

Strukturen sterisch überfüllter und ladungsgestörter Moleküle, 51^[1,2]

Oxidative Zersetzung von Tetraisopropyltetrazen: Isolierung und Einkristallstrukturen des Radikalkation-Salzes

[[$(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC})_2\text{N}-\text{N}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2](\text{SbCl}_6^\ominus)$ und des N_2 -Eliminierungsproduktes $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}-\text{HN}^\oplus=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{SbCl}_6^\ominus)$

Hans Bock*, Ilka Göbel, Christian Näther, Bahman Solouki und Andreas John

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt/Main, Germany

Eingegangen am 25. März 1994

Key Words: Tetrazeno, tetraalkyl-, oxidation / Photoelectron spectra / ESR spectra / Calculations, AM1

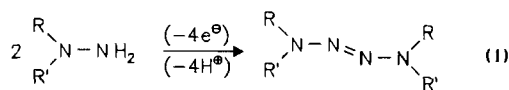
Structures of Sterically Overcrowded and Charge-Perturbed Molecules, 51^[1,2]. – Oxidative Decomposition of Tetraisopropyltetrazeno: Isolation and Single-Crystal Structures of the Radical Cation Salt $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC})_2\text{N}-\text{N}=\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2](\text{SbCl}_6^\ominus)$ and of the N_2 Elimination Product $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}-\text{HN}^\oplus=\text{C}(\text{CH}_3)_2](\text{SbCl}_6^\ominus)$

The single-electron oxidation of tetraisopropyltetrazeno by the advantageous, oxygen-free $\text{SbCl}_5/\text{H}_2\text{CCl}_2$ redox system yields dark-red crystals of tetraisopropyltetrazenium hexachloroantimonate. Their structure determination at temperatures of 100, 200, and 293 K, the first one of a 2-tetrazeno radical cation, proves a planar skeleton $\text{C}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NC}_2^\oplus$ with nearly identical NN bond lengths. The reaction of tetraisopropyltetrazeno with surplus SbCl_5 yields the N_2 elimination product isopropylisopropylideneammonium hexachloroantimonate, which also has been crystallized and structurally characterized. Due to the conformation of the C_3 sub-

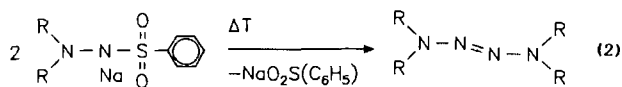
units perpendicular to each other, the cation $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}-\text{HN}^\oplus=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ is extremely overcrowded as demonstrated by an angle CNC of 129°. In addition, the thermal decomposition of tetraisopropyltetrazeno in the gasphase has been analyzed PE-spectroscopically, its first and second oxidation potentials have been determined cyclovoltammetrically, and the ESR signal pattern of its radical cation in solution has been recorded and assigned. Based on the experimental data, a possible pathway for the oxidative decomposition of the title compound is discussed.

Ausgangspunkt: Tetrazeno – reaktive Stickstoff-Verbindungen

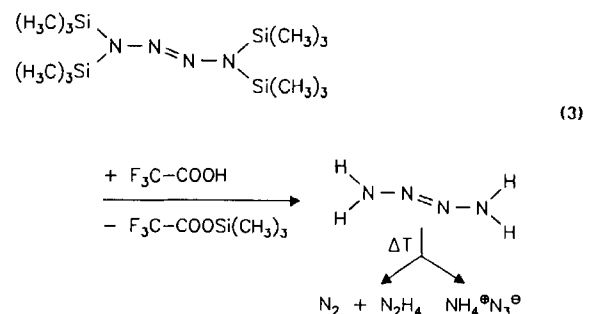
2-Tetrazeno sind erstmals 1877 von E. Fischer dargestellt worden^[3]. Nichtcyclische *trans*-Tetrazeno mit planarem N_4 -Gerüst^[4–16] lassen sich häufig durch Oxidation 1,1-disubstituierter Hydrazine gewinnen^[3,17] ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, Acyl}$):



Die Reaktion verläuft vermutlich über Dialkyldiazene, die in neutraler oder basischer Lösung zu den entsprechenden Tetrazenen dimerisieren^[15,17,18]. Eine weitere Darstellungsvariante für Tetraalkyltetrazeno ist die thermische Zersetzung der Natriumsalze von Benzolsulfonyl(β,β -dialkylhydraziden) in Tetraglyme^[17,18], nach welcher auch Tetraisopropyltetrazeno hergestellt wird [$\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$]:



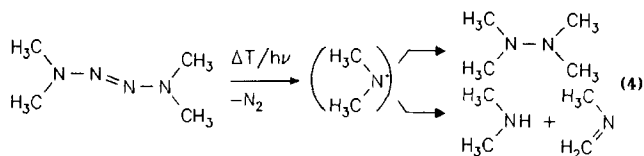
Die Isolierung des unsubstituierten Tetrazeno N_4H_4 gelang erst 1975 durch Umsetzung von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazeno^[19] mit Trifluoressigsäure bei 195 K^[5]:



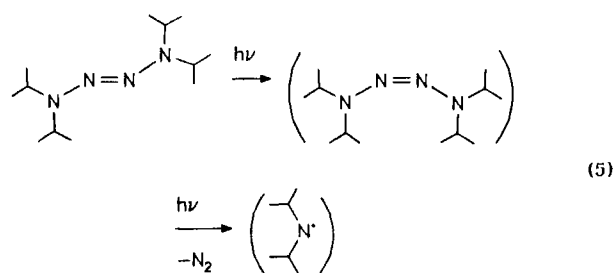
N_4H_4 fällt als farbloser Feststoff aus, der bei 273 K unter N_2 -Entwicklung zerfällt und im Vakuum unzersetzt verdampft werden kann^[5].

2-Tetrazeno neigen allgemein zur thermischen oder photochemischen Spaltung unter N_2 -Eliminierung, und die hierbei entstehenden Aminyl-Radikale können zu Hydrazi-

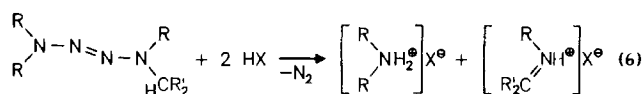
nen dimerisieren oder zu den entsprechenden Aminen und Iminen disproportionieren^[8,17,20–23]:



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).

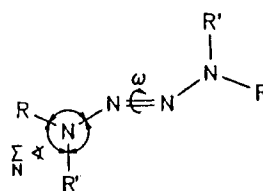
Tab. 1. PE-spektroskopische erste Ionisierungsenergien IE_1^y [eV] und cyclovoltammetrisch bestimmte Halbstufen-Oxidationspotentiale $E_{1/2}^{Ox}$ [V] ausgewählter Tetrazen-Derivate

$\text{R}'\text{RN}=\text{N}=\text{N}=\text{NRR}'$	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

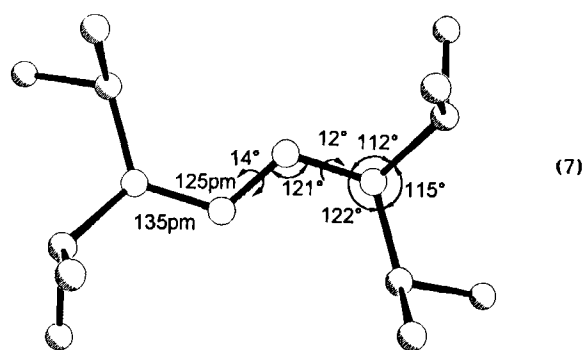
Unsubstituiertes Tetrazen besitzt nahezu tetraedrisch pyramidale Amino-Stickstoffe (Tab. 2: $\Sigma \angle \approx 330^\circ$) und daher längere N–N-Einfachbindungen sowie eine kürzere N=N-Doppelbindung als vierfach substituierte 2-Tetrazene. Die $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ - und $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Ge}$ -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).

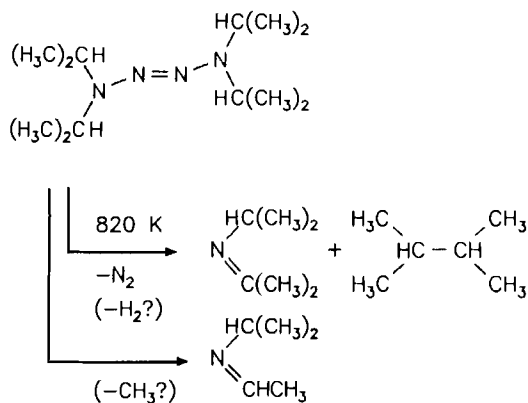
Die zur Stöchiometrie erforderlichen Abgangsmoleküle Wasserstoff ($IE_1^* = 15.98 \text{ eV}$) sowie CH_4 oder C_2H_6 lassen sich wegen der in diesem Bereich zahlreich überlappenden Banden PE-spektroskopisch nicht eindeutig nachweisen (Abb. 1).

CV- und ESR-Untersuchungen an Tetraisopropyltetrazen-Radikalkation

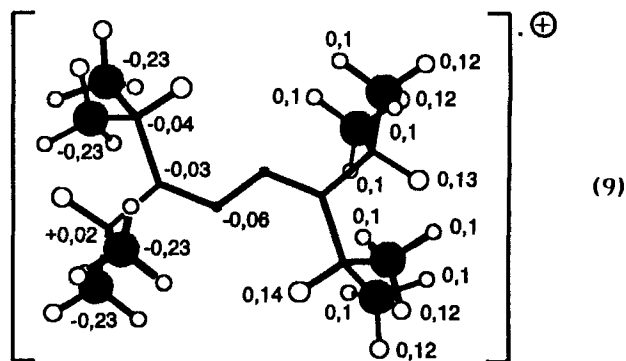
Die niedrige erste vertikale Ionisierungsenergie von Tetraisopropyltetrazen (Abb. 1), $IE_1^* = 6.87 \text{ eV}$ (Tab. 1), ist der von Phosphor-Yliden $R_3P^{\delta+}-C^{\delta-}R_2$ ^[45] mit Carbanion-polarisiertem Kohlenstoffzentrum vergleichbar. Umfangreiche Oxidationsversuche begannen mit einem 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 Halb-stufen-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 $a_H^{CH} = 0.280$ 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)

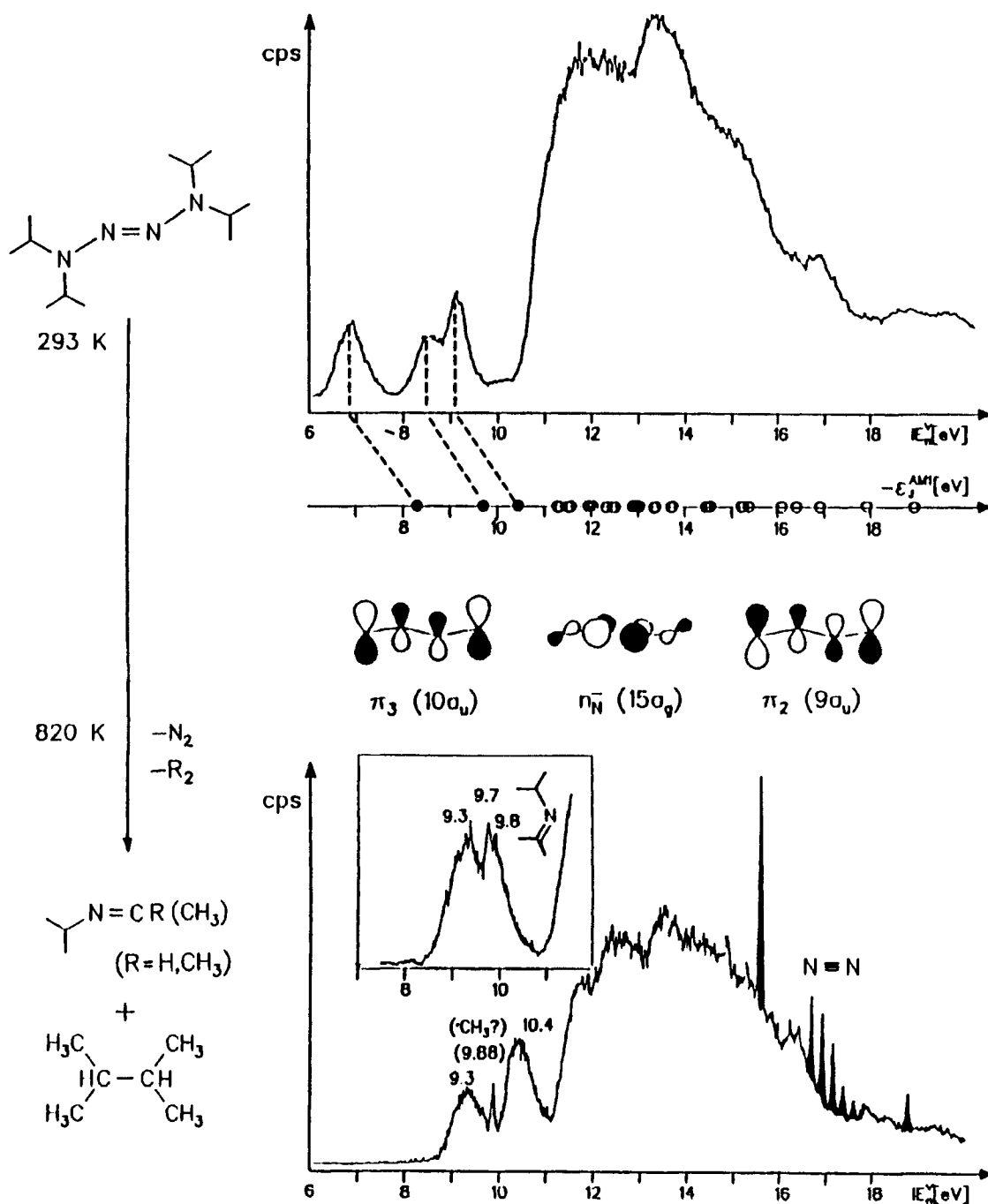


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren von Tetraisopropyltetrazen bei 293 und 820 K (schwarz: N₂-Ionisierungsnadeln)

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-

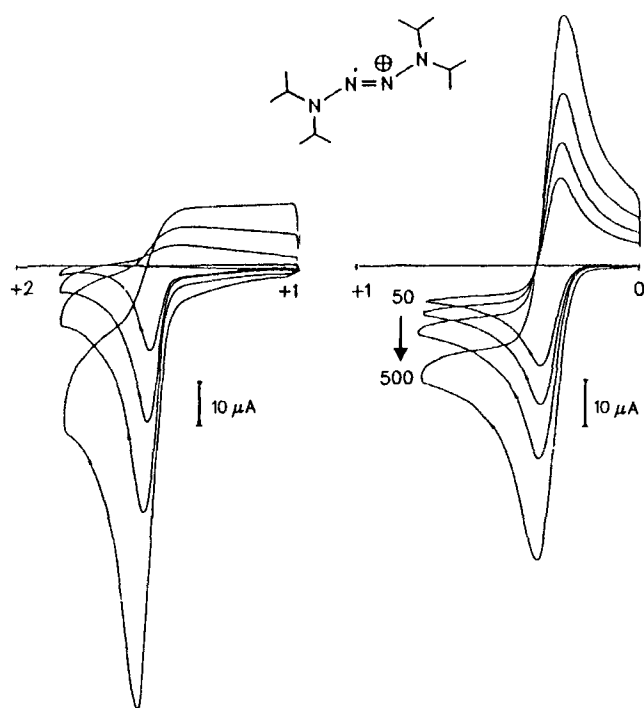


Abb. 2. Cyclovoltammogramme zwischen 0 und +0.8 V sowie zwischen +1 und +1,8 V von Tetraisopropyltetrazen in $\text{H}_2\text{CCl}_2/0.1 \text{ M } (\text{H}_9\text{C}_4)_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ bei 293 K (GCE vs. SCE) in Abhängigkeit von der Registriergeschwindigkeit $\tilde{\nu} = 50, 100, 200$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

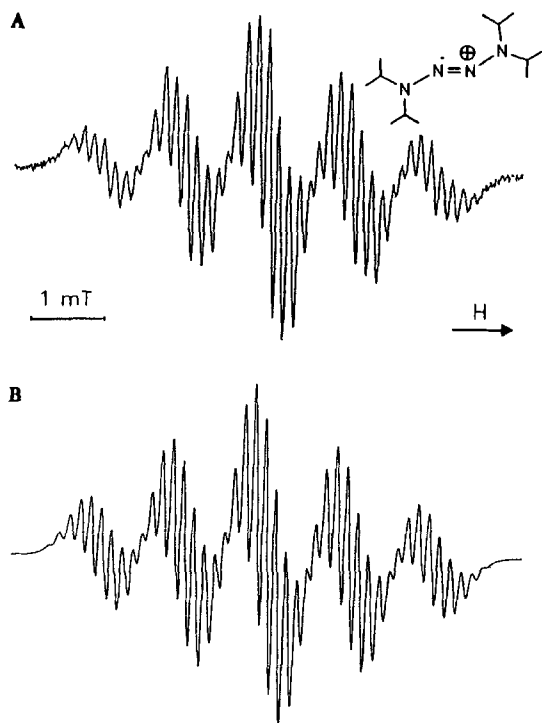


Abb. 3. ESR-Spektrum des Tetraisopropyltetrazen-Radikalkations, erzeugt mit AgO_2CCF_3 in H_2CCl_2 bei 220 K (A) und seine Computer-Simulation (B)

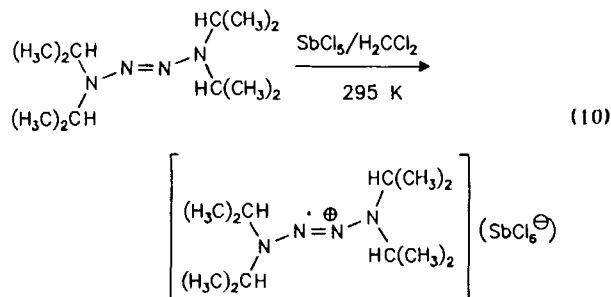
Tab. 3. g-Faktoren, N- und H-Kopplungskonstanten $a_{\text{N},\mu}$ und $a_{\text{H},\mu}$ (in mT) der Radikalkationen von Tetramethyltetrazen, erzeugt mit $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ in Aceton bei 243 K^[32], und von Tetraisopropyltetrazen, erzeugt mit AgO_2CCF_3 in H_2CCl_2 bei 220 K

$\text{R}_2\text{NN}^{\oplus}\text{NRR}_2$	g	$a_{\text{N},\mu}$ $\mu=1,4$	$a_{\text{N},\mu}$ $\mu=2,3$	a_{H,CH_3}	$a_{\text{H},\text{CHR}_2}$
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.

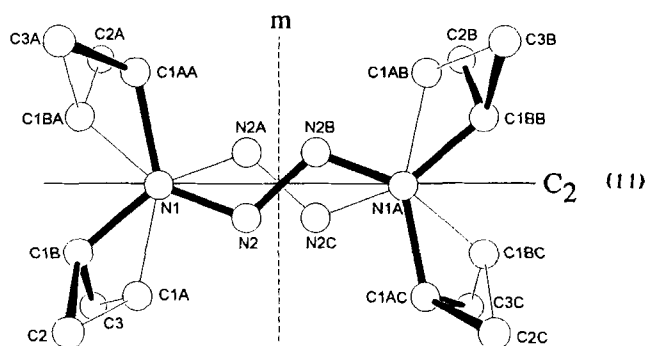
Darstellung und Einkristall-Struktur von Tetraisopropyltetrazenium-hexachloroantimonat

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):

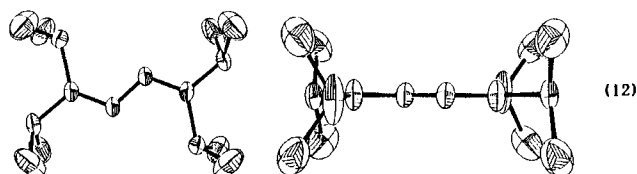


Aus der roten Radikal-Lösung kristallisieren innerhalb von 5 Tagen rotbraune Quader, welche nach Feststoff-ESR-Messungen ($g = 2.0040$, Linienbreite = 0.22 mT) sowie Einkristall-Strukturanalyse das paramagnetische Hexachloroantimonat-Salz des Tetraisopropyltetrazen-Radikalkations enthalten.

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-tetrazen (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-

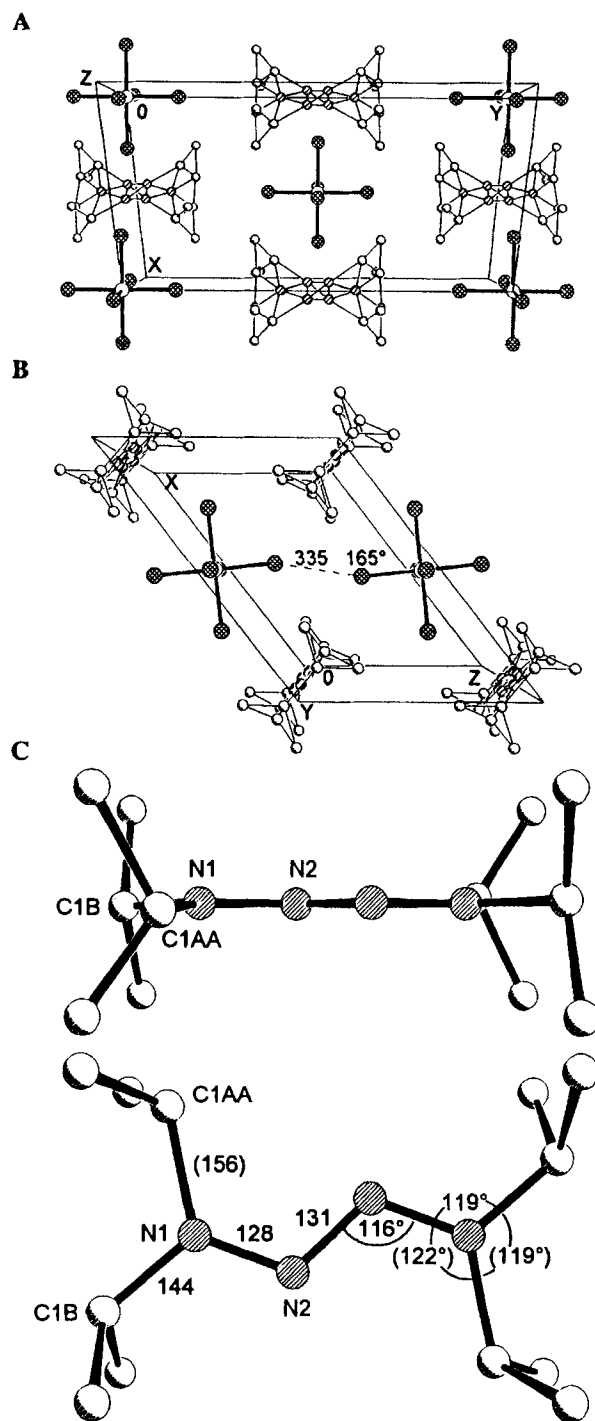


Abb. 4. Einkristallstruktur von Tetraisopropyltetrazenium-hexachloroantimonat bei 200 K (vgl. Exp. Teil): (A, B) Gitterpackung mit Fehlordnung im Radikalkation [vgl. (10)] in Richtung der c - und b -Achsen ($d_{\text{Cl}\cdots\text{Cl}}$ in pm) sowie (C) Struktur des Tetraisopropyltetrazenium-Radikalkations 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.

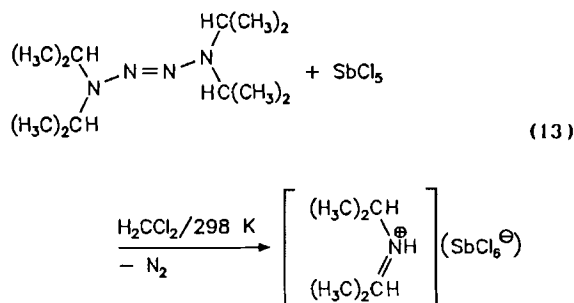
Darstellung und Einkristallstruktur von Isopropylisopropylidenammonium-hexachloroantimonat

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 $IE_{\text{pa}}^{\text{Ox}}$ zur

Elektronenentnahme aus allen Molekülen mit $IE_{\text{pa}}^{\text{Ox}} < 8$ 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

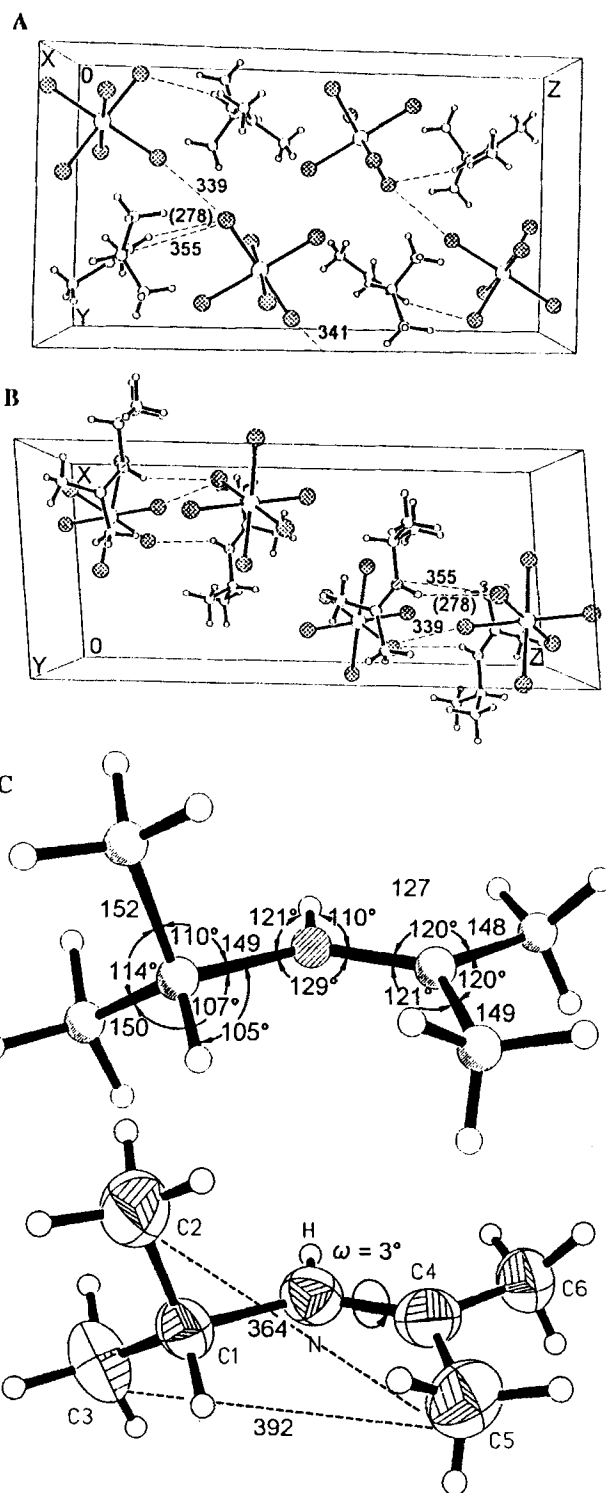


Abb. 5. Einkristallstruktur von Isopropylisopropylidenammonium-hexachloroantimonat bei 200 K: (A, B) Gitterausschnitte in Richtung der a - und b -Achsen [Abstände $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ und $\text{N}(\text{H})\cdots\text{Cl}$ in pm] sowie (C) Struktur des Isopropylisopropylidenammonium-Ions mit ausgewählten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

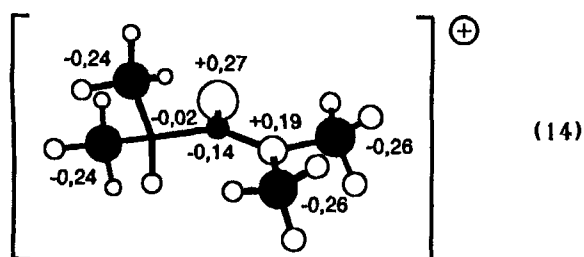
$\omega(\text{C}2\text{C}1-\text{N}\text{C}4) = 91^\circ$ nahezu senkrecht auf der Molekülebene $\text{N}=\text{C}(\text{C})_2$ steht (Abb. 5: C). Auch der intramolekulare Abstand $\text{C}3(\text{H}_3)\cdots(\text{H}_3)\text{C}5$ von 392 pm liegt noch innerhalb des zweifachen van der Waals-Radius nicht-benach-

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 $\omega(\text{C}3\text{C}1-\text{N}\text{C}4) = 38^\circ$ auf die andere Molekülseite in die Nähe der N^+-H -Bindung gerückt befindet. Insgesamt ermöglicht die Struktur mit zwei senkrecht zueinander angeordneten Untereinheiten $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, daß am HN^+ -Zentrum je ein Isopropyl- und ein Isopropyliden-Substituent Platz finden.

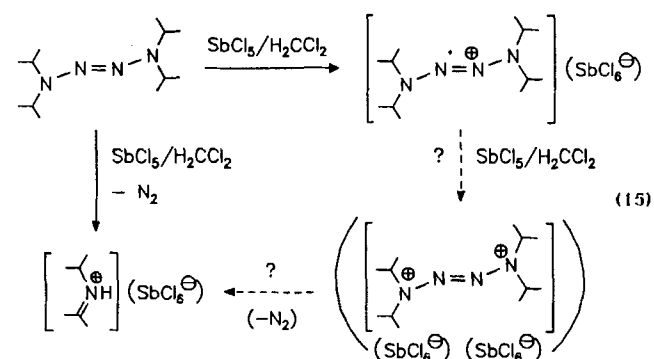
Ausgehend von den Strukturdaten ist auch für das Kation $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}-\text{HN}^+=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ mit zum π -System $\text{HN}^+=\text{C}$ für hyperkonjugative Ladungsdelokalisation $\pi_{\text{N}^+}/\sigma_{\text{CC}}$ und $\sigma_{\text{N}^+\text{H}}/\sigma_{\text{CC}}$ 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 aufgefundene 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.

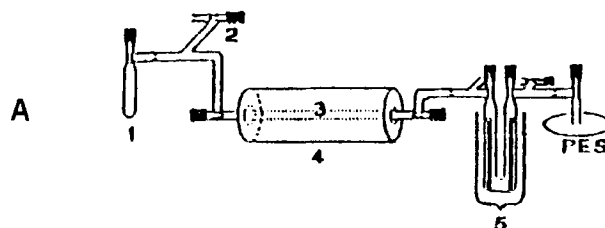
b) 150 mg (0.66 mmol) Tetraisopropyltetrazen werden in 13 ml reinem und entgastem H_2CCl_2 mit 0.17 ml (1.3 mmol) SbCl_5 umgesetzt. Es entsteht sofort ein amorpher roter Niederschlag, der sich auch nach 10min. Ultraschallung nicht mehr löst. Die zusätzlich isolierten farblosen Einkristalle zeigen kein 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, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 128.35(1)^\circ$, $V = 1163.3 \cdot 10^6$ pm³ (200 K), $Z = 2$, $Q_{\text{ber.}} = 1.630$ g/cm³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71$ 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: $+0.571/-0.32$ e/A³. 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, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 95.03^\circ$, $V = 1537.34 \cdot 10^6$ pm³ (200 K), $Z = 4$, $Q_{\text{ber.}} = 1.878$ g/cm³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71$ 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: $+0.53/-0.35$ e/A³. 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]