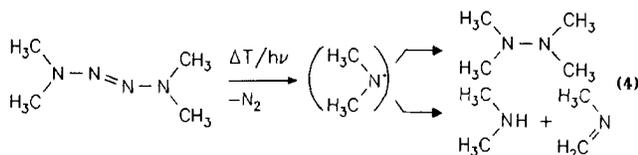
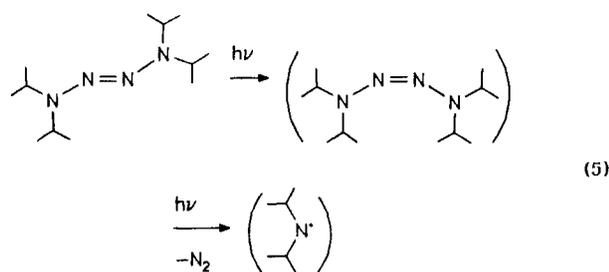


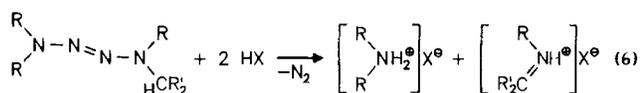
nen dimerisieren oder zu den entsprechenden Aminen und Iminen disproportionieren^[8,17,20–23]:



Aryl-substituierte Tetrazene spalten leichter N_2 ab als die Alkyl-Derivate^[13,23–27]. Bei der Photolyse von Tetraisopropyltetrazen wird ein intermediär auftretendes *cis*-Tetrazen postuliert^[28,29]:



Die Diisopropylaminyl-Radikale können zahlreiche Folgereaktionen eingehen, dimerisieren jedoch nicht zum sterisch überfüllten Tetraisopropylhydrazin. Auch die Salze von Tetraalkyltetrazenen, welche sich als Stickstoff-Basen^[3,17,30–34] in verdünnten Säuren lösen, zerfallen beim Erwärmen in Lösung unter N_2 -Abspaltung in Amin- und Imin-Derivate^[17,30,33]. Mit konzentrierter H_2SO_4 , Trifluoressigsäure oder ihrer Acetonitril-Lösung entstehen bei der Säure-Spaltung Ammonium- und Iminiumsalze^[30] ($\text{R} = \text{CH}_3$):



Aryl-substituierte Tetrazene werden auch mit Säuren leichter zersetzt als Alkylderivate^[3,34].

2-Tetrazene lassen sich als elektronenreiche Stickstoff-Verbindungen leicht oxidieren; insbesondere Tetraalkyltetrazene weisen niedrige erste vertikale Ionisierungsenergien^[7,8,35,36] und Halbstufen-Oxidationspotentiale^[35–37] auf (Tab. 1).

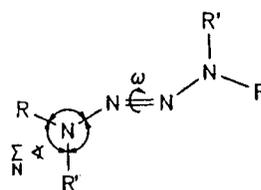
Tab. 1. PE-spektroskopische erste Ionisierungsenergien IE_1^y [eV] und cyclovoltammetrisch bestimmte Halbstufen-Oxidationspotentiale $E_{1/2}^{Ox}$ [V] ausgewählter Tetrazen-Derivate

$\text{R}'\text{RN}=\text{N}=\text{N}=\text{NRR}'$	IE_1^y [eV]	[Lit.]	$E_{1/2}^{Ox}$ [V]	[Lit.]
$\text{R} = \text{R}' = \text{H}$	8,99	[6]		
$\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$	7,71	[7,8,35]	0,42	[35]
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_3$	7,51	[35]	0,37	[35]
$\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_3$	7,32	[35]	0,33	[35]
$\text{R} = \text{R}' = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	6,87	[2,7,35,38]	0,32	[2,35]
$\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_6$			0,54	[37]

Die auffallend niedrige erste vertikale Ionisierungsenergie von Tetraisopropyltetrazen (Tab. 1) wird auf zunehmenden p-Typ des Diisopropylamino-Elektronenpaares infolge der Winkelaufweitung zwischen den sterisch anspruchsvollen Isopropyl-Substituenten zurückgeführt^[35].

Für nichtcyclische 2-Tetrazene bestätigen nach Recherche in der Cambridge Structural Database zahlreiche Einkristallstrukturen ein *trans*-disubstituiertes Azo-Molekülgerüst^[9–16] (Tab. 2).

Tab. 2. Ausgewählte Strukturdaten von 2-Tetrazenen (NN-Bindungs-längen d_{NN} [pm], N-Winkelsummen $\Sigma \angle$ [°], Winkel \angle NNN [°] und Diederwinkel ω ($\omega = 0^\circ$ entspricht zur N_4 -Ebene senkrecht angeordneten R_2N -Elektronenpaaren))



NRR'	Lit.	$d_{\text{N}=\text{N}}$	$d_{\text{N}-\text{N}}$	$\Sigma \angle_N$	\angle NNN	ω
NH_2	[9]	121	143	≈ 330	109	≈ 0
$\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	[10]	127	139	360	112	2
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	[12]	125	139	349	113	
$\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})$	[13]	125	138	351	114	0
$\text{N}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)(\text{C}_6\text{D}_5\text{H}_2)$	[13]	125	139	348	113	≈ 3
$\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$	[14]	125	139	358	112	16
$\text{N}(\text{Ge}(\text{CH}_3)_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$	[14]	126	138	360	112	6

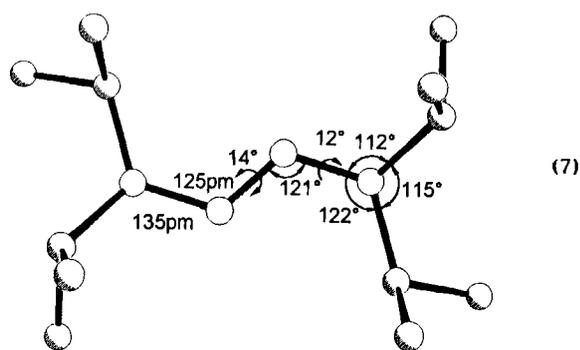
Unsubstituiertes Tetrazen besitzt nahezu tetraedrisch pyramidale Amino-Stickstoffe (Tab. 2: $\Sigma \angle \approx 330^\circ$) und daher längere N–N-Einfachbindungen sowie eine kürzere N=N-Doppelbindung als vierfach substituierte 2-Tetrazene. Die $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ - und $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Ge}$ -Derivate weisen weitgehend eingeebnete Amino-Gruppen mit einem p-Typ-N-Elektronenpaar auf^[39,40]. Die mittleren NNN-Bindungswinkel von 113° (Tab. 2: \angle NNN) sind wie bei organischen Azoverbindungen deutlich kleiner als 120° . Strukturen von Radikalkation- oder Dikation-Salzen Alkyl-substituierter 2-Tetrazene sind nach CSD-Recherche (Juli 1993) unbekannt.

Ausgangspunkt der im folgenden beschriebenen Untersuchungen ist die herausragend leichte Oxidierbarkeit des durch vier $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}$ -Substituenten kinetisch abgeschirmten Tetraisopropyltetrazens (Tab. 1). Die PE-spektroskopisch und cyclovoltammetrisch charakterisierte Verbindung kann mit $\text{SbCl}_5/\text{H}_2\text{CCl}_2$ zu ihrem Radikalkation oxidiert und dieses sowie auch eines seiner Folgeprodukte nach N_2 -Abspaltung kristallin isoliert werden.

Gasphasen-Thermolyse von Tetraisopropyltetrazen

Die Titelverbindung ist durch thermische Zersetzung des Natriumsalzes von 1,1-Diisopropyl-2-(phenylsulfonyl)hydrazin^[18] (2) mit 74% Ausbeute (vgl. Exp. Teil) zugänglich. Geometrie-optimierte AM1-Berechnungen^[41] sagen – vorbehaltlich eines nur lokalen Minimums – die mit der Er-

wartung (Tab. 2) übereinstimmende Molekülstruktur (7) voraus.



Die Diisopropylamino-Gruppen sollten abgeflacht pyramidal ($\Sigma \alpha = 349^\circ$) sein, der Winkel $\alpha_{NNN} = 121^\circ$ wird vermutlich zu stark aufgeweitet berechnet, und es werden für die N_4 -Kette Diederwinkel von $\omega = 11$ und 12° vorausgesagt. Mit den zugehörigen AM1-Eigenwerten lassen sich zugleich die niederenergetischen Einzelbanden im noch unveröffentlichten PE-Spektrum (Abb. 1) durch Koopmans' Korrelation, $IE_n^* = -\epsilon^* \Delta^M$, zuordnen. Die Reihenfolge $IE_1^* = 6.87 \text{ eV} (\pi_3) < IE_2^* = 8.42 \text{ eV} (n_N^*) < IE_3^* = 9.03 \text{ eV} (\pi_2)$ stimmt mit der anderer Tetrazenen^[6,8] bis auf Lit.^[7] überein.

Die Thermolyse von Tetraisopropyltetrazen im Gasstrom bei etwa 10^{-2} mbar Druck^[42,43] (vgl. Exp. Teil) beginnt – erkennbar am Auftreten der charakteristischen N_2 -Ionisierungsadeln^[43] – bei 670 K. Bei einer Ofentemperatur von 820 K sind die Ionisationsbanden von Isopropylisopropylidenamin ($(H_3C)_2HC-N=C(CH_3)_2$ ^[43] bei 9.3 und 9.9 sowie von Ethylidenisopropylamin ($(H_3C)HC-N=CHCH_3$ ^[44] bei 9.5 und 10.4 eV deutlich zu erkennen. Die kondensierbaren Zersetzungsprodukte werden in einer 77-K-Kühlfalle ausgefroren und nach fraktionierter Verdampfung sowohl PE- als auch massenspektroskopisch untersucht. Hierbei läßt sich neben unzersetztem Ausgangsprodukt und Isopropylisopropylidenamin ($m/z = 99$) noch 2,3-Dimethylbutan ($m/z = 86$), jedoch kein unzersetztes Tetraisopropylhydrazin nachweisen. Die thermische Zersetzung der Titelverbindung in der Gasphase verläuft somit unter den hier gewählten, an-

genähert unimolekularen Bedingungen nach (8) und abweichend von den Literaturbefunden (4) und (5).

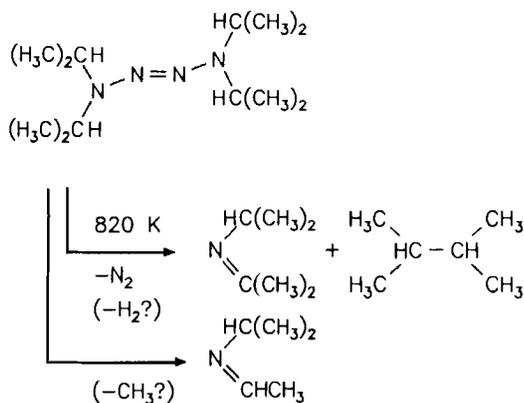
Die zur Stöchiometrie erforderlichen Abgangsmoleküle Wasserstoff ($IE_1^* = 15.98 \text{ eV}$) sowie CH_4 oder C_2H_6 lassen sich wegen der in diesem Bereich zahlreich überlappenden Banden PE-spektroskopisch nicht eindeutig nachweisen (Abb. 1).

CV- und ESR-Untersuchungen an Tetraisopropyltetrazen-Radikalkation

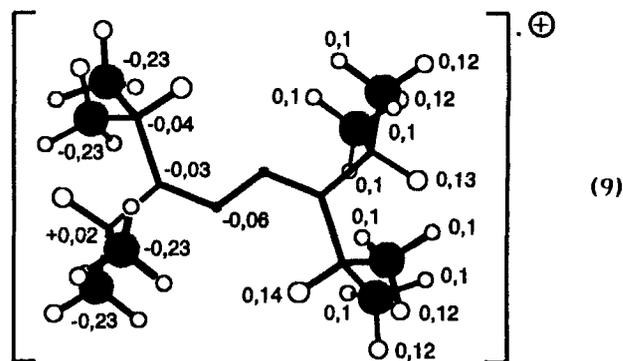
Die niedrige erste vertikale Ionisierungsenergie von Tetraisopropyltetrazen (Abb. 1), $IE_1^* = 6.87 \text{ eV}$ (Tab. 1), ist der von Phosphor-Yliden $R_3P^{\delta+}-C^{\delta-}R_2$ ^[45] mit Carbanion-polarisiertem Kohlenstoffzentrum vergleichbar. Umfangreiche Oxidationsversuche begannen mit einem unter aprotischen Bedingungen ($c_H^{\oplus} < 1 \text{ ppm}$)^[46] in $H_2CCl_2/0.1 \text{ M } (H_9C_4)_4N^{\oplus}ClO_4^{\ominus}$ (GCE vs SCE) registrierten Cyclovoltammogramm (Abb. 2 und Exp. Teil), welches zusätzlich zum bekannten^[35] ersten, quasireversiblen Oxidationspotential $E_{1/2}^{ox} = +0.32 \text{ V}$ einen zweiten anodischen, jedoch irreversiblen Oxidationspeak $E_{pa}^{ox} = +1.53 \text{ V}$ aufweist. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten \dot{v} deutet sich ein flacher Rereduktionspeak bei etwa $+1.4 \text{ V}$ an.

Das niedrige und unter den cyclovoltammetrischen Meßbedingungen quasireversible erste Halbstufen-Oxidationspotential (Abb. 2) erlaubt, das unbekannte Radikalkation von Tetraisopropyltetrazen in Lösung zu erzeugen. Nach Oxidation mit Silbertrifluoracetat in entgastem H_2CCl_2 bei 220 K wird das ESR-Spektrum (Abb. 3: A) aufgezeichnet, welches von einem um $g = 2.0036$ zentrierten ^{14}N -Quintett mit der Kopplungskonstanten $a_N^{14} = 1.090 \text{ mT}$ und den relativen Intensitäten 1:2:3:2:1 dominiert wird. Für die Signal-Feinstruktur werden zwei verschiedenartige Triplets von Isopropyl-CH-Wasserstoffen mit Kopplungskonstanten $a_H^{14} = 0.280$ und 0.140 mT sowie ein zweites ^{14}N -Quintett mit der numerisch „entarteten“ Kopplung $a_N^{14} = 0.140 \text{ mT}$ angenommen und durch die zufriedenstellend mögliche Spektrum-Simulation (Abb. 3: B) bestätigt. Die Kopplungen der Methylprotonen werden unter den Meßbedingungen im ESR-Spektrum nicht aufgelöst.

Die Kopplungskonstanten des Radikalkations von Tetraisopropyltetrazen (Abb. 3) werden mithilfe der bekannten ESR-Daten des Tetramethyltetrazen-Radikalkations^[32] (Tab. 3) zugeordnet: Erwartungsgemäß sind g -Faktoren und N-Kopplungen jeweils vergleichbar. Auch die An-



(8)



(9)

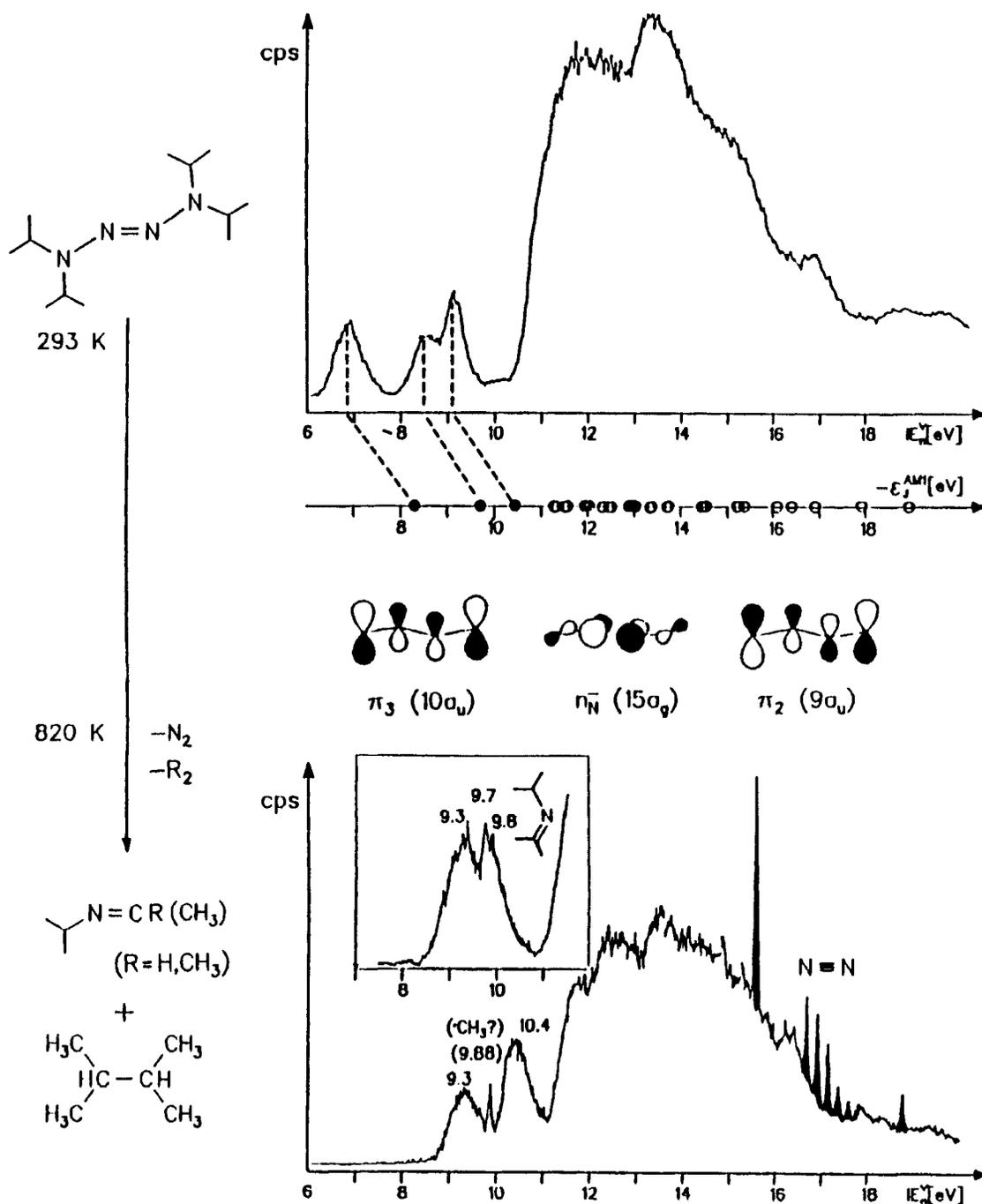


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von Tetraisopropyltetrazen bei 293 und 820 K (schwarz: N₂-Ionisierungsnadeln)

nahme behinderter Rotation der R₂N-Gruppen um die NN-Einfachbindungsachsen innerhalb der ESR-Zeitskala^[32] läßt sich auf das Tetraisopropyl-Derivat übertragen: Die Computersimulation des ESR-Spektrums (Abb. 3: B) bei der Meßtemperatur von 220 K gelingt nur mit zwei unterschiedlichen Sätzen von Isopropyl-CH-Wasserstoffen. Des weiteren sind die für das Tetramethyltetrazen-Radikalkation aus den Stickstoff-Kopplungen (Tab. 3) nach $|Q_N| = q^\pi(N2,3) = 0.04$ erhaltenen Spinpopulation in Einklang mit den für das Tetraisopropyltetrazen-Radikalkation durch eine Geometrie-optimierte AM1-UHF-Rechnung er-

haltenen Werten $q_{\text{ber.}}^\pi(N1,4) = 0.47$ und $q_{\text{ber.}}^\pi(N2,3) = 0.01$. Die berechnete Ladungsverteilung q_{μ}^{AM1} für das Tetraisopropyl-Radikalkation (9) zeigt, daß entgegen der Spinverteilung $q^\pi(N1,4) > q^\pi(N2,3)$ die Azostickstoffe der Vierzentren-Stickstoffkette mit 5 π -Elektronen erwartungsgemäß^[47] negativer geladen sind als die Aminostickstoffe.

Kristallstrukturen von 2-Tetraalkyltetrazen-Radikalkationen und -Dikationen sind nach Recherche in der Cambridge Structural Database unbekannt; die hier vorgestellten CV- und ESR-Ergebnisse ermutigen jedoch, die prä-

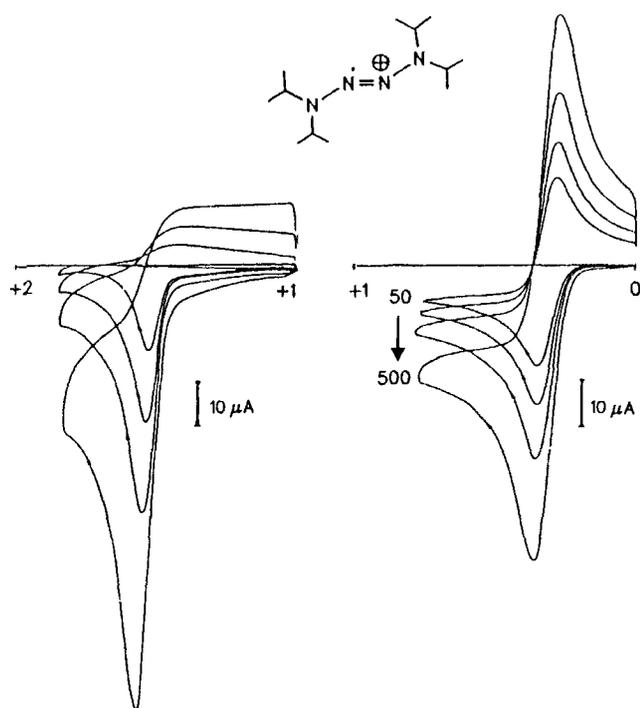


Abb. 2. Cyclovoltammogramme zwischen 0 und +0.8 V sowie zwischen +1 und +1,8 V von Tetraisopropyltetrazen in $\text{H}_2\text{CCl}_2/0.1 \text{ M } (\text{H}_9\text{C}_4)_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ bei 293 K (GCE vs. SCE) in Abhängigkeit von der Registriergeschwindigkeit $\tilde{\nu} = 50, 100, 200$ und 500 mV/s

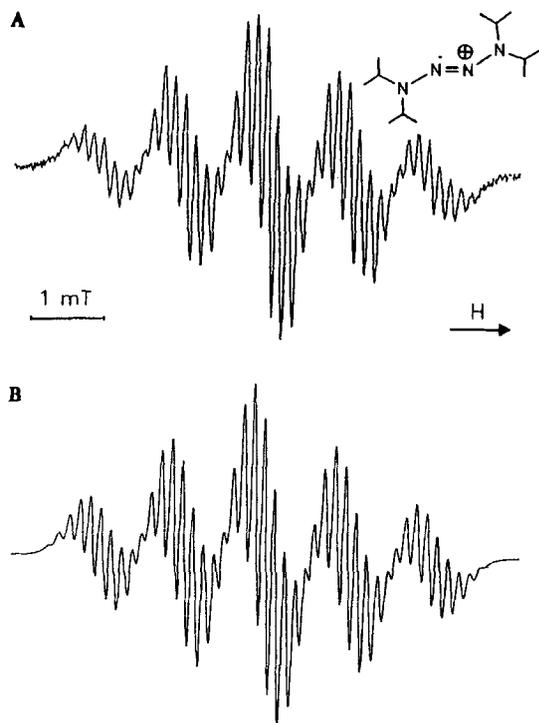


Abb. 3. ESR-Spektrum des Tetraisopropyltetrazen-Radikalkations, erzeugt mit AgO_2CCF_3 in H_2CCl_2 bei 220 K (A) und seine Computer-Simulation (B)

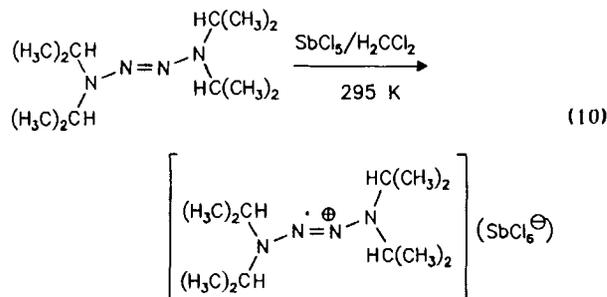
Tab. 3. g-Faktoren, N- und H-Kopplungskonstanten $a_{\text{N},\mu}$ und $a_{\text{H},\mu}$ (in mT) der Radikalkationen von Tetramethyltetrazen, erzeugt mit $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ in Aceton bei 243 K^[32], und von Tetraisopropyltetrazen, erzeugt mit AgO_2CCF_3 in H_2CCl_2 bei 220 K

$\text{R}_2\text{NN}^{\oplus}\text{NRR}_2$	g	$a_{\text{N},\mu}$ $\mu=1,4$	$a_{\text{N},\mu}$ $\mu=2,3$	a_{H,CH_3}	$a_{\text{H},\text{CH}_2\text{R}_2}$
R = CH_3	2,0034	1,093	0,107	1,172(6H)	1,045(6H)
R = $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2,0036	1,090	0,140		0,280(2H) 0,140(2H)

parative Oxidation von Tetraisopropyltetrazen zu versuchen.

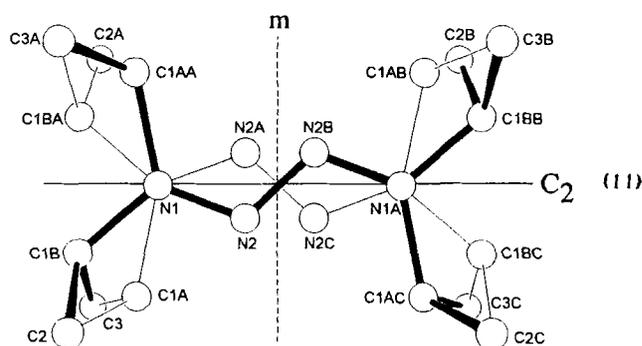
Darstellung und Einkristall-Struktur von Tetraisopropyltetrazenium-hexachloroantimonat

Tetraisopropyltetrazen kann mit dem bewährten sauerstoff-freien Redoxsystem $\text{H}_2\text{CCl}_2/\text{SbCl}_5$ ^[48–52] unter aprotischen Bedingungen^[46] ($c_{\text{H}^{\oplus}} < 1 \text{ ppm}$) zu seinem Radikalkation oxidiert werden (vgl. Exp. Teil):

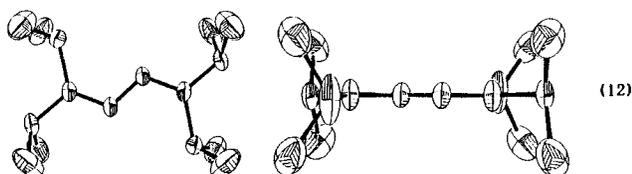


Aus der roten Radikal-Lösung kristallisieren innerhalb von 5 Tagen rotbraune Quader, welche nach Feststoff-ESR-Messungen ($g = 2.0040$, Linienbreite = 0.22 mT) sowie Einkristall-Strukturanalyse das paramagnetische Hexachloroantimonat-Salz des Tetraisopropyltetrazen-Radikalkations enthalten.

Die Strukturbestimmung stößt wegen der bekannten^[52–55] Fehlordnung von Isopropyl-Gruppen in Polyisopropyl-substituierten Verbindungen auf Schwierigkeiten. Für Tetraisopropyltetrazenium-Kationen sind die möglichen Besetzungen unterschiedlicher Orientierungen im Kristall zweifältig:



Temperaturabhängige Messungen bei 293, 200 und 100 K (mit Librationsanalyse nach Schomaker/Trueblood^[56] für das Anion SbCl_6^-) und die Wahl der Raumgruppe $C2/m$ führen bei 200 K zu den qualitativ besten Kristallstrukturdaten mit $R_w = 0.019$ (Exp. Teil). Gegenüber Messungen bei 293 K sind die 50%-Temperatur-Ellipsoide wesentlich verringert:



Wesentliche Ausnahme ist das Zentrum C1A (11), so daß von diesem ausgehende Bindungsabstände und Winkel nur gerundet angegeben werden können (Abb. 4 und Tab. 4).

Tetraisopropyltetrazenium-hexachloroantimonat kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/m$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Gitter (Abb. 4: A und B) sind sowohl die Tetrazenium-Radikalkationen als auch die Hexachloroantimonat-Anionen jeweils von sechs Gegenionen umgeben. Die Antimon-Lage im Symmetriezentrum der Elementarzelle und die Anordnung der Tetrazenium-Ionen auf der zweizähligen Drehachse und senkrecht zur Spiegelebene sind deutlich zu erkennen (Abb. 4: A). Entlang des Hexachloroantimonat-Anionenstapels (Abb. 4: B) betragen die Kontaktabstände $\text{Cl}(2)\cdots\text{Cl}(2A)$ nur 335 pm und die beidseitigen Winkel zu den Achsen $\text{Cl}-\text{Sb}-\text{Cl}$ jeweils 165° . Bezogen auf den üblichen van der Waals-Radius von Chlor-Zentren $r_{\text{Cl}}^{\text{vdW}} \approx 180 \text{ pm}$ ^[49], spricht die Verkürzung um rund 7% für eine attraktive intermolekulare Wechselwirkung $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ wie sie in Kristallstrukturen chlorierter organischer Verbindungen häufiger beobachtet wird^[57,58]. Zusätzlich bilden sich kurze intermolekulare Abstände $\text{C1A}-(\text{H})\cdots\text{Cl}$ und $\text{C1B}-(\text{H})\cdots\text{Cl}$ von ≈ 365 und 361 pm aus, welche jedoch wegen der statistischen Fehlordnung insbesondere des Zentrums C1A [vgl. (11) und (12)] nicht diskutiert werden sollen.

Die Strukturbestimmung von Tetraisopropyltetrazenium-Radikalkation ist nach CSD-Recherche die erste eines paramagnetischen 2-Tetrazen-Einelektronen-Oxidationsproduktes. Es besitzt ein planares, *trans*-konfiguriertes N_4 -Gerüst (Abb. 4: C), um welches die Isopropyl-Gruppen wie bei vielen anderen planaren, polyisopropyl-substituierten Verbindungen^[2,49,52-55,59,60] ineinander verzahnt angeordnet sind. Im Gegensatz zu den bekannten Strukturen neutraler Tetraalkyl-2-tetrazene (Tab. 2) sind die beiden entständigen Stickstoffzentren N1 und N4 mit Winkelsummen $\sum_N = 360^\circ$ (Tab. 4) nunmehr völlig eingeebnet und die um durchschnittliche 14 pm differierenden $\text{N}-\text{N}$ - und $\text{N}=\text{N}$ -Abstände mit $d_{\text{N1}-\text{N2}} = 128$ und $d_{\text{N2}-\text{N2B}} = 131 \text{ pm}$ nahezu ausgeglichen (Abb. 4: C). Mit der hierdurch belegten ausgeprägten π -Delokalisation entlang der positiv geladenen Vierstickstoff-Kette ist auch die Aufweitung der NNN-

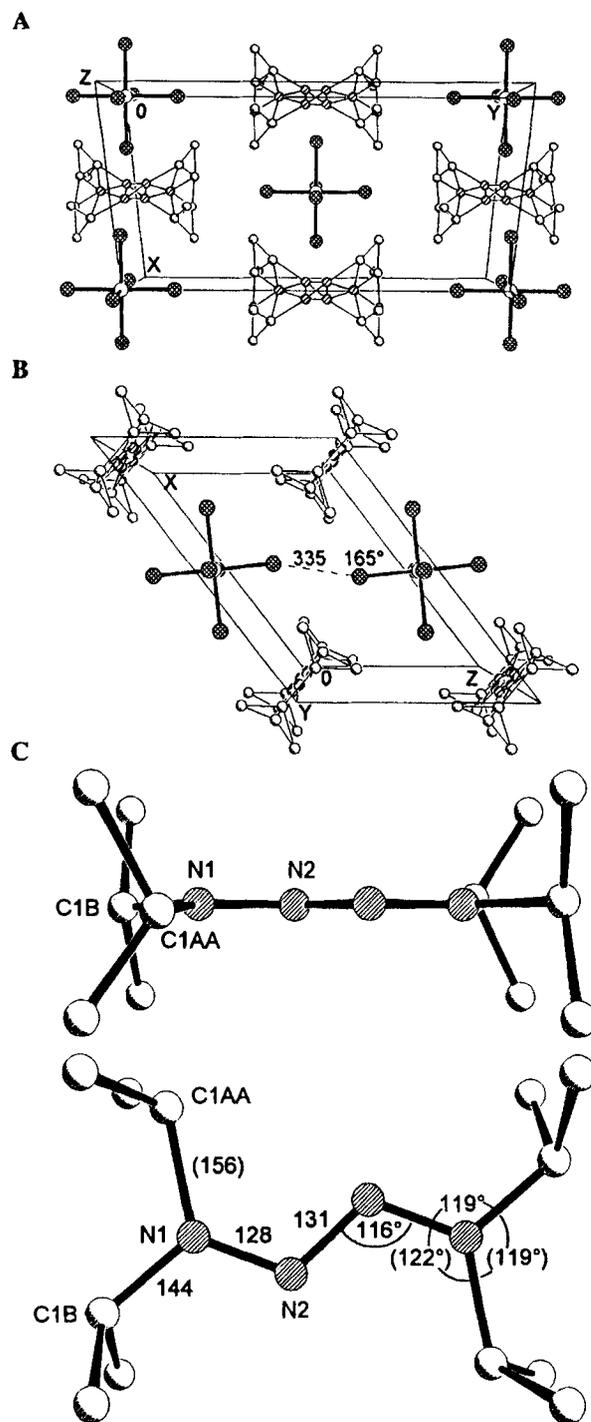


Abb. 4. Einkristallstruktur von Tetraisopropyltetrazenium-hexachloroantimonat bei 200 K (vgl. Exp. Teil): (A, B) Gitterpackung mit Fehlordnung im Radikalkation [vgl. (10)] in Richtung der c - und b -Achsen ($d_{\text{Cl}\cdots\text{Cl}}$ in pm) sowie (C) Struktur des Tetraisopropyltetrazenium-Radikalkations in Seitenansicht und in Aufsicht auf die N_4 -Ebene (ausgewählte Bindungslängen in pm und Winkel in $^\circ$ (vgl. Tab. 4; zur Fehlordnung (11) vgl. Text)

Winkel von durchschnittlich 113° auf nunmehr 116° in Einklang. Eine AM1-UHF-Rechnung ausgehend von den Kristallstruktur-Koordinaten liefert eine Ladungsverteilung, welche derjenigen aus der Geometrie-optimierten AM1-Rechnung zur Ermittlung der Spinpopulationen (9) weitge-

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] aus der Einkristallstruktur-Bestimmung von Tetraisopropyltetrazenium-hexachloroantimonat bei 200 K

Kation					
Bindungsabstände					
N(1) - N(2)	128.1	(2)	N(1) - C(1A)	(156.0)	(3)
N(1) - C(1B)	144.1	(3)	N(2) - N(2B)	130.6	(3)
C(1A) - C(2)	(152.8)	(6)	C(1A) - C(3)	(146.0)	(5)
C(1B) - C(3)	156.8	(4)	C(1B) - C(2)	151.6	(5)
Bindungswinkel					
N(2) - N(1) - C(1B)	119.0	(1)	C(1A) - N(1) - N(2A)	(121.8)	(2)
C(1B) - N(1) - C(1AA)	(118.9)	(2)	C(1A) - N(1) - C(1BA)	(118.9)	(2)
N(2A) - N(1) - C(1BA)	119.1	(1)	N(1) - N(2) - N(2B)	116.1	(2)
N(1) - C(1A) - C(2)	(105.3)	(3)	N(1) - C(1A) - C(3)	(109.1)	(3)
C(2) - C(1A) - C(3)	(114.2)	(2)	N(1) - C(1B) - C(2)	112.3	(2)
N(1) - C(1B) - C(3)	109.6	(2)	C(2) - C(1B) - C(3)	108.9	(2)
Torsionswinkel					
C1B N1 N2 N2B	-178.0	(0.3)	C1AA N1 N2 N2B	(-4.0)	(0.5)
N2A N1 C1A C2	(116.3)	(0.2)	N2A N1 C1A C3	(-120.7)	(0.2)
C1BA N1 C1A C2	(-69.7)	(0.3)	C1BA N1 C1A C3	(53.3)	(0.4)
N2 N1 C1B C2	55.0	(0.3)	N2 N1 C1B C3	(-66.1)	(0.3)
C1AA N1 C1B C2	(-119.1)	(0.3)	C1AA N1 C1B C3	(119.8)	(0.3)
N1 N2 N2B N1A	180.0		N1 N2A N2C N1A	180.0	
Anion					
Bindungsabstände (unkorrigiert)					
Sb(1) - Cl(1)	237.2	(1)	Sb(1) - Cl(2)	235.4	(1)
Sb(1) - Cl(3)	236.4	(1)	Sb(1) - Cl(1A)	237.2	(1)
Sb(1) - Cl(2A)	235.4	(1)	Sb(1) - Cl(3A)	236.4	(1)
korrigierte Bindungsabstände					
Sb(1) - Cl(1)	239.1		Sb(1) - Cl(2)	236.9	
Sb(1) - Cl(3)	238.0		Sb(1) - Cl(1A)	239.1	
Sb(1) - Cl(2A)	236.9		Sb(1) - Cl(3A)	238.0	
Bindungswinkel					
Cl(2) - Sb(1) - Cl(3)	90.1	(1)	Cl(1) - Sb(1) - Cl(1A)	180.0	(1)
Cl(2) - Sb(1) - Cl(1A)	90.0	(1)	Cl(3) - Sb(1) - Cl(1A)	90.0	(1)
Cl(1) - Sb(1) - Cl(2A)	90.0	(1)	Cl(2) - Sb(1) - Cl(2A)	180.0	(1)
Cl(3) - Sb(1) - Cl(2A)	89.9	(1)	Cl(1A) - Sb(1) - Cl(2A)	90.0	(1)
Cl(1) - Sb(1) - Cl(3A)	90.0	(1)	Cl(2) - Sb(1) - Cl(3A)	89.9	(1)
Cl(3) - Sb(1) - Cl(3A)	180.0	(1)	Cl(1A) - Sb(1) - Cl(3A)	90.0	(1)
Cl(2A) - Sb(1) - Cl(3A)	90.1	(1)			

hend gleicht: Für die äußeren Diisopropylamin-Zentren des Tetraisopropyltetrazenium-Radikalkations werden die größeren-Spinanteile und die geringere Ladung vorausgesagt.

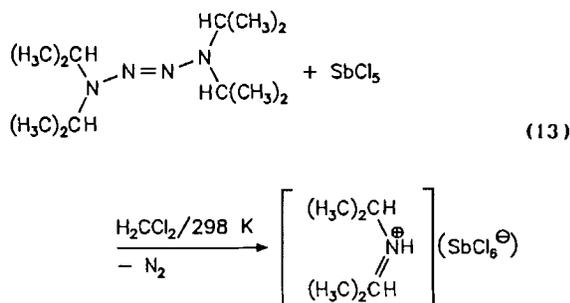
Darstellung und Einkristallstruktur von Isopropylisopropylidenammonium-hexachloroantimonat

Die zweite Oxidationsstufe von Tetraisopropyltetrazen liegt mit $E_{\text{pa}}^{\text{Ox}} = +1.53$ V (Abb. 2) noch im Einelektronen-transfer-Potentialbereich bis etwa $+1.7$ V^[48] des vorteilhaften, sauerstoff- und daher wasserfreien Oxidationssystems $\text{SbCl}_5/\text{H}_2\text{CCl}_2$. Dieses eignet sich nach einer Korrelation mit ersten vertikalen Ionisierungsenergien $IE_1^\gamma/E_{\text{pa}}^{\text{Ox}}$ zur

Elektronenentnahme aus allen Molekülen mit $IE_1^\gamma < 8$ eV^[48] und sollte daher in Analogie zu z.B. Tetrakis(dimethylamino)-*p*-benzochinon^[52] auch die Titelverbindung in ihr Dikation überführen können. Trotz der Irreversibilität des zweiten Potentials (Abb. 2), welches jedoch bei cyclovoltammetrischen Messungen durch spezifische Elektrodenoberflächen-Zersetzungen bedingt sein kann, sind daher weitere Oxidationsversuche in präparativem Maßstab durchgeführt worden^[2].

Bei Umsetzung von Tetraisopropyltetrazen mit SbCl_5 im stöchiometrischen Verhältnis 1:2 und in konzentrierter H_2CCl_2 -Lösung entsteht augenblicklich ein amorpher roter

radikalischer Niederschlag, der sich auch bei Ultraschallung nicht mehr löst. Als kristalline Produkte können Tetraisopropyltetrazenium-hexachloroantimonat und farblose Nadeln isoliert werden (vgl. Exp. Teil). Bei der Umsetzung im Verhältnis von etwa 1:3 entsteht eine hellrote Lösung und ein farbloser, nicht mehr vollständig lösbarer Niederschlag. Die zuletzt farblose Lösung liefert farblose Nadeln von Isopropylisopropylidenammonium-hexachloroantimonat.



Die Einkristallstruktur-Bestimmung ergibt, daß Isopropylisopropylidenammonium-hexachloroantimonat in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert (Abb. 5: A und B). Im Gitter sind die Isopropylisopropylidenammonium- und die Hexachloroantimonat-Ionen in a -Richtung alternierend gestapelt (Abb. 5: A) und in b -Richtung wechselt in den ab -Schichten jeweils die Abfolge von Kationen und Anionen (Abb. 5: B). Die Kontaktabstände $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ zwischen den SbCl_6^- -Anionen benachbarter Schichten betragen teils nur 339 und 341 pm (Abb. 5: A und B) und unterschreiten damit den doppelten van der Waals-Radius von Chlor $r_{\text{Cl}}^{\text{vdW}} = 180 \text{ pm}^{[49]}$ um etwa 6%. In diesem Bereich liegen – wie bereits bei der Strukturdiskussion des Tetraisopropyltetrazenium-Salzes $[\text{R}_2\text{N}=\text{N}=\text{N}^+\text{N}=\text{NR}_2](\text{SbCl}_6^-)$ hervorgehoben – die attraktiven intermolekularen $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen chlorierter organischer Verbindungen^[57,58]. Zwischen den Kation- und Anion-Stapeln findet sich auch der kürzeste $(\text{N})\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Abstand von 278 pm, für den wegen der röntgenographisch zu kurz bestimmten $\text{N}-\text{H}$ -Bindung von 86 pm besser der Abstand $\text{N}-(\text{H})\cdots\text{Cl}$ von 355 pm mit Innenwinkel $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl} = 151^\circ$ angegeben wird: Dieser überschreitet die van der Waals-Radiensumme $r_{\text{N}}^{\text{vdW}} + r_{\text{Cl}}^{\text{vdW}} = 150 + 180 = 330 \text{ pm}^{[49]}$ und entspricht daher bestenfalls einer schwachen intermolekularen Wechselwirkung^[61–63]. Signifikanter sind die intermolekularen $\text{C}\cdots\text{C}$ -Abstände zwischen den C2- und C3-Methylgruppen (Abb. 5: C) und solchen des benachbarten Kations von nur 349 pm, welche deren doppelten van der Waals-Radius $2r_{\text{CH}_3}^{\text{vdW}} = 400 \text{ pm}^{[49]}$ um 13% unterschreiten.

Das Isopropylisopropylidenammonium-Kation besitzt ein planares Gerüst $\text{N}=\text{C}(\text{C})_2$ (vgl. Lit.^[64]), aus dem der C1-Kohlenstoff der Isopropyl-Gruppe lediglich um einen Diederwinkel $\omega(\text{CN}-\text{CC}_2) = 3^\circ$ herausgedreht ist (Abb. 5: C). Die beträchtliche sterische Überfüllung zeigt sich vor allem im intermolekularen Abstand $\text{CH}_3\cdots\text{H}_3\text{C}$ von nur 364 pm, obwohl der Winkel CNC bereits auf 129° aufgeweitet und die C2-Methylgruppe mit einem Diederwinkel

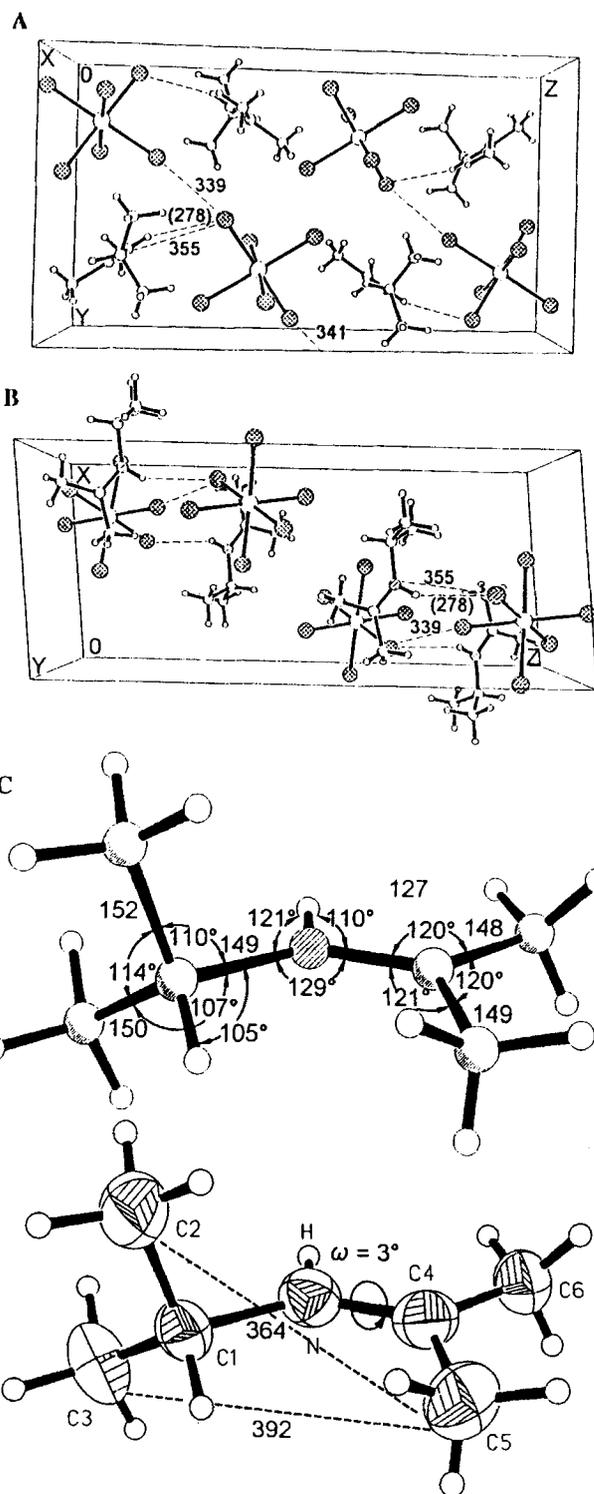


Abb. 5. Einkristallstruktur von Isopropylisopropylidenammonium-hexachloroantimonat bei 200 K: (A, B) Gitterausschnitte in Richtung der a - und b -Achsen [Abstände $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ und $\text{N}(\text{H})\cdots\text{Cl}$ in pm] sowie (C) Struktur des Isopropylisopropylidenammonium-Ions mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln $[\circ]$ und mit 50% thermischen Ellipsoiden

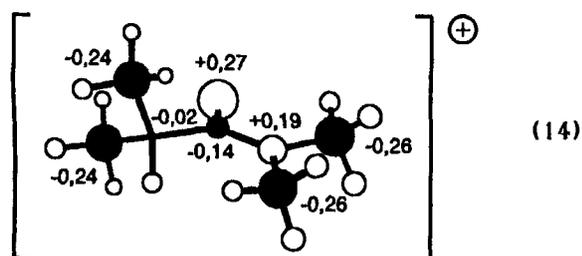
$\omega(\text{C}2\text{C}1-\text{NC}4) = 91^\circ$ nahezu senkrecht auf der Molekülebene $\text{N}=\text{C}(\text{C})_2$ steht (Abb. 5: C). Auch der intramolekulare Abstand $\text{C}3(\text{H}_3)\cdots(\text{H}_3)\text{C}5$ von 392 pm liegt noch innerhalb des zweifachen van der Waals-Radius nicht-benach-

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] aus der Einkristallstruktur-Bestimmung von Isopropylisopropylidenammonium-hexachloroantimonat bei 200 K

Kation					
Bindungsabstände					
N - C(1)	148.7(4)	N - C(4)	127.2(4)		
C(1) - C(2)	151.6(5)	C(1) - C(3)	149.9(5)		
C(4) - C(5)	148.5(5)	C(4) - C(6)	147.5(5)		
Bindungswinkel					
C(1) - N - C(4)	128.8(3)	N - C(1) - C(2)	109.5(3)		
N - C(1) - C(3)	107.3(3)	C(2) - C(1) - C(3)	114.4(3)		
N - C(4) - C(5)	120.7(3)	N - C(4) - C(6)	119.2(3)		
C(5) - C(4) - C(6)	119.9(3)	C(1) - N - H	121(2)		
C(4) - N - H	110(2)	H(1) - C(1) - N	105(2)		
Torsionswinkel					
C4 N C1 C2	91.1(0.4)	C4 N C1 C3	-144.2(0.3)		
C1 N C4 C5	3.7(0.5)	C1 N C4 C6	178.4(0.3)		
Anion					
Bindungsabstände					
Sb - Cl(1)	235.9(1)	Sb - Cl(2)	236.5(1)		
Sb - Cl(3)	237.9(1)	Sb - Cl(4)	238.0(1)		
Sb - Cl(5)	235.2(1)	Sb - Cl(6)	235.6(1)		
Bindungswinkel					
Cl(1) - Sb - Cl(2)	90.4(1)	Cl(1) - Sb - Cl(3)	179.4(1)		
Cl(2) - Sb - Cl(3)	90.2(1)	Cl(1) - Sb - Cl(4)	89.8(1)		
Cl(2) - Sb - Cl(4)	179.6(1)	Cl(3) - Sb - Cl(4)	89.7(1)		
Cl(1) - Sb - Cl(5)	91.4(1)	Cl(2) - Sb - Cl(5)	89.7(1)		
Cl(3) - Sb - Cl(5)	88.6(1)	Cl(4) - Sb - Cl(5)	90.0(1)		
Cl(1) - Sb - Cl(6)	90.6(1)	Cl(2) - Sb - Cl(6)	90.4(1)		
Cl(3) - Sb - Cl(6)	89.4(1)	Cl(4) - Sb - Cl(6)	90.0(1)		
Cl(5) - Sb - Cl(6)	178.0(1)				

barter H_3C -Substituenten von $2 \times 200 = 400$ pm, obwohl sich die C3-Methylgruppe um einen Diederwinkel $\omega(\text{C3C1}-\text{NC4}) = 38^\circ$ auf die andere Molekülseite in die Nähe der $\text{N}^{\oplus}-\text{H}$ -Bindung gerückt befindet. Insgesamt ermöglicht die Struktur mit zwei senkrecht zueinander angeordneten Untereinheiten $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, daß am HN^{\oplus} -Zentrum je ein Isopropyl- und ein Isopropyliden-Substituent Platz finden.

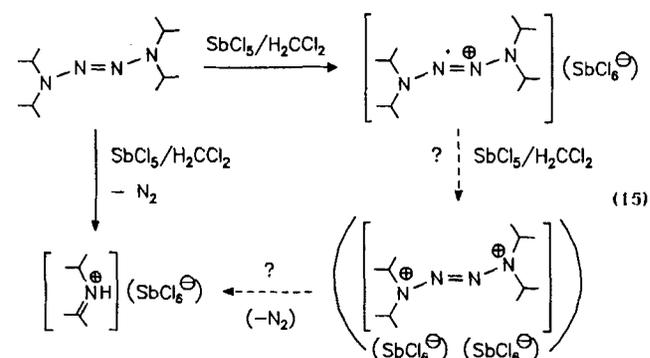
Ausgehend von den Strukturdaten ist auch für das Kation $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}-\text{HN}^{\oplus}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ mit zum π -System $\text{HN}^{\oplus}=\text{C}$ für hyperkonjugative Ladungsdelokalisation $\pi_{\text{N}^{\oplus}}/\sigma_{\text{CC}}$ und $\sigma_{\text{N}^{\oplus}\text{H}}/\sigma_{\text{CC}}$ optimal angeordneter Isopropyl-Gruppe die AM1-Ladungsverteilung gemäß (14) berechnet worden.



Die positive Ladung verteilt sich weitgehend über das Gesamtsystem bis in die peripheren Wasserstoffe; für das C4-Zentrum wird etwa ein Fünftel davon vorausgesagt.

Diskussion der Strukturinformationen zur oxidativen Zersetzung von Tetraisopropyltetrazen

Bei der Umsetzung der PE-spektroskopisch (Abb. 1) und cyclovoltammetrisch (Abb. 2) charakterisierten Titelverbindung mit dem Oxidationssystem $\text{SbCl}_5/\text{H}_2\text{CCl}_2$ unter wasserfreien und aprotischen Bedingungen gelingt es erstmals, das Radikalkation-Salz eines Tetraalkyl-2-tetrazens und nach N_2 -Abspaltung das protonierte Salz des Isopropylisopropylidenamins kristallin zu isolieren und ihre Strukturen zu bestimmen:



Hervorgehoben sei, daß sich eine Dichlormethan-Lösung des roten Tetraisopropyltetrazenium-hexachloroantimonats bei Zugabe von SbCl_5 innerhalb von zwei Stunden vollständig entfärbt; ein Tetrazen-Dikation als Zwischenprodukt läßt sich jedoch experimentell nicht belegen.

Tetraalkyl-2-tetrazene können sich als reaktive elektronenreiche Stickstoffverbindungen auf verschiedene Weise zersetzen:

► Thermisch und photochemisch wird meist N_2 abgespalten [vgl. (4), (5) und (8)], und es können über als Zwischenstufen postulierte Dialkylamin-Radikale [(4) und (5)] Folgeprodukte wie Tetraalkylhydrazine (4), Dialkylamine (4), Alkylimine [(4) und (8)] oder das hier PE- und massenspektroskopisch nachgewiesene Alkan-Dimere nach (8) entstehen^[8,17,20-23,28,29].

► In saurer Lösung werden die basischen 2-Tetrazene protoniert (6), und bei Erwärmen^[33] erfolgt Zersetzung^[17,30,33] zu Alkylammonium- und Alkyliminium-Salzen (6)^[30]. Mit Lewisäuren wie $\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$, HgCl_2 und $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ können Tetraalkyl-2-tetrazene 1:1-Komplexe bilden^[11,31,65]. Im Gegensatz zum strukturell bestimmten $\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Komplex^[11] zersetzt sich der $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ -Komplex bei Raumtemperatur zu N_2 , CH_4 , CH_3N_3 , $(\text{H}_3\text{C})_2\text{Al}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ^[65].

► Außer der Einelektronen-Entnahme zum Tetraisopropyltetrazenium-Radikalkation (11) können auch andere Oxidationsreaktionen unter Erhalt der N_4 -Kette erfolgen^[66,67], wie die Umsetzung von 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetrazen mit KMnO_4 zu 1-Formyl-1,4,4-trimethyl-2-tetrazen^[66] zeigt.

Für eine oxidative Zersetzung von Tetraisopropyltetrazen mit SbCl_5 in H_2CCl_2 zum isolierten Endprodukt $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}-\text{HN}^{\oplus}=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{SbCl}_6^{\ominus})$ über die Zwischenstufen von Radikalkation und Dikation nach (15) sprechen:

► Die reversible erste und die irreversible zweite Oxidationsstufe von Tetraisopropyltetrazen bei +0.32 und +1.53 V, welche beide im Einelektronentransfer-Potentialbereich bis etwa +1.7 V des verwendeten Oxidationssystems $\text{SbCl}_5/\text{H}_2\text{CCl}_2$ liegen.

► Die Isolierung und Einkristallstruktur-Bestimmung des Radikalkation-Salzes (Abb. 3) und dessen mögliche Weiterreaktion zum ebenfalls isolierten und strukturell charakterisierten Endprodukt (Abb. 4).

Die bekannte Anlagerung von Lewissäuren an Tetraalkyltetrazen^[11,31,65] könnte bei der Zersetzung des Radikalkation-Salzes in Dichlormethan mit überschüssigem SbCl_5 zu dessen Addition an die N-Zentren der positiv geladenen Vierstickstoff-Kette führen. Diese Komplexbildung würde jedoch durch die sterische Überfüllung mit vier Isopropyl-Substituenten behindert (Abb. 4) und sollte weitere, bislang nicht aufgefundenen Folgeprodukte^[65] erzeugen.

Die umfangreichen AM1-Rechnungen, welche für Tetraisopropyltetrazen Geometrie-optimiert (7) und für das Radikalkation sowie das Endprodukt ausgehend von deren experimentell bestimmten Struktur-Koordinaten ebenfalls Geometrie-optimiert durchgeführt wurden [(8) und (14)], liefern – auch wenn angesichts der insgesamt $3 \times 44 - 6 = 126$ Freiheitsgrade von $\text{N}_4[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_4$ und der in Lösung ablaufenden Zersetzungsreaktion selbst eine näherungsweise Energiehyperfläche nicht erstellt werden kann – folgende Zusatzinformationen:

Die Geometrie-optimierten berechneten AM1-Bildungsenthalpien ΔH_f^{AM1} betragen für Tetraisopropyltetrazen 221, für sein Radikalkation 859, für das Dikation 2003 und für das Isopropylisopropylidenammonium-Ion 562 kJmol^{-1} . Als Differenz $\Delta\Delta H_f^{\text{AM1}}$ zwischen den AM1-Bildungsenthalpien von Radikalkation und Dikation resultieren somit – vor allem bedingt durch die zusätzliche Ionisierung von etwa 10 eV – 1144 kJmol^{-1} . Die Differenz $\Delta\Delta H_f^{\text{AM1}}$ zwischen Isopropylisopropylidenammonium-Ion und Tetraisopropyltetrazenium-Radikalkation beträgt 297 kJmol^{-1} . Die Ladungen an den Aminostickstoff-Zentren $q_{\text{N}_{1,4}}$ werden für Tetraisopropyltetrazen zu -0.2 , für das geometrieoptimierte Radikalkation zu -0.03 und für das Dikation zu $+0.12$ berechnet, während die an den Azostickstoff-Zentren $q_{\text{N}_{2,3}}$ für das neutrale Tetrazen -0.07 , für das Radikalkation -0.06 und für das Dikation $+0.01$ betragen. Die größten Ladungsänderungen bei Oxidation der N-Kette erfolgen somit an den endständigen Stickstoffzentren.

Der mikroskopische Reaktionsverlauf der oxidativen Zersetzung von Tetraisopropyltetrazen in $\text{SbCl}_5/\text{H}_2\text{CCl}_2$ -Lösung bleibt somit im Detail zwar ungeklärt, doch erhehlen die kristallin isolierten und strukturell charakterisierten möglichen Zwischen- und Endprodukte Tetraisopropyltetrazenium- und Isopropylisopropylidenammonium-hexachloroantimonat wesentliche singuläre Punkte.

Die Untersuchungen sind von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Land Hessen*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *A. Messer-Stiftung* gefördert worden.

Experimenteller Teil

Tetraisopropyltetrazen wird nach Lit.^[18] aus 1,1-Diisopropyl-2-(phenylsulfonyl)hydrazin dargestellt.

Tetraisopropyltetrazenium-hexachloroantimonat: 90 mg (0.39 mmol) Tetraisopropyltetrazen werden in 30 ml gereinigtem und entgastem H_2CCl_2 unter Argon mit 0.05 ml SbCl_5 (0.39 mmol) versetzt. Aus der tiefroten Radikal-Lösung wachsen innerhalb von 5 d rote kristalline Quader. Festkörper-ESR: $g = 2.004$, Linienbreite = 0.22 mT. – $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{Sb}$ (562.8): ber. C 25.61, H 5.01, N 9.95; gef. C 24.82, H 4.88, N 9.04.

Isopropylisopropylidenammonium-hexachloroantimonat neben Tetraisopropyltetrazenium-hexachloroantimonat

a) Bei der Umsetzung von 140 mg (0.61 mmol) Tetraisopropyltetrazen mit 0.08 ml (0.63 mmol) SbCl_5 in 40 ml reinem und entgastem H_2CCl_2 bilden sich neben rotem pulvrigen und mikrokristallinen Tetraisopropyltetrazenium-hexachloroantimonat nach Überschichten des Ansatzes mit reinem *n*-Hexan innerhalb von 3 Wochen wenige weiße Kristalle.

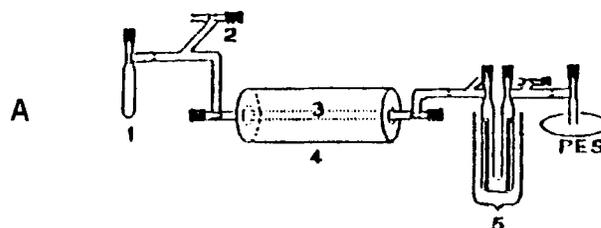
b) 150 mg (0.66 mmol) Tetraisopropyltetrazen werden in 13 ml reinem und entgastem H_2CCl_2 mit 0.17 ml (1.3 mmol) SbCl_5 umgesetzt. Es entsteht sofort ein amorpher roter Niederschlag, der sich auch nach 10min. Ultraschallung nicht mehr löst. Die zusätzlich isolierten farblosen Einkristalle zeigen kein ESR-Signal.

Isopropylisopropylidenammonium-hexachloroantimonat: 150 mg (0.66 mmol) Tetraisopropyltetrazen in 20 ml reinem und entgastem H_2CCl_2 werden mit 0.25 ml (1.95 mmol) SbCl_5 versetzt. Der sofort aus der hellroten Lösung ausfallende pulvrige weiße Niederschlag löst sich auch nach ≈ 10 min im Ultraschallbad nicht mehr auf. Die Lösung entfärbt sich innerhalb von 12 h vollständig, und in 3 d sind farblose Nadeln und Blöcke kristallisiert. Schmp. 395–399 K. – $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{NSb}$ (434.7): ber. C 16.58, H 3.25, N 3.22; gef. C 16.91, H 3.35, N 3.73.

PE-Spektren werden mit einem Spektrometer 200 UPG von Leybold-Heraeus registriert und die Meßdaten über ein modifiziertes Interface zu einem Microcomputer ATARI MEGA ST2 transferiert. Beim üblichen Meßdruck von etwa 10^{-2} bis 10^{-1} mbar werden Zählraten zwischen 100 und 2000 cps erreicht. Die PE-Spektren werden mit der nadelartigen Ionisationsbande Ar ($^2\text{P}_{3/2}$) = 15.76 eV geeicht.

Die *Kurzweg-Pyrolyse von Tetraisopropyltetrazen* wird mithilfe des internen Elektronenstoß-Ofens am PE-Spektrometer UPG 200 durchgeführt.

Die *externe Pyrolyse von Tetraisopropyltetrazen* wird in der Baukastenapparatur A durchgeführt.



1 Probengefäß mit Teflondosierhahn, 2 Absaugstutzen zur Meßdruckeinstellung, 3 Thermolyserohr aus Quarz, locker mit einer Schicht aus Quarzwolle gefüllt, 4 aufklappbarer Ofen Heraeus

ROK/A4/30 mit etwa 30 cm langer Heizzone und 5 77-K-Intensivkühlfälle. Das isolierte Produktgemisch kann durch fraktioniertes Verdampfen aufgetrennt werden.

Tetraisopropyltetrazen-Radikalkation wird in einer zweiteiligen, an eine Hochvakuum-Anlage angeschlossenen Glasapparatur mit Kapillare dadurch erzeugt, daß ein Gemisch mit AgO_2CCF_3 mit flüssigem Stickstoff gekühlt, bei 10^{-2} mbar H_2CCl_2 einkondensiert und bei 10^{-5} mbar abgeschmolzen wird. Nach Erwärmen der Probe im Kryostaten auf 220 K entsteht eine dunkelrote Lösung des Radikalkations, die in der Kapillare in die Cavity des ESR-Spektrometers eingebracht wird.

ESR-Spektrum werden mit einem Spektrometer Varian E-12 aufgenommen und sind mit Perylen-Radikalanion ($g = 2.002656$) geeicht.

Cyclovoltammetrische Messungen werden mit einem Geräteensemble von Princeton Applied Research (Potentiostat M 173, Funktionsgenerator M 175, XY-Schreiber RE 0074) durchgeführt. In einer Dreielektroden-Meßzelle (Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff GCE; Gegenelektrode: Platin und Referenzelektrode: gesättigte Kalomelektrode SCE) wird unter Schutzgas eine Substanzkonzentration von $\approx 10^{-3}$ mol in einer 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat-Lösung in wasserfreiem und entgastem Dichlormethan mit Vorschubgeschwindigkeiten von $\bar{v} = 50, 100, 200$ und 500 mV/s gemessen:

\bar{v} [mV/s]	$E_{1/2}^0$ [V]	ΔE [mV]	i_{pa}/i_{pc}	E_{pa} [V]	E_{pc} [V]
50	+0.32	70	0.92	+1.51	
100	+0.32	75	0.92	+1.53	($\approx +1.4$)
200	+0.32	90	0.91	+1.54	($\approx +1.4$)
500	+0.32	100	0.90	+1.56	($\approx +1.4$)

Kristallstrukturanalyse von Tetraisopropyltetrazenium-hexachloroantimonat: $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Cl}_6\text{N}_4\text{Sb}$, Molmasse = 562.83 g mol^{-1} , $a = 1076.2(2)$, $b = 1726.0(2)$, $c = 798.6(1)$ pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 128.35(1)^\circ$, $V = 1163.3 \cdot 10^6$ pm^3 (200 K), $Z = 2$, $Q_{\text{ber.}} = 1.630$ g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71$ pm, monoklin, Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12 Int. Tab.), Siemens-AED-2-Vier-Kreis-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $\mu = 1.88$ mm^{-1} , $F(000) = 562, 2377$ Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 63^\circ$, davon 1992 unabhängige und 1940 mit $I > 0.15\sigma(I)$. Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-PC.), $N = 1940$, $N_p = 78$, $R = 0.0178$, $R_w = 0.0193$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.00005 F^2$, GOOF = 1.5752. Restelektronendichte: $+0.571/-0.32$ $\text{e}/\text{Å}^3$. C-, N- und Cl-Lagen anisotrop verfeinert. Eine Differenz-Fourier-Synthese nur mit Lagen der Schweratome läßt annähernd alle Wasserstoffatom-Positionen erkennen. Diese wurden geometrisch ideal positioniert ($d_{\text{CH}} = 96$ pm) und mit isotropen Temperaturfaktoren (gruppenweise für Methyl-H-Atome) nach dem Reitermodell verfeinert. Hierbei wurden die Splitlagen von Cl berücksichtigt und die Wasserstoffatome mit Besetzungsfaktoren von jeweils 0.5 über beide möglichen Konformationen positioniert.

Kristallstrukturanalyse von Isopropylisopropylidenammonium-hexachloroantimonat: $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_6\text{NSb}$, Molmasse = 434.65 g mol^{-1} , $a = 791.2(1)$, $b = 1032.5(1)$, $c = 1889.1(1)$ pm, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 95.03^\circ$, $V = 1537.34 \cdot 10^6$ pm^3 (200 K), $Z = 4$, $Q_{\text{ber.}} = 1.878$ g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71$ pm, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14 Int. Tab.), Siemens-AED-2-Vier-Kreis-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $\mu = 2.83$ mm^{-1} , $F(000) = 840, 4096$ Reflexe im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, davon 2731 unabhängige und 2219 mit $I > 2\sigma(I)$. Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-PLUS), $N = 2219$, $N_p = 184$, $R = 0.0193$, $R_w = 0.0200$, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.00005$

F^2 , GOOF = 1.482, Restelektronendichte: $+0.53/-0.35$ $\text{e}/\text{Å}^3$. C-, N- und Cl-Lagen anisotrop verfeinert, H-Lagen isotrop verfeinert. Eine Differenz-Fourier-Synthese nur mit den Lagen der Schweratome läßt alle Wasserstoffatome erkennen. Die Qualität des Einkristalls wurde durch Überprüfung von 18 Reflexprofilen im Bereich $11^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ kontrolliert. Die Richtigkeit der vermessenen Zelle wurde durch Axial-Fotos nachgewiesen.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58612, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

AMI-Rechnungen^[41,68] wurden mit dem Programm AMPAC/SCAMP von M. J. S. Dewar auf dem Rechner IBM RISC 6000-320 des Arbeitskreises durchgeführt.

50. Mitteilung: H. Bock, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1994**, im Druck.
- I. Göbel, Dissertation, Universität Frankfurt, **1994**.
- E. Fischer, *Liebigs Ann. Chem.* **1878**, *190*, 167.
- S. F. Nelsen, R. Fibiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8497.
- N. Wiberg, H. Bayer, H. Bachhuber, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 202; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 177.
- J. Kroner, N. Wiberg, H. Bayer, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 178.
- P. Bischof, R. Gleiter, R. Dach, D. Enders, D. Seebach, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 1415.
- P. Heymanns, P. Rademacher, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2511.
- M. Veith, G. Schlemmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *494*, 7.
- M. Veith, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1975**, *31*, 678.
- V. W. Day, D. H. Campbell, C. J. Michejda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 118.
- R. O. Day, C. J. Michejda, C. A. Kingsbury, V. W. Day, J. F. W. McOmie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 66.
- S. F. Nelsen, R. T. Landis, J. C. Calabrese, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 4192.
- G. A. Miller, S. W. Lee, W. C. Troglor, *Organometallics* **1989**, *8*, 738.
- R. Allmann, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 133.
- C. Maletzko, W. Sundermeyer, H. Pritzkow, H. Irngartinger, U. Huber-Patz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2025.
- ^[17a] *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl., Bd. 10/2 Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1967**: E. Enders, S. 508–509 und E. Müller, S. 828f. und zitierte Literatur sowie ^[17b] Bd. E 16a/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1990**: S. F. Lang-Fugmann, S. 1229–1243 und zitierte Literatur.
- D. M. Lemal, F. Menger, E. Coats, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2396.
- ^[19a] N. Wiberg, W. Uhlenbrock, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 47; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 70. – Vgl. auch ^[17b] N. Wiberg, S. K. Vasisht, H. Bayer, R. Meyers, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2718.
- B. G. Gowenlock, P. Pritchard Jones, D. R. Snelling, *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 1911.
- C. J. Michejda, W. P. Hoss, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6298, und zitierte Literatur.
- F. Lübke, K. P. Grosz, W. Hillebrand, W. Sucrow, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 227.
- J. Seetula, K. Koskikallio, *J. Photochem. Photobiol.* **1988**, *A 43*, 21.
- J. Hollander, W. P. Neumann, H. Lind, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2395, und zitierte Literatur.
- S. F. Nelsen, D. H. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6452, und zitierte Literatur.
- K. Sugiyama, T. Makaya, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 941.
- K. Sugiyama, T. Oda, T. Maeshimo, *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 2445.
- J. R. Roberts, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6686; **1973**, *95*, 3228.
- P. S. Engel, D. J. Bishop, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6754.
- L. J. Madginski, K. Pillay, H. Richard, Y. L. Chow, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 1657, und zitierte Literatur.

- [31] W. E. Bull, J. A. Seaton, L. F. Audrieth, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2516.
- [32] W. M. Tolles, D. W. Moore, W. E. Thun, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3476.
- [33] W. R. McBride, W. E. Thun, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 3476, und zitierte Literatur.
- [34] G. S. Hammond, B. Seidel, R. E. Pincock, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 3275.
- [35] S. F. Nelsen, V. E. Peacock, C. R. Kessel, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7017, und zitierte Literatur.
- [36] S. F. Nelsen, *Isr. J. Chem.* **1979**, *18*, 45.
- [37] G. Gauquis, M. Genies, *Tetrahedron* **1970**, *33*, 2903.
- [38] S. Schmid, Diplomarbeit, Universität Frankfurt am Main, **1990**; vgl. Lit.^[2]
- [39] H. Bock, J. Meuret, C. Näther, U. Krynitz, *Chem. Ber.* **1993**, *127*, 55 und zitierte Literatur.
- [40] W. S. Sheldrick, *Structural Chemistry of Organic Silicon Compounds in The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappaport), Wiley & Sons, Chichester, **1989**, S. 227–304 und zitierte Literatur.
- [41] M. J. S. Dewar, E. G. Zebisch, E. F. Healy, J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [42] H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, R. Dammel, K. Dörr, M. Haun, T. Hirabayashi, D. Jaculi, J. Mintzer, S. Mohmand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann, H.-P. Wolf, *J. Mol. Struct.* **1988**, *173*, 31, und zitierte Literatur.
- [43] H. Bock, R. Dammel, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 518; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 504; vgl. auch *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1961, und zitierte Literatur.
- [44] Nach unabhängig durchgeführten Untersuchungen der Tetraisopropyltetrazen-Thermolyse von P. Rademacher, P. Heymanns, R. Münzenberg, H. Wöll, K. Kowski und R. Poppek, (persönliche Mitteilung P. Rademacher) läßt sich unter geringfügig veränderten Reaktionsbedingungen das Methyl-Radikal im Spektrum durch seinen Peak bei 9.88 eV erkennen, und es entsteht als Hauptprodukt *N*-Isopropylethylidenamin. Hiermit sind unsere Spektren (Abb. 1) in Einklang.
- [45] K. A. Ostoja-Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8486.
- [46] H. Bock, D. Jaculi, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 1091, und zitierte Literatur.
- [47] E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1978**.
- [48] H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *294*, 295.
- [49] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H. F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel, B. Solouki, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 550, und zitierte Literatur.
- [50] H. Bock, I. Göbel, Z. Havlas, S. Liedle, H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 193; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 187.
- [51] H. Bock, A. Rauschenbach, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 714.
- [52] H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1890.
- [53] H. Sitzmann, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1027; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 971.
- [54] J. Siegel, A. Gutierrez, W. B. Schweizer, O. Ermer, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1569.
- [55] G. Casalone, T. Pilati, M. Simonetta, *TetrahedronLett.* **1980**, *21*, 2345.
- [56] V. Schomaker, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr., Sektion B*, **1968**, *24*, 63.
- [57] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering, The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 175f. und zitierte Literatur.
- [58] J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 222.
- [59] H. Bock, I. Göbel, C. Näther, Z. Havlas, A. Gavezzotti, G. Filippini, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, im Druck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, im Druck, und zitierte Literatur.
- [60] H. Bock, I. Göbel, W. Bensch, B. Solouki, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 347, und zitierte Literatur.
- [61] H. Bock, T. Vaupel, C. Näther, K. Ruppert, Z. Havlas, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 299, und zitierte Literatur.
- [62] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1987**, S. 355–376.
- [63] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 91, und zitierte Literatur.
- [64] P. Klinzing, A. E. Kholi, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *569*, 83.
- [65] N. R. Fetter, F. E. Brinkmann, D. W. Moore, *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 2184.
- [66] W. E. Thun, W. R. McBride, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2997.
- [67] W. E. Thun, D. W. Moore, W. R. McBride, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 923.
- [68] M. J. S. Dewar, J. Caoxian, *Organometallics* **1987**, *6*, 1486.

[124/94]