub>3</sub>, R' = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C) vor, das bei  $-60^{\circ}$  ein Moläquiv. Stickstoff abspaltet und unter Wanderung einer Methylgruppe nach Gl. (3) in **8** übergeht.

<sup>3)</sup> *N. Wiberg* und *K. H. Schmid*, *Angew. Chem.* **76**, 381 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 444 (1964).



Die Umsetzung von tert.-Butylchlorid mit einer Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure und Antimon(V)-chlorid im Molverhältnis 1 : 1 lieferte bei Raumtemperatur, ebenfalls unter Stickstoffabspaltung, ein farbloses, kristallines Produkt, das Methylisopropyliden-imonium-hexachloroantimonat(V). Wiederholung der Reaktion bei  $-78^{\circ}$  ergab ein Produkt, bei dem es sich wahrscheinlich ebenfalls um ein Amino-diazoniumsalz **7** ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{R}' = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ) handelt, das aber erst bei  $-25^{\circ}$  unter Abspaltung von einem Moläquiv. Stickstoff in Methylisopropyliden-imonium-hexachloroantimonat(V) überging.

Die bisherigen Ergebnisse bestätigen die Angaben von *Pritzko* und *Pohl*<sup>2)</sup> sowie von *Wiberg* und *Schmid*<sup>3)</sup> über die Instabilität der Amino-diazoniumsalze und deren Umlagerung nach Stickstoffabspaltung in die Salze der entsprechenden Schiffschen Basen. Wie jedoch der Vergleich der Zersetzungstemperaturen der beiden Salze zeigt, erhöht Ersatz der Methylgruppe durch Wasserstoff in **7** die Stabilität beträchtlich.

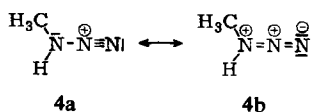
#### Umsetzung von Methylazid bzw. Stickstoffwasserstoffsäure mit Chlorwasserstoff in Gegenwart von Antimon(V)-chlorid

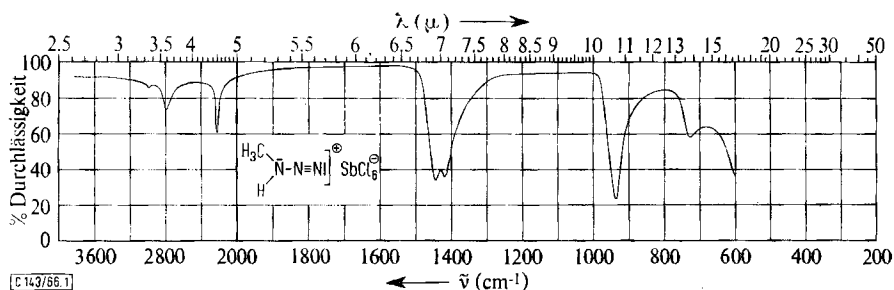
Die früher beschriebene Umsetzung zwischen **1** und Chlorwasserstoff<sup>1)</sup> wurde nun auf Grund der gewonnenen Erfahrungen ebenfalls bei  $-78^{\circ}$  vorgenommen. Beim Anwärmen des dabei gebildeten farblosen, feinkristallinen Niederschlages begann bei  $+5^{\circ}$  eine sehr langsame Gasentwicklung, die erst bei  $+18^{\circ}$  mit einer den bisher beobachteten Stickstoffabspaltungen vergleichbaren Geschwindigkeit verlief. Das nach der Stickstoffabspaltung isolierte Produkt ist das bereits beschriebene Methylenimonium-hexachloroantimonat(V) (**3**).

Die analytische Untersuchung des bis  $+5^{\circ}$  stabilen Produkts ergab, daß **1** ein Mol. Chlorwasserstoff aufgenommen hatte; die Zusammensetzung entsprach der Formel **4** ( $\text{X}^{\ominus} = \text{SbCl}_6^{\ominus}$ ).

Das IR-Spektrum dieses Produkts (Abbild. 1), aufgenommen im NaCl-Bereich zwischen 3800 und 1325/cm als Verreibung in Hostafionöl und zwischen 1325 und 600/cm in Nujol, entspricht der Erwartung.

Ein Vergleich der IR-Spektren (Tab. 1) von Methylazid, **1** und **4** ( $\text{X}^{\ominus} = \text{SbCl}_6^{\ominus}$ ) ergab eine zunehmende kurzwellige Verschiebung der asymm.  $\text{N}_3$ -Valenzabsorption von 2100 über 2160 nach 2236/cm. Diese Verschiebung deutet darauf hin, daß von den beiden möglichen mesomeren Grenzformen **4a** und **4b** die Form **4a** begünstigt ist<sup>4)</sup>, zumal auch **4b** wegen der Häufung von Formalladungen an benachbarten Stickstoffatomen energetisch ungünstig sein dürfte.





Abbild. 1. IR-Spektrum des Methylamino-diazonium-hexachloroantimonats(V)  
(4, X<sup>⊖</sup> = SbCl<sub>6</sub><sup>⊖</sup>)

Bei der im IR-Spektrum von 4 (X<sup>⊖</sup> = SbCl<sub>6</sub><sup>⊖</sup>) auftretenden verbreiterten Bande bei 2790/cm dürfte es sich um eine stark durch Wasserstoffbrückenbindung erniedrigte NH-Valenzabsorption handeln. Da das Hexachloroantimonat(V)-Anion nicht in der Lage ist, in Wasserstoffbrückenbindungen als Protonenacceptor wirksam zu sein<sup>5)</sup>, kann als Acceptor nur das Kation selbst in Frage kommen. Eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Kationen wäre sowohl zum α- wie auch zum endständigen Stickstoffatom hin möglich, wobei jedoch das α-Stickstoffatom in der bevorzugten mesomeren Grenzform 4a wegen seiner größeren Basizität ein besserer Protonenacceptor sein dürfte.

Tab. 1. Zuordnung der IR-Äbsorptionsbanden des Methylazids, Methylazid-Antimon(V)-chlorid-Adduktes und des Methylamino-diazonium-hexachloroantimonats(V)  
(4, X<sup>⊖</sup> = SbCl<sub>6</sub><sup>⊖</sup>)

Zuordnung	CH <sub>3</sub> N <sub>3</sub> <sup>6)</sup>	CH <sub>3</sub> N <sub>3</sub> ·SbCl <sub>5</sub> <sup>1)</sup>	$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{N} \equiv \text{N} \end{matrix} ]^{\oplus} \text{SbCl}_6^{\ominus}$
ν <sub>CH</sub>	3018 2983 2935	?	2980 s
ν <sub>NH</sub>	—	—	2790 m
ν <sub>N<sub>3</sub></sub> asymm.	2100	2160 sst	2236 m-st
	1472	1437 s-m	1448 st-sst
δ <sub>CH</sub>	1410 1305	1412 s-m	1420 st-sst
δ <sub>NH</sub>	—	—	?
ν <sub>N<sub>3</sub></sub> symm.	1270	1222 st	1270 s b
ρ <sub>CH</sub>	1123	1117 s	?
γ <sub>CH</sub>	?	1017 s	?
ν <sub>C-N</sub>	915	901 sst	938 sst
δ <sub>N<sub>3</sub></sub>	666	631 s-m	728 m-st?

4) N. Wiberg und B. Neruda, Chem. Ber. **99**, 740 (1966).

5) V. Cagliotti und C. Furlani, Atti. Accad. naz. Lincei, Sez. VIII, **24**, 633 (1958).

6) D. E. Milligan, J. chem. Physics **35**, 1491 (1961).

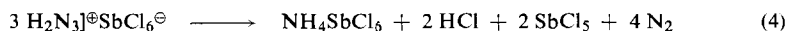
Wie aus der Literatur<sup>7,8)</sup> bekannt ist, führt die Beanspruchung eines freien Elektronenpaares durch Salzbildung, wie z. B. beim Hydrazin oder Hydroxylamin, zu einer Verfestigung der N—N- bzw. der N—O-Bindung, die sich in einer Erhöhung der jeweiligen Kraftkonstanten bemerkbar macht. Dieser Effekt könnte durch eine Änderung des Hybridisierungszustandes der Elektronenorbitale der N—N- bzw. der N—O-Bindung bedingt sein. Während die Elektronenorbitale der Stickstoffatome der freien Basen nur unvollständig hybridisiert sind, da die freien Elektronenpaare den energetisch günstigeren s-Zustand anstreben, ergibt sich bei Addition eines Protons vollständige sp<sup>3</sup>-Hybridisierung. Dies hat zur Folge, daß die Elektronenorbitale der Stickstoffatome nach der Salzbildung innerhalb der  $\sigma$ -N—N- oder der  $\sigma$ -N—O-Bindung ein größeres Überlappungsintegral ergeben, das zu einer Verfestigung der Bindung führt.

Wenn man annimmt, daß die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zum freien Elektronenpaar des  $\alpha$ -Stickstoffs zu einer ähnlichen Hybridisierungsänderung der Valenzelektronen dieses Atoms führt, dann wäre die Zunahme der Stabilität der Verbindungen in denen intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, durch eine Verfestigung der vom  $\alpha$ -Stickstoffatom ausgehenden N—N-Bindung zu erklären.

Die Stabilitätsabnahme vom Methylamino-diazonium-hexachloroantimonat(V) (4) zum tert.-Butylamino-diazonium-hexachloroantimonat(V) (7, R = H, R' = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C) wird dann mit der Behinderung der Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung durch die im Vergleich zur Methylgruppe erheblich größere tert.-Butylgruppe verständlich.

Unter diesen Voraussetzungen sollte eine Verbindung, bei der das  $\alpha$ -Stickstoffatom nur durch Wasserstoff substituiert ist, noch stabiler sein.

Um diese Voraussage zu untersuchen, wurde in eine Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure und Antimon(V)-chlorid im Molverhältnis 1 : 1 bei  $-78^\circ$  trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Der gebildete farblose, feinkristalline Niederschlag spaltete auch bei Raumtemperatur keinen Stickstoff ab. Die Zunahme der thermischen Stabilität entsprach damit vollkommen der Erwartung. Erst in siedendem Methylenchlorid wurde sehr langsam Stickstoff entbunden, was nach mehreren Std. beendet war. Die Analyse des bei  $-78^\circ$  dargestellten Produkts entsprach den für das Amino-diazonium-hexachloroantimonat(V) (7, R und R' = H) erwarteten Werten. Bei längerem Lagern bei Raumtemperatur trat eine (primär ohne Stickstoffabspaltung verlaufende) Zersetzung ein, die eine Änderung sowohl der analytischen Zusammensetzung als auch des IR-Spektrums zur Folge hatte. Über den Ablauf dieser Zerfallsreaktion wird später berichtet werden. Bei der thermischen Zersetzung von 7 (R und R' = H) in siedendem Methylenchlorid wurden als Reaktionsprodukte Ammoniumhexachloroantimonat(V), Antimon(V)-chlorid, Chlorwasserstoff und elementarer Stickstoff nachgewiesen, wobei die Ausbeutebestimmung folgende Bilanz für die Zersetzungsreaktion ergibt:

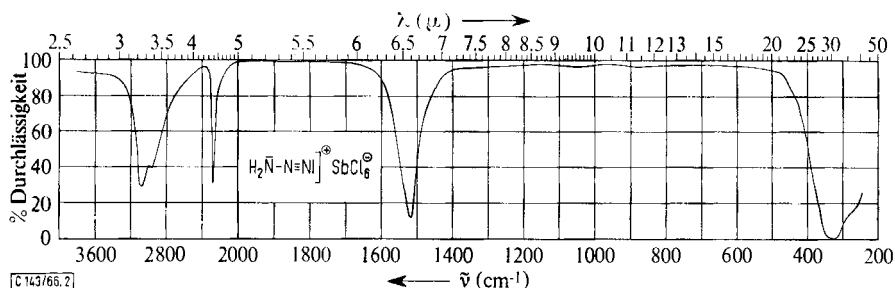


<sup>7)</sup> J. T. Edsall und H. Scheinberg, *J. chem. Physics* **8**, 520 (1940); P. A. Giguère und I. D. Liu, ebenda **20**, 136 (1952).

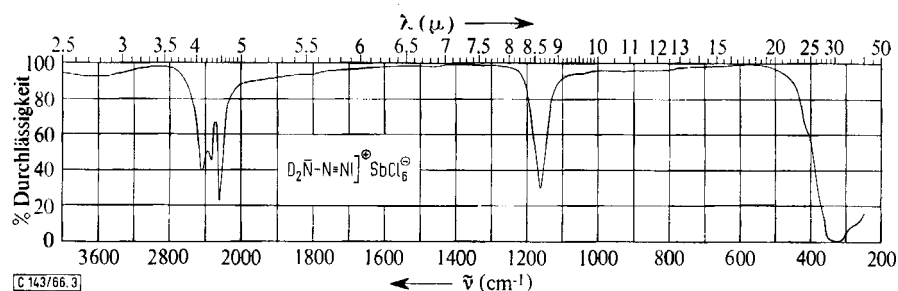
<sup>8)</sup> J. T. Edsall, *J. chem. Physics* **5**, 225 (1937); D. L. Frasco und E. L. Wagner, ebenda **30**, 1124 (1959); P. A. Giguère und I. D. Liu, *Canad. J. Chem.* **30**, 948 (1952).

In einer zur Darstellung von **7** ( $\text{R}$  und  $\text{R}' = \text{H}$ ) analogen Umsetzung von deuterierter Stickstoffwasserstoffsäure mit Antimon(V)-chlorid und Deuteriumchlorid wurde das volldeuterierte Diazoniumsalz **7** ( $\text{R}$  und  $\text{R}' = \text{D}$ ) erhalten.

Die IR-Spektren von **7** ( $\text{R}$  und  $\text{R}' = \text{H}$  bzw.  $\text{R}$  und  $\text{R}' = \text{D}$ ) (Abbild. 2 und 3) werden in Tab. 2 denen der gasförmigen Stickstoffwasserstoffsäure und ihres deuterierten Derivates gegenübergestellt und zugeordnet.



C 143/66.2



C 143/66.3

Abbild. 2 und 3. IR-Spektren des Amino-diazonium-hexachloroantimonats(V) (**7**,  $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ ) und des Dideutero-amino-diazonium-hexachloroantimonats(V) (**7**,  $\text{R} = \text{R}' = \text{D}$ )

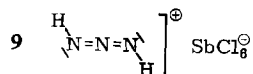
Die bei 3080 und 2970/cm beim Amino-diazonium-hexachloroantimonat(V) und die bei 2438 und 2330/cm im entsprechenden volldeuterierten Produkt auftretenden Absorptionsbanden dürften sicher infolge der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen langwellig verschobenen NH- bzw. ND-Valenzabsorptionen zuzuordnen sein.

Tab. 2. Zuordnung der IR-Absorptionsbanden der gasförmigen Stickstoffwasserstoffsäure, ihres deuterierten Derivates, des Amino-diazonium- sowie des Dideutero-amino-diazonium-hexachloroantimonats(V)

Zuordnung	$\text{HN}_3$ <sup>9)</sup>	$\text{H}_2\text{N}_3$ <sup>⊕</sup> $\text{SbCl}_6$ <sup>⊖</sup>	$\text{DN}_3$ <sup>9)</sup>	$\text{D}_2\text{N}_3$ <sup>⊕</sup> $\text{SbCl}_6$ <sup>⊖</sup>
$\nu_{\text{NH,ND}}$	3336 m	3080 st 2970 m-st	2480 m	2438 m-st 2330 m-st
$\nu_{\text{N}_3}$ asymm.	2140 sst	2290 st	2141 sst	2240 sst
$\delta_{\text{NH,ND}}$	1150 sst	1522 sst	955 sst	1163 st
$\nu_{\text{N}_3}$ symm.	1274 m	?	1183 m	?
$\rho_{\text{NH,ND}}$	—	?	—	?
$\gamma_{\text{NH,ND}}$	—	?	—	?
$\delta_{\text{N}_3}$	672 s	?	638 s	?
$\delta_{\text{N}_3}$	522 s	?	498 s	?

<sup>9)</sup> D. A. Dows und G. C. Pimentel, J. chem. Physics 23, 1258 (1955).

In den IR-Spektren der Amino-diazonium-hexachloroantimonate(V) (7) fehlen die Absorptionen der symm.  $N_3$ -Valenz-, der  $N_3$ - sowie der  $\rho$ - und  $\gamma$ - $NH_2$ -Deformationsabsorptionen, die unter der Annahme, daß die Struktur 7 vorliegt, alle IR-aktiv sein sollten. Das Fehlen der symm.  $N_3$ -Valenzabsorption in den IR-Spektren könnte dadurch verständlich werden, daß bei der Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure, Antimon(V)-chlorid und Chlorwasserstoff ein Salz mit symmetrisch gebautem Kation (9) entstand.



Unter dieser Annahme sollte die symm.  $N_3$ -Valenzschwingung im Raman-Spektrum eine sehr intensive Bande ergeben, die jedoch bei einer Raman-Festkörperaufnahme nicht zu beobachten war. Da aber im IR-Spektrum des Reaktionsprodukts aus Stickstoffwasserstoffsäure, Antimon(V)-chlorid und Chlorwasserstoff bei 1522/cm eine Bande auftritt, die nur der  $\delta$ - $NH_2$ -Deformationsschwingung zugeordnet werden kann, und die nach Deuterierung der Erwartung entsprechend nach 1163/cm langwellig verschoben wird, dürfte die Struktur 9 auszuschließen sein.

Obwohl sich für das Fehlen der angeführten Banden keine Erklärung geben läßt, kann auf Grund aller übrigen Ergebnisse die Struktur 7 der Amino-diazoniumsalze als sicher angesehen werden.

Dem Direktor des Laboratoriums für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart, Herrn Professor Dr. Dr. e. h. J. Goubeau, sowie Herrn Dozent Dr. E. Allenstein danke ich für die gewährte Unterstützung. Außerdem bin ich dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für apparative Hilfe zu Dank verpflichtet.

## Beschreibung der Versuche

1) *Umsetzung des Methylazid-Antimon(V)-chlorid-Adduktes 1 mit tert.-Butylchlorid*: In eine auf  $-78^\circ$  gekühlte Lösung von 3.56 g (10.0 mMol) 1 in 100 ccm Methylenchlorid wurde, zur Vermeidung einer Temperaturerhöhung, im Verlauf von etwa 2 Stdn. eine Lösung von 0.93 g (10.0 mMol) *tert.-Butylchlorid* in 25 ccm Methylenchlorid getropft. Das dabei entstandene Amino-diazonium-hexachloroantimonat(V) 7 ( $R = CH_3$ ,  $R' = (CH_3)_3C$ ) wurde im Reaktionsgefäß mehrmals mit auf  $-78^\circ$  gekühltem Methylenchlorid gewaschen, wobei die Waschlösung nach jedem Vorgang abgehoben wurde. Die oberhalb  $-60^\circ$  eintretende Stickstoffabspaltung wurde quantitativ verfolgt (ber. 224 ccm Stickstoff, gef. 218 ccm). Das nach der Stickstoffabspaltung zurückgebliebene Produkt ist *Dimethyl-isopropyliden-imonium-hexachloroantimonat(V)* (8,  $R = CH_3$ ). Es entstand auch in der gleichen Reaktion bei Raumtemp. und fiel dabei in gut kristallisierten farblosen Plättchen an, die unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert, mit Methylenchlorid gewaschen, und i. Hochvak. getrocknet wurden. Entbundene Stickstoffmenge 220 ccm, ber. 224 ccm.

$C_5H_{12}N]Cl_6Sb$  (420.6) Ber. C 14.28 H 2.88 N 3.33 Cl 50.57 Sb 28.94  
Gef. C 14.52 H 2.91 N\*) 3.29 Cl\*\*) 50.49 Sb\*\*\*) 28.88

\*) nach Kjeldahl. \*\*) potentiometrisch-argentometr. \*\*\*) jodometr. nach Reduktion mit schwefliger Säure.

2) *Umsetzung von Stickstoffwasserstoffsäure mit Antimon(V)-chlorid und tert.-Butylchlorid*: In eine auf  $-78^\circ$  gekühlte Lösung von 0.43 g (10.0 mMol) *Stickstoffwasserstoffsäure* in 50 ccm Methylenchlorid wurde langsam eine Lösung von 2.99 g (10.0 mMol) *Antimon(V)-*

chlorid in 45 ccm Methylenchlorid eingetroppt. Dazu gab man bei  $-78^\circ$  tropfenweise eine Lösung von 0.93 g (10.0 mMol) tert.-Butylchlorid in 25 ccm Methylenchlorid und behandelte weiter wie unter 1). Nach der oberhalb  $-25^\circ$  erfolgenden Stickstoffabspaltung hinterblieb ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag, der abfiltriert und getrocknet wurde: Methyl-isopropyliden-imonium-hexachloroantimonat(V). Aufgefangenes Stickstoffvolumen 215 ccm (ber. 224 ccm). Das gleiche Produkt wurde auch bei Durchführung oben beschriebener Reaktion bei Raumtemperatur erhalten. Das Volumen des hierbei aufgefangenen Stickstoffs betrug 218 ccm (ber. 224 ccm).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}]\text{Cl}_6\text{Sb}$  (406.6) Ber. C 11.82 H 2.48 N 3.44 Cl 52.32 Sb 29.94

Gef. C 11.68 H 2.50 N 3.41 Cl 52.26 Sb 29.87

3) Methylamino-diazonium-hexachloroantimonat(V) (4,  $\text{X}^\ominus = \text{SbCl}_6^\ominus$ ): In eine auf  $-78^\circ$  gekühlte Lösung von 3.56 g (10.0 mMol) 1 in 100 ccm Methylenchlorid wurde langsam trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Der gebildete farblose, sehr feinkristalline Niederschlag wurde wie bei 1) angegeben mit Methylenchlorid gewaschen. Die oberhalb  $+5^\circ$  entbundene Stickstoffmenge betrug 216 ccm (ber. 224 ccm). In einem weiteren Ansatz wurde das bei  $-78^\circ$  gebildete Amino-diazoniumsalz unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit Hilfe einer Kühlfritte bei  $-40^\circ$  abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet.

$\text{CH}_4\text{N}_3]\text{Cl}_6\text{Sb}$  (392.6) Ber. Cl 54.20 Sb 31.02 Gef. Cl 54.26 Sb 31.11

4) Amino-diazonium-hexachloroantimonat(V) (7,  $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ ): In ein auf  $-78^\circ$  gekühltes Gemisch aus 0.43 g (10.0 mMol) Stickstoffwasserstoffsäure und 2.99 g (10.0 mMol) Antimon(V)-chlorid in 100 ccm Methylenchlorid wurde langsam trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Der gebildete farblose, feinkristalline und sehr hydrolyseempfindliche Niederschlag wurde mit Hilfe einer Kühlfritte bei  $-10^\circ$  abfiltriert, mit gekühltem Methylenchlorid gewaschen, und unter Kühlung auf  $-10^\circ$  i. Hochvak. getrocknet. (Nur bei Kühlung auf  $-10^\circ$  während der Aufarbeitung des bei  $-78^\circ$  dargestellten Diazoniumsalzes gelang es eine Verbindung zu erhalten, die das IR-Spektrum der Abbild. 2 zeigt.)

$\text{H}_2\text{N}_3]\text{Cl}_6\text{Sb}$  (378.5) Ber. Cl 56.20 Sb 32.17 Gef. Cl 55.99 Sb 32.00

5) Dideutero-amino-diazonium-hexachloroantimonat(V) (7,  $\text{R} = \text{R}' = \text{D}$ ) wurde wie unter 4) hergestellt. Die hierfür benötigte deuterierte Stickstoffwasserstoffsäure wurde durch Auftropfen von konz. Phosphorsäure- $\text{d}_3$  (aus Deuteriumoxid und Phosphorpentoxid) auf eine konz. Lösung von Natriumazid in Deuteriumoxid gewonnen, während Deuteriumchlorid durch Auftropfen von Deuteriumoxid auf erhitztes, wasserfreies Aluminiumchlorid erhältlich war. Wegen zu geringer Substanzmenge wurde keine Analyse durchgeführt.

Die IR-Aufnahmen wurden mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden Beckman Spektrophotometer IR 10 aufgenommen.

[143/66]