

Armin Schmidt

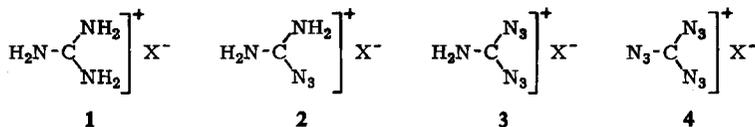
Azidoformamidinium- und Azidoformimidiumazid-Salze.

Mesomeriestabilisierte Azide

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 2. Juni 1967)

Bei der Umsetzung von Chlorformamidinium-Salzen mit Trimethylsilylazid bilden sich die stabilen Azidoformamidinium-Salze **2**. Azidoformimidiumazid-hexachloroantimonat(V) (**3**, $X = \text{SbCl}_6$) kann durch Umsetzung von Chlorformimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) (**6**) bzw. von Chlorformimidiumazid-hexachloroantimonat(V) (**7**) mit dem dimeren Tetrachloroantimon(V)-azid dargestellt werden. Außerdem wird eine neue Darstellungsmethode für Tetrachloroantimon(V)-azid beschrieben. Auf Grund einer eingehenden Diskussion der IR-Spektren der Salze **2**, **3** und **4** wird gezeigt, daß deren Kationen durch Mesomerie stabilisiert sind.

Aus der Reihe folgender Verbindungstypen sind Vertreter für **1** ($X^- =$ verschiedene Anionen), **2** ($X = \text{NO}_3$ und ClO_4)^{1,2)} und **4** ($X = \text{SbCl}_6$)^{3,4)} bekannt.



Während die Verbindungen **1** ($X = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{SbCl}_6$) eingehend IR- und Raman-spektroskopisch⁵⁾ untersucht wurden, wurde das IR-Spektrum von **4** ($X = \text{SbCl}_6$) von Müller und Dehnicke^{3,4)}, infolge einer unvollständigen Aufnahme, unter Zuhilfenahme eines C_{3v} -Modells diskutiert.

Es war nun interessant, das in dieser Reihe fehlende Glied **3** und außerdem **2** mit für spektroskopische Untersuchungen geeigneteren Anionen darzustellen und die Schwingungsspektren aufzunehmen. In einer vorangegangenen Arbeit⁶⁾ gelang es, durch Umsetzung von Imidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) mit dem dimeren Tetrachloroantimon(V)-azid die resonanzstabilisierten Imidiumazid-hexachloroantimonat(V) als Vertreter einer neuen Substanzklasse nach der allgemeinen Gl. (1) zu erhalten.

1) J. Thiele, Liebigs Ann. Chem. **270**, 46 (1892).

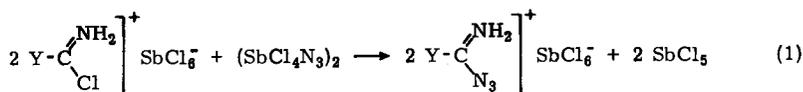
2) K. A. Hofmann, H. Hock und R. Roth, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 1087 (1910).

3) U. Müller und K. Dehnicke, Angew. Chem. **78**, 825 (1966).

4) U. Müller, Dissertat., Techn. Hochschule Stuttgart 1966.

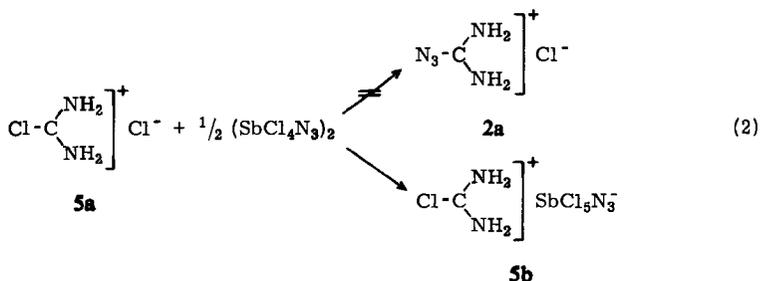
5) R. Mecke und W. Kutzelnigg, Spectrochim. Acta [London] **16**, 1225 (1960).

6) A. Schmidt, Chem. Ber. **100**, 3319 (1967).



Y = H, Cl, CH₂Cl, CHCl₂, CCl₃

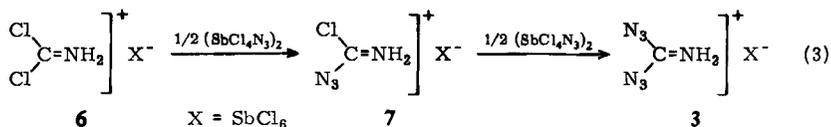
In Analogie zu Gl. (1) wurde deshalb versucht, durch Rühren einer Aufschlämmung von Chlorformamidinium-chlorid (**5a**) in Methylenchlorid mit Tetrachloroantimon(V)-azid das Azidoformamidinium-chlorid (**2a**) darzustellen. Nach 8 stdg. Reaktion bei Raumtemperatur entstand aber das gelbe Chlorformamidinium-pentachloroazidoantimonat(V) (**5b**).



Offensichtlich findet bei dieser Reaktion kein nucleophiler Angriff des Tetrachloroantimon(V)-azids am C-Atom von **5a** statt, wie das entsprechend Gl. (1) zu erwarten wäre. Die bevorzugte Bildung des SbCl₅N₃⁻-Anions unter Sprengung des Sb-N-Vierringes des dimeren Tetrachloroantimon(V)-azids ist durch nucleophilen Angriff des Chlorid-Ions erklärbar.

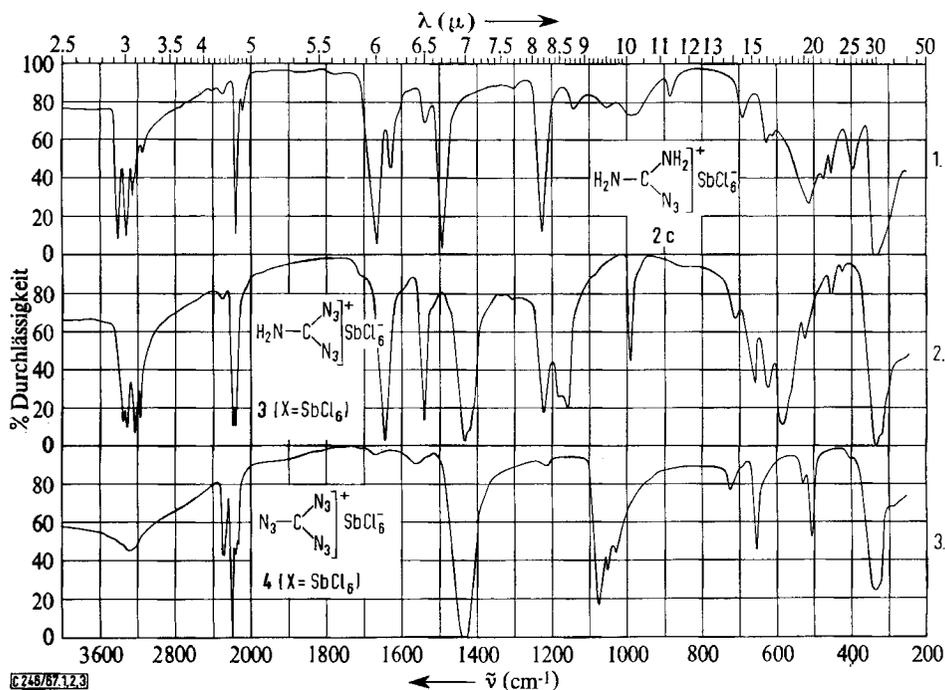
Auch bei Umsetzungen von Chlorformamidinium-hexachloroantimonat(V) (**5c**) oder **5b** mit Tetrachloroantimon(V)-azid gelang es nicht, im Kation das Chloratom durch eine Azidgruppe zu substituieren.

Während die Synthese des Azidoformamidinium-Kations entsprechend Gl. (1) nicht gelang, verlief die Bildung von **3** (X = SbCl₆) glatt nach diesem Verfahren. Die heterogene Umsetzung von Chlorformimidiumchlorid-hexachloroantimonat(V) (**6**) mit einem Mol Tetrachloroantimon(V)-azid verläuft nach Gl. (3) über das stabile Chlorformimidiumazid-hexachloroantimonat(V) (**7**)⁶, von dem man ebenfalls ausgehen kann.



Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der mesomeriestabilisierten Kationen von **5** und **7** könnte folgendermaßen erklärt werden: Man kann annehmen, daß das dimere Tetrachloroantimon(V)-azid wegen der ringförmigen Verknüpfung über die α-N-Atome der Azidgruppen schwach nucleophil ist und sich deshalb nach Gl. (1) nur mit stärker elektrophilen Reaktionspartnern umsetzt. Im Chlorformamidinium-Kation könnte jedoch infolge Ausbildung zweier gleichwertiger mesomerer Grenzformen die Elektrophilie des C-Atoms im Vergleich zum Kation von **7**, bei dem die Grenzstrukturen verschiedene Energiewerte besitzen, unter einem zur Reaktion notwendigen Maß liegen.

ist und nicht, wie zuvor diskutiert, nur in der Form **A** vorliegt. Für **A** sollten im Bereich 1200 bis 1700/cm drei Absorptionsbanden, und zwar die der CN-Doppelbindungsvalenz- und die der beiden NH₂-Deformationsschwingungen, zu erwarten sein. Die beiden CN-Einfachbindungsvalenzabsorptionen sollten dann zwischen 850 und 1150/cm auftreten. Die IR-Spektren von **2** zeigen jedoch im Intervall 1200 bis 1700/cm übereinstimmend fünf Absorptionen. Von diesen ist die jeweils um 1220/cm beobachtete durch eine symm. N₃-Valenzschwingung bedingt. Die zwischen 1535 und 1625/cm liegenden Banden sind den beiden NH₂-Deformationsschwingungen, die bei



Abbild. 1–3. IR-Spektren von 1) Azidoformamidinium-hexachloroantimonat(V) (**2c**), 2) Azidoformimidiumazid-hexachloroantimonat(V) (**3**, X = SbCl₆) und 3) Tris-azidoformimidium-hexachloroantimonat(V) (**4**, X = SbCl₆)

1490 und 1660/cm gefundenen Banden zwei antisymm. CN₃-Gerüstvalenzschwingungen zuzuordnen. Die bei 1490/cm beobachtete antisymm. CN₃-Valenzabsorption hat eine ähnlich kurzwellige Lage wie die im Chlorformamidinium-Kation bei etwa 1440/cm liegende symm. CN₂-Valenzabsorption. Daraus kann geschlossen werden, daß zum Grundzustand des Kations von **2** zumindest die beiden Grenzstrukturen **B** und **C** beitragen, die den beiden im Chlorformamidinium-Kation möglichen mesomeren Grenzformen entsprechen. Auf Grund früherer Untersuchungen über die Imidiumazid-hexachloroantimonate(V)⁶⁾ muß aber angenommen werden, daß auch Form **A** am Grundzustand des Kations von **2** beteiligt ist. Die im Vergleich zu den Hexachloroantimonaten(V) bzw. den Pentachloroazidoantimonaten(V) um etwa

Tab. I. Zuordnung der IR-Spektren der Chlorformamminium- und der Azidoformamminium-Salze

Zuordnung	$\text{Cl}-\text{C}(\text{NH}_2)_2]^+$ Cl^- (5a)	$\text{Cl}-\text{C}(\text{NH}_2)_2]^+$ SbCl_6^- (5c)	$\text{Cl}-\text{C}(\text{NH}_2)_2]^+$ $\text{SbCl}_5\text{N}_3^-$ (5b)	$\text{N}_3-\text{C}(\text{NH}_2)_2]^+$ Cl^- (2a)	$\text{N}_3-\text{C}(\text{NH}_2)_2]^+$ SbCl_6^- (2c)	$\text{N}_3-\text{C}(\text{NH}_2)_2]^+$ $\text{SbCl}_5\text{N}_3^-$ (2b)
vNH_2	3175 sst, b 3015 sst, b	3425 st 3330 st 3265 st 3160 s	3420 st 3330 st 3265 m 3165 s	3210 st, b 3040 st, b	3420 st 3260 m	3415 st 3325 st 3260 m 3150 s
vN_1 antisymm. $\text{vCN}_2, \text{vCN}_3$ antisymm. δNH_2	1690 st ? 1545 s 1452 m (**) 1418 m --st (**)	1679 sst 1623 s 1545 ss--s 1448 m --st (**) 1413 m --st (**)	1681 sst 1628 s 1550 s 1455 m (**) 1420 m (**)	2170 st 1665 sst ? 1540 ss	2165 st--sst 1665 sst 1625 m 1535 s	2165 st--sst 1660 sst 1625 s--m 1535 s
vCN_2 symm., vCN_3 antisymm. PNH_2	1134 ss 1087 m	1150 s, b 1063 s	1145 s, b 1065 s, b	1480 m--st 1218 m--st ? 1085 m	1490 sst 1225 st--sst 1140 s 1050 s, b 980 s, b (***) 889 s (***)	1490 st--sst 1224 st 1139 s 1051 ss, b 990 s--m, b (***) 890 s (***)
vCN_3 symm. $\text{vC}-\text{Cl}$ γNH_2 δN_3	716 s--m 665 m	720 m 595 m--st	721 m 600 m	900 s 638 m 660 s 602 m	630 s 689 s 615 ss 512 m--st	630 ss 689 s 615 ss 512 m--st
$\gamma\text{CN}_2, \gamma\text{CN}_3$ $\delta\text{CN}_2, \delta\text{CN}_3$	585 s 478 m--st	559 st 455 s--m	562 m--st 459 s	521 s--m 492 m 462 s ?	512 m--st 475 s 456 s 393 m	512 m--st 475 s 457 ss 393 m
$\delta\text{NCCl}, \delta\text{CN}_3$ $\delta\text{C}-\text{N}-\text{N}$	408 ss	400 ss	400 ss	462 s	456 s	457 ss
vN_3 antisymm. vN_3 symm. δN_3	—	—	2095 st--sst 1236 st 665 ss	—	—	2070 st 1240 Sch 655 ss
$\text{vSb}-\text{Cl}$ antisymm.	340 sst	340 sst	330 sst	—	338 st	327 st

*) Zuordnung entspricht der des analogen Hexachlorostannats(IV) von *Kühn* und *Mecke*¹⁰⁾.**) Evtl. Aufspaltung durch Fermi-Resonanz, Grundschiwingung $\text{vC}-\text{Cl}$ 716--721/cm.***) Evtl. Aufspaltung durch Fermi-Resonanz, Grundschiwingung γN_3 475 bzw. 476/cm.10) *M. Kühn* und *R. Mecke*, *Chem. Ber.* **94**, 3016 (1961).

200/cm längerwellige Lage der NH_2 -Valenzschwingungsbanden in den Chloriden wird durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH_2 -Gruppen der Kationen und den Chlorid-Anionen verursacht.

In Tab. 2 wurden die IR-Spektren der Kationen von **2**, **3** und **4** dem von **1** gegenübergestellt und zugeordnet. Dabei wurden, insbesondere bei **4**, einige als Ober- oder Kombinationsschwingungen erklärable schwache Banden nicht mit aufgenommen.

Tab. 2. Zuordnung der IR-Spektren des Azidoformamidinium- (**2c**), Azidoformimidiumazid- (**3**, $\text{X} = \text{SbCl}_6^-$), Tris-azido-methylum- (**4**, $\text{X} = \text{SbCl}_6^-$) und Guanidinium-hexachloroantimonats(V) (**1**, $\text{X} = \text{SbCl}_6^-$)

Zuordnung	$[\text{C}(\text{NH}_2)_3]^+\text{SbCl}_6^-$ ⁵⁾ (1 , $\text{X} = \text{SbCl}_6^-$) D_{3h}	$[\text{C}(\text{NH}_2)_2\text{N}_3]^+\text{SbCl}_6^-$ (2c) C_s	$[\text{CNH}_2(\text{N}_3)_2]^+\text{SbCl}_6^-$ (3 , $\text{X} = \text{SbCl}_6^-$) C_{2v} oder C_s	$[\text{C}(\text{N}_3)_3]^+\text{SbCl}_6^-$ (4 , $\text{X} = \text{SbCl}_6^-$) C_{3h} (IR)
νNH_2	3495 (9) 3385 (10) — —	3420 st 3325 st 3260 m 3150 s	3355 m—st 3225 m—st — —	— — — —
νN_3 antisymm.	— —	2165 st—sst	2195 st 2170 st	— 2200 st (E')
νCN_3 antisymm.	1656 (10)	1665 sst	{ 1541 st 1648 sst	1433 sst (E')
δNH_2	1555 (5)	1625 m 1535 s	{ 1648 sst 1541 st	—
νCN_3 antisymm.	—	1490 sst	1437 st—sst	—
νN_3 symm.	—	1225 st—sst	1226 m—st 1180 Sch	1075 st (E')
νCN_3 symm.	1010 (1)	{ 980 s, b 889 s	993 m	—
ρNH_2	1119 (4)	1140 s 1050 s, b	1161 m—st	—
γNH_2	455 (8, b)	630 s ?	625 m 711 s	723 s—m (E')
δN_3	—	689 s	665 m	—
γCN_3	712 (0)	615 ss	581 m—st	653 m—st (A'')
δCN_3	551 (2)	512 m—st 456 s	527 s 453 s	525 s (E')
γN_3	—	476 s	?	503 m (A'')
$\delta\text{C—N—N}$	—	395 m	428 ss	400 ss (E')
$\nu\text{Sb—Cl}$ antisymm.	?	338 st	335 sst	333 sst

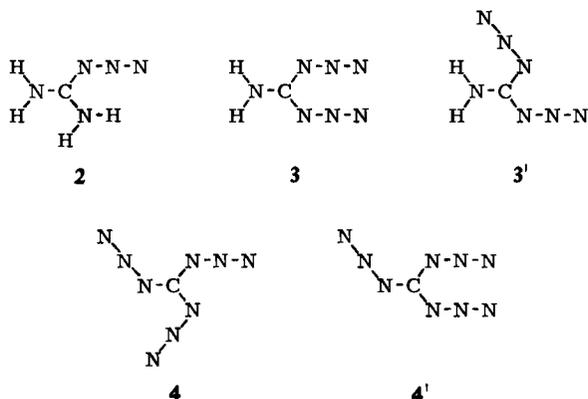
Das IR-Spektrum von **3** zeigt im Bereich von 1300 bis 1700/cm drei intensive Absorptionsbanden, von denen eine der NH_2 -Deformations- und zwei den antisymm. CN_3 -Valenzschwingungen zugeordnet werden müssen. Dabei gehört die bei 1437/cm beobachtete Absorption zu einer antisymm. CN_3 -Valenzschwingung, während bei den Banden bei 1541 und 1648/cm nicht genau entschieden werden kann, welche der NH_2 -Deformations- und welche der antisymm. CN_3 -Valenzschwingung zuzuordnen ist. Auf Grund des später diskutierten IR-Spektrums von **4** kann jedoch angenommen werden, daß die Bande bei 1541/cm mehr den Charakter einer antisymm. CN_3 -Valenzschwingung besitzt. Durch Diskussion des IR-Spektrums von **2** wurde gezeigt, daß die Grenzstrukturen **B** und **C** zum Grundzustand dieses Kations beitragen, während sich für die mesomere Grenzform **A** keine Anhaltspunkte ergaben. Die

hohen Lagen der beiden antisymm. CN_3 -Valenzabsorptionen im IR-Spektrum von **3** sind aber nur dann möglich, wenn der Grundzustand dieses Kations auch durch die Form **A** entsprechenden mesomeren Grenzformen beschrieben wird.

Das von Müller und Dehnicke^{3,4)} dargestellte **4** ($\text{X} = \text{SbCl}_6$) zeigt ein sehr bandenarmes IR-Spektrum. Es wurde deshalb von diesen Autoren ein resonanzstabilisiertes Kation angenommen, bei dem das C-Atom und die an dieses gebundenen drei N-Atome in einer Ebene lägen, die N_2 -Gruppen jedoch gleichsinnig aus dieser Ebene herausgewinkelt wären, so daß sich ein schirmförmiges Kation der Symmetrie C_{3v} ergäbe.

Da die Kationen von **2** und **3** resonanzstabilisiert sind, ist es wahrscheinlich, daß auch das von **4**, der Annahme von Müller und Dehnicke entsprechend, durch Mesomerie stabilisiert ist. Alle Atome der Kationen müssen dann aber in einer Molekülebene angeordnet sein. Die Symmetrie C_{3v} scheidet deshalb für **4** aus.

Da die CNN-Atomgruppierungen einen Valenzwinkel von etwa 120° bilden, gibt es für die Kationen von **2**, **3** und **4** folgende Möglichkeiten der geometrischen Anordnung:



In Tab. 3 sind dafür die zugehörigen Punktgruppen, die mit Hilfe der Auswahlregeln bestimmte Anzahl der IR- und Raman-aktiven Schwingungen sowie die Anzahl der gefundenen Absorptionsbanden angeführt.

Tab. 3. Punktgruppen und Anzahl der IR- bzw. Raman-aktiven Schwingungen der Kationen von **2**, **3** und **4**

	Punktgruppe	Anzahl der Eigenschwingungen		Anzahl der beobachteten Absorptionen	
		mögliche	IR-aktive		Ra-aktive
2	C_s	24	24	24	21 IR
3	C_{2v}	24	21	24	18 IR
3'	C_s	24	24	24	
4	C_{3h}	24	9	13	8 IR
4'	C_s	24	24	24	

Wie aus Tab. 3 hervorgeht, kann mit Hilfe IR- und Raman-spektroskopischer Untersuchungen nur für das Kation von **4** auf die geometrische Anordnung geschlossen werden, da nur in diesem Falle ein deutlicher Unterschied in der Anzahl der Absorptionsbanden für die Formen **4** und **4'** zu erwarten ist. Für das Kation von **3** ist es wegen des geringen Unterschiedes in der Bandenzahl nicht sinnvoll, einer der angeführten Formen den Vorzug zu geben, zumal im IR-Spektrum von **3** nur 18 Banden beobachtet werden konnten.

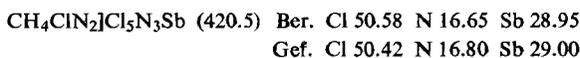
Das IR-Spektrum von **4** läßt sich ohne Schwierigkeit unter Zugrundelegung eines C_{3h} -Modells diskutieren, wenn einige der schwachen Banden als Ober- oder Kombinationschwingungen erklärt werden. Im Gegensatz zu Müller und Dehnicke, nach denen die antisymm. CN_3 -Valenzschwingung bei 1565/cm schwach absorbiert, muß diese Schwingung einer sehr intensiven Bande bei 1433/cm zugeordnet werden, die zuvor bei Aufnahmen in Nujol durch dessen Eigenabsorption verdeckt und deshalb nicht beobachtet wurde. Wenn man annimmt, daß die antisymm. CN_3 -Valenzschwingung im Kation von **3** bei 1541/cm absorbiert, dann wird beim Übergang von **2** über **3** nach **4** eine zunehmend langwellige Verschiebung der Absorption dieser Schwingung gefunden. Diese mit steigender Zahl der Azid-Gruppen auftretende Verschiebung dürfte auf die Massenerhöhung der Substituenten an den α -N-Atomen zurückzuführen sein. Dabei ist die langwellige Verschiebung der antisymm. CN_3 -Valenzschwingung zwischen **1** und **4** prozentual mit der der CN -Einfachbindungsvalenzschwingung beim Übergang vom Methylamin zum Methylazid von 1050 nach 915/cm vergleichbar. Auch die gegenüber der Normallage bei 1250/cm langwellige Absorption der symm. N_3 -Gegentakt-Valenzschwingung ist verständlich, da sie wie die antisymm. CN_3 -Valenzschwingung zur Rasse E' gehört und durch Kopplung mit dieser Schwingung eine langwellige Verschiebung erfährt.

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

Beschreibung der Versuche

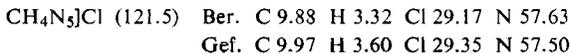
Die IR-Spektren wurden mit einem linear in Wellenzahlen registrierenden Beckman Spektrophotometer IR 10 aufgenommen. Alle Schmp. wurden im geschlossenen Rohr bestimmt.

1) *Chlorformamidinium-pentachloroazidoantimonat(V)* (**5b**): Zu einer bei Raumtemp. gerührten Aufschlammung von 1.15 g (10.0 mMol) *Chlorformamidinium-chlorid*¹⁰ (**5a**) in 60 ccm trockenem Methylenchlorid wurde rasch eine Lösung von 3.21 g (5.25 mMol) *Tetrachloroantimon(V)-azid* in 30 ccm CH_2Cl_2 getropft. Nach 8stdg. Rühren wurde der in CH_2Cl_2 etwas lösliche, dottergelbe, feinkristalline Bodenkörper abfiltriert, mit trockenem Tetrachlorkohlensstoff gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.0 g (88.1%), Schmp. ca. 150° (Zers.).



2) *Azidoformamidinium-chlorid* (**2a**): 1.15 g (10.0 mMol) **5a** und 2.54 g (22.0 mMol) *Tri-methylsilylazid* wurden in 50 ccm trockenem CH_2Cl_2 + 40 ccm trockenem 1.2-Dichlor-äthan

unter Rühren 36 Stdn. rückfließend erhitzt. Nach Abfiltrieren des scheinbar unveränderten Bodenkörpers wurde dieser mit Methylenchlorid gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.0 g (82.3%), Schmp. 145° (Zers.).



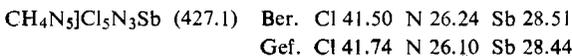
3) *Azidoformamidinium-pentachloroazidoantimonat(V)* (**2b**): Die Darstellung erfolgte unter Verwendung verschiedener Ausgangsprodukte. Die Reaktionspartner wurden bei allen Umsetzungen in 60 ccm trockenem CH_2Cl_2 bei Raumtemp. 24 Stdn. heterogen gerührt. Nach Abkühlen auf -25° wurde der intensiv gelbe Bodenkörper unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abfiltriert, mit auf -25° gekühltem CH_2Cl_2 gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Es wurden folgende Ansätze durchgeführt:

a) 4.14 g (10.0 mMol) *Chlorformamidinium-hexachloroantimonat(V)* (**5c**)¹⁰⁾ + 4.84 g (42.0 mMol) *Trimethylsilylazid*.

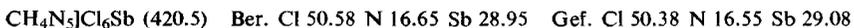
b) 4.21 g (10.0 mMol) *Chlorformamidinium-pentachloroazidoantimonat(V)* (**5b**) + 2.42 g (21.0 mMol) *Trimethylsilylazid*.

c) 1.22 g (10.0 mMol) *Azidoformamidinium-chlorid* (**2a**) + 3.21 g (5.25 mMol) *Tetrachloroantimon(V)-azid*. Ausb. 4.1 g (96.0%), Schmp. ca. 154° (Zers.).

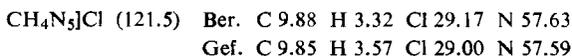
d) 4.21 g (10.0 mMol) *Azidoformamidinium-hexachloroantimonat(V)* (**2c**) + 1.17 g (10.0 mMol) *Trimethylsilylazid*.



4) *Azidoformamidinium-hexachloroantimonat(V)* (**2c**): Rühren einer Suspension von 1.22 g (10.0 mMol) **2a** und 3.29 g (11.0 mMol) *Antimon(V)-chlorid* in 60 ccm trockenem CH_2Cl_2 ergab nach 8 Stdn. bei Raumtemp. einen farblosen, feinkristallinen Bodenkörper. Nach Abfiltrieren und Waschen mit CH_2Cl_2 wurde i. Vak. getrocknet. Ausb. 4.1 g (97.5%). Bei ca. 150° Zers., ohne Schmp. bis 360°.



5) **2a** aus *Aminoguanidinium-hydrogencarbonat*: 20.4 g (0.15 Mol) *Aminoguanidinium-hydrogencarbonat* wurden portionsweise in einem Gemisch aus 34 ccm konz. *Salzsäure* und 30 ccm Wasser gelöst. Nach Ende der CO_2 -Entwicklung wurde auf 0° abgekühlt und unter Rühren so lange mit 5*n* wäßr. *Natriumnitrit*-Lösung versetzt, bis das Reaktionsgemisch intensiv gelb war. Nach Anwärmen auf Raumtemp. wurde noch 20 Min. gerührt und anschließend im Rotationsverdampfer bei 60° i. Vak. zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde zweimal mit je 100 ccm auf 75° erwärmtem absol. Äthanol extrahiert, aus dem sich beim Abkühlen **2a** in Form großer, farbloser Kristalle abschied. Schmp. 148° (Zers.) nach zweimaligem Umkristallisieren aus absol. Äthanol. Ausb. 12.5 g (68%).



6) *Azidoformimidiumazid-hexachloroantimonat(V)* (**3**, $\text{X} = \text{SbCl}_6$): Zu einer bei Raumtemp. gerührten Aufschlämmung von 2.17 g (5.0 mMol) des nach *Allenstein* und *Schmidt*¹¹⁾ dargestellten *Chlorformimidiumchlorid-hexachloroantimonats(V)* (**6**) in 60 ccm trockenem CH_2Cl_2 wurde rasch eine Lösung von 3.21 g (5.25 mMol) *Tetrachloroantimon(V)-azid* in 30 ccm CH_2Cl_2 gegeben. Nach 24 Stdn. wurde der scheinbar unveränderte, farblose Bodenkörper

¹¹⁾ *E. Allenstein* und *A. Schmidt*, Chem. Ber. 97, 1286 (1964).

abfiltriert, mit CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.2 g (54.1%). Bei ca. 226° Zers. unter Gasentwickl., Schmp. 332°.

$\text{CH}_2\text{N}_7\text{Cl}_6\text{Sb}$ (446.5) Ber. Cl 47.64 N 21.96 Sb 27.26

Gef. Cl 47.80 N 21.81 Sb 27.19

3 ($\text{X} = \text{SbCl}_6$) wurde auch durch Umsetzung von 4.40 g (10.0 mMol) *Chlorformimidiumazid-hexachloroantimonat(V)*⁶⁾ (7) mit 3.21 g (5.25 mMol) *Tetrachloroantimon(V)-azid* wie vorstehend erhalten. Ausb. 3.0 g (67.2%).

7) *Tris-azido-methylium-hexachloroantimonat(V)* (4, $\text{X} = \text{SbCl}_6$): 17.27 g (25.0 mMol) *Tetrachloroantimon(V)-azid* in 250 ccm trockenem CH_2Cl_2 wurden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wurden in etwa 2 Stdn. 100 ccm absol. CCl_4 zugetropft und das Reaktionsgemisch 24 Stdn. unter Rühren am Sieden gehalten. Bereits während des Eintropfens schieden sich kleine gelbliche Kristalle ab. Man filtrierte den Niederschlag unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ab, wusch mehrmals mit CCl_4 und kristallisierte unmittelbar nach Trocknen i. Vak. aus 50° warmem 1.2-Dichlor-äthan um. Feine, nahezu farblose Nadeln. Ausb. 3.2 g (81%), Schmp. 142° (Zers.).

$\text{CN}_9\text{Cl}_6\text{Sb}$ (472.5) Ber. Cl 45.02 N 26.68 Sb 25.76 Gef. Cl 44.94 N 23.13 Sb 25.65

N wurde durch Mikroverbrennung bestimmt. Da die Substanz dabei regelmäßig explosionsartig verbrannte, war eine genauere N-Bestimmung nicht möglich.

8) *Natrium-pentachloroazidoantimonat(V)*: Eine Suspension von 3.57 g (10.0 mMol) *Natrium-hexachloroantimonat(V)* in 60 ccm trockenem CH_2Cl_2 wurde bei Raumtemp. mit 1.17 g (10.0 mMol) *Trimethylsilylazid* 12 Stdn. gerührt. Der intensiv gelbe Bodenkörper wurde abfiltriert, mit CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.5 g (96.2%), Schmp. ca. 144° (Zers.).

$\text{NaSbCl}_5\text{N}_3$ (364.0) Ber. Cl 48.70 Sb 33.45 Gef. Cl 48.77 Sb 33.56

9) *Tetrachloroantimon(V)-azid*: Zu einer bei Raumtemp. gerührten Aufschlammung von 6.83 g (0.105 Mol) getrocknetem *Natriumazid* in 250 ccm absol. 1.2-Dichlor-äthan wurde in 5 Min. eine Lösung von 59.8 g (0.20 Mol) *Antimon(V)-chlorid* in 50 ccm 1.2-Dichlor-äthan getropft. Dabei erwärmte sich das Reaktionsgemisch auf 40—50° und nahm eine intensiv orange-gelbe Färbung an. Nach Ende dieser Primärreaktion hatte sich ein gelber Bodenkörper gebildet, der nach 30stdg. Rühren bei Raumtemp. nahezu farblos war. Anschließend wurde bei 45° i. Vak. zur Trockene eingedampft und der Rückstand so lange mit trockenem CH_2Cl_2 extrahiert, bis dieses nur noch sehr schwach gelb gefärbt war. Aus dieser Lösung konnten 28.7 g (94%) *Tetrachloroantimon(V)-azid* isoliert werden, Schmp. 130° (Zers.).

$(\text{SbCl}_4\text{N}_3)_2$ (711.0) Ber. Cl 46.41 Sb 39.84 Gef. Cl 46.68 Sb 39.59

[246/67]