

ANGEWANDTE CHEMIE

91. Jahrgang 1979
Heft 7
Seite 527 – 596

Die Chemie des Iodazids

Von Kurt Dehnicke^[*]

Während Chlorazid und – mit mehr Einschränkungen – auch Bromazid trotz ihrer Explosivität längst als präparative Agentien benutzt werden, ist über die Eigenschaften des früher gefundenen Iodazids bisher wenig bekannt. *Hantzschs* Warnung aus dem Jahre 1900 vor dem Umgang mit diesem Stoff scheint noch fortzuwirken. Erst vor kurzem konnte Iodazid in reiner Form isoliert werden, was zu seiner genaueren Untersuchung anregte. Die sachgemäße Handhabung dieses energiereichen Reagens eröffnet der synthetischen Chemie neue Möglichkeiten.

1. Bildungsweisen und Herstellung von Iodazid

Iodazid wurde zuerst von *Hantzsch* und *Schümann* in sehr unbeständigen etherischen Lösungen und in Form von mit Iod verunreinigten Kristallen durch Reaktion von Iod mit Silberazid erhalten^[1]:



Während sich die Lösungen bei Raumtemperatur rasch unter Bildung von Iod und Stickstoff zersetzen, explodierten die nach dem Abdampfen des Ethers hinterbliebenen braunen Kristalle „beim Berühren mit einem Spatel regelmäßig und sehr heftig“^[1].

Obwohl sich einige weniger empfindliche Schwermetallazide ebenfalls zur Erzeugung von Iodazid eignen, ist der erste Syntheseweg (a) auch heute noch der beste. Von Bedeutung für die Beständigkeit des Iodazids ist jedoch der Ausschluß von sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln wie Ether, Alkohol oder Wasser. Iodazid-Lösungen in Dichlor- oder Tetrachlormethan, Frigenen, Benzol etc. sind weitaus stabiler, so daß man mit solchen Lösungen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ohne Schwierigkeiten arbeiten kann; sie sind bei Konzentrationen unterhalb 3% nach unserer Erfahrung ungefährlich und können sogar über Diphosphorpentaoxid getrocknet werden^[2].

Da sich Silberazid nur feucht gefahrlos handhaben läßt, Spuren von Wasser aber bereits die Zersetzung des Iodazids bewirken, gelingt dessen Herstellung am besten, wenn vor der Umsetzung mit Iod zur Suspension des Silberazids in Dichlormethan ein Trocknungsmittel, z. B. Natriumsulfat, gegeben wird. Auf diese Weise erhält man eine sehr reine Lösung von Iodazid, aus der sich beim vorsichtigen Verdampfen des Lösungsmittels nadelförmige, goldglänzende Kristalle (Abb. 1) isolieren lassen. Zur Züchtung größerer Kristalle empfiehlt sich die Sublimation im trockenen Stickstoffstrom an einen Kühlfinger^[2].

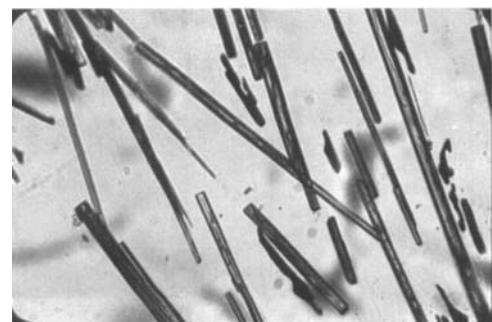


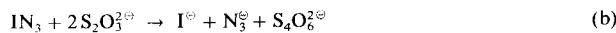
Abb. 1. Iodazidkristalle. Vergrößerung ca. 25fach.

Analoge Umsetzungen von $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ oder von frisch gefälltem TiN_3 mit Iod verlaufen langsamer und nur unvollständig^[3]. Sehr wahrscheinlich entsteht Iodazid auch bei der Umsetzung von ICl mit NaN_3 in Acetonitril, Pyridin und

[*] Prof. Dr. K. Dehnicke
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg 1

ähnlich polaren Lösungsmitteln. Solche Lösungen werden von Hassner et al. zur Addition des in-situ-Iodazids an olefinische Doppelbindungen verwendet (vgl. Abschnitt 3.1)^[4].

Von experimentellem Nutzen ist die genaue Dosierbarkeit der Iodazid-Lösungen, deren Gehaltsbestimmung iodometrisch möglich ist; dazu wird die IN_3 -Lösung mit überschüssiger wäßriger Natriumthiosulfat-Lösung geschüttelt und der Überschuß an $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ zurücktitriert^[3].

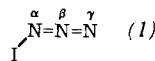


Der glatte Ablauf der Reaktion (b) läßt das Redox-Potential des Iodazids in der Nähe des Wertes für I_2 (0.535 V) vermuten.

2. Physikalische Eigenschaften

2.1. Schwingungsspektrum

Das IR-Spektrum von Iodazid ist für den polykristallinen Zustand (Abb. 2), die benzolische Lösung^[2], als Tieftemperatur-Matrix-Spektrum (in CH_2Cl_2)^[5] und zum Teil für den Gaszustand bekannt^[6]. Die Spektren lassen sich mit C_s -Symmetrie des Moleküls (1) mit am N_α -Atom gewinkelte Struktur vereinbaren.



Dies wird durch das Raman-Spektrum bestätigt, das wegen der photochemischen Zersetzung des Iodazids durch den Laser-Strahl (6741 Å) nicht in Lösung, sondern nur in fester Dichlormethan-Matrix gemessen werden konnte^[5]. Durch Zersetzung entstandenes Iod beeinflußt die Lage der Bandenmaxima, was mit der Bildung eines Iod-Iodazid-Komplexes gedeutet wird^[5].

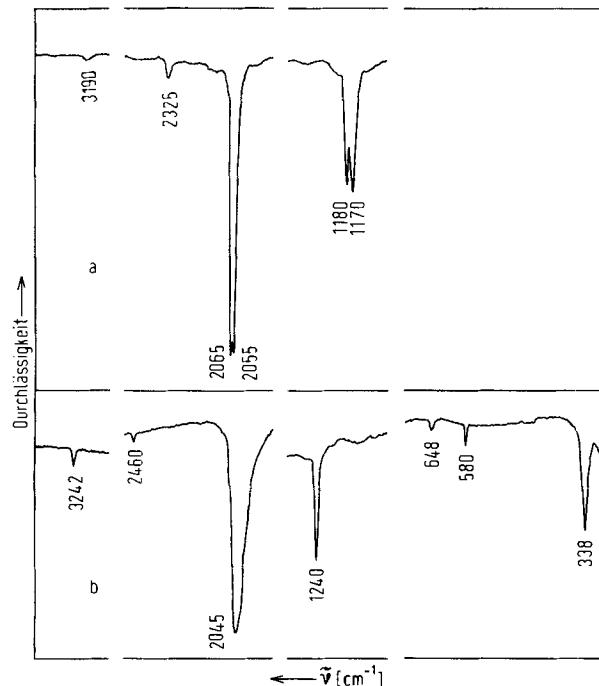
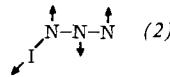


Abb. 2. IR-Spektrum des Jodazids a) im Gaszustand, 10 Torr IN_3 /750 Torr N_2 , b) in Nujol.

In der Reihe vom Fluorazid bis zum Iodazid zeigt die Stickstoff-Halogen-Valenzschwingung beim Iodazid eine sprunghafte Verschiebung zu niedrigen Wellenzahlen:

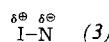
$\nu \text{N} \cdots \text{X} [\text{cm}^{-1}]$	FN_3 ^[7]	ClN_3 ^[7, 8]	BrN_3 ^[7]	IN_3 ^[2]
869	869	719	687	338

Zum Teil ist dieser Effekt sicherlich auf den Kopplungseinfluß der ebenen N_3 -Deformationsschwingung der A' -Rasse (2) zurückzuführen. Deren Frequenz ($\approx 650 \text{ cm}^{-1}$) ist bei



den Homologen FN_3 , ClN_3 und BrN_3 tiefer, beim Iodazid hingegen höher als die der Stickstoff-Halogen-Valenzschwingung. Deshalb kann bei IN_3 die gesamte N_3 -Gruppe als weitgehend starrer Massenpunkt behandelt werden^[9].

Andererseits ist die extrem langwellige $\nu \text{N} \cdots \text{I}$ -Schwingung auch Ausdruck einer deutlichen Polarität der Iod-Stickstoff-Bindung (3).



Sowohl die UV-Daten der Halogenazide^[10] (vgl. Abschnitt 2.2) als auch das Reaktionsverhalten des Iodazids stützen diese Interpretation.

2.2. UV-Spektrum

Das Elektronenspektrum des Iodazids in Hexanlösung^[10] weist drei Bandenmaxima auf (Tabelle 1), von denen eines im sichtbaren Bereich liegt und Ursache der goldgelben Farbe der IN_3 -Lösungen ist. Diese Bande entspricht einem Elektronenübergang der I-Komponente des Iodazids, sie ist gegenüber dem Absorptionsmaximum des Iods (517 nm)^[11] sehr stark hypsochrom verschoben. Der Befund spricht für eine positive Partialladung des Iodatoms, wie sie sich auch im IR-Spektrum durch die auffällig niedrige Wellenzahl der $\nu \text{N} \cdots \text{I}$ -Schwingung zu erkennen gibt (vgl. Abschnitt 2.1).

Tabelle 1. UV-Spektrum von Iodazid in Hexan.

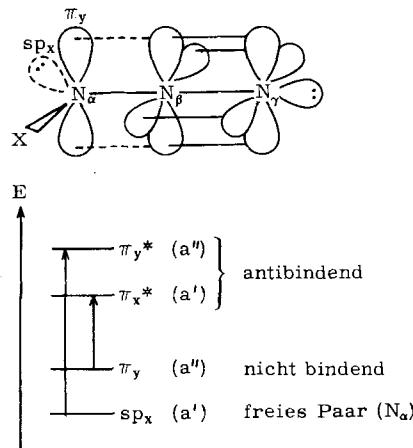
$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$	$\epsilon [\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	Halbwertsbreite [nm]	Zuordnung
209	870	11	$\text{sp}_x \rightarrow \pi_y^*$
243	615	26	$\pi_y \rightarrow \pi_x^*$
350	40	60	[a]

[a] Zuordnung siehe Text.

Hingegen ist die entsprechende Bande des Chlorazids (380 nm) im Vergleich zum Absorptionsmaximum des Chlors (332 nm)^[12] bathochrom verschoben, was auf eine geringe negative Partialladung des Chloratoms in ClN_3 hindeutet. Dieses unterschiedliche Verhalten läßt sich gut mit einigen chemischen Eigenschaften der beiden Halogenazide korrelieren^[13].

Im UV-Gebiet findet man bei IN_3 zwei weitere Bandenmaxima, die nach Lage und Extinktionswerten etwa denen anderer kovalenter, monomerer Azide entsprechen – z. B. absorbieren Alkylazide bei ca. 285 und 215 nm^[14]. Da sich in kovalenten Aziden des Typs XN_3 die Bindungsverhältnisse

der N_3 -Gruppe durch zwei σ -Bindungen, eine lokalisierte π -Bindung $N_\beta—N_\gamma$, eine delokalisierte π -Bindung $N_\alpha—N_\beta—N_\gamma$ und zwei freie Elektronenpaare am N_α - und am N_γ -Atom beschreiben lassen (Symmetrie C_s), werden diese Banden von Closson und Gray den beiden Übergängen $\pi_y(a'') \rightarrow \pi_x^*(a')$ und $sp_x(a') \rightarrow \pi_y^*(a'')$ zugeordnet^[15], d. h. Elektronenübergängen von den zwei höchsten besetzten Orbitalen in die nächstliegenden unbesetzten, antibindenden π -Orbitale.

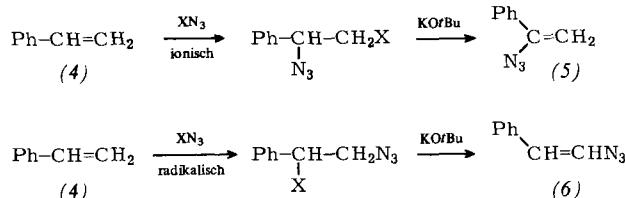


Beim höhersymmetrischen Azid-Ion (Symmetrie $D_{\infty h}$) entarten diese Übergänge, so daß nur eine Bande beobachtet wird^[14]. Da beim Iodazid die Energiedifferenz der beiden Übergänge mit 34 nm deutlich kleiner ist als bei den Alkylaziden (≈ 70 nm), ergibt sich hieraus ein weiteres Indiz für die Polarität der Iod-Stickstoff-Bindung (3).

3. Chemische Eigenschaften

3.1. Addition an olefinische Doppelbindungen

Die Addition von Iodazid an olefinische Doppelbindungen kann zur Synthese einfacher Vinylazide dienen, die durch Abspaltung von HI mit Kalium-*tert*-butanolat aus den Iod- und Azido-substituierten Primärprodukten erhalten werden^[4]. Iodazid wird vorzugsweise ionisch, Chlor- und Bromazid werden häufig radikalisch addiert. So sind z. B. aus Styrol (4) die regioisomeren Vinylazide (5) und (6) zugänglich.

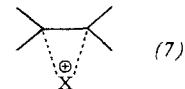


Ob die Addition ionisch oder radikalisch verläuft, hängt auch von der Polarität des Lösungsmittels ab. *Hassner* et al.^[4] erzeugten Iodazid in Anwesenheit des Olefins in situ aus Natriumazid und Iodmonochlorid und studierten seine Umsetzungen meist in stark polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril, Dimethylformamid, Pyridin. Diese experimentelle Technik hatten im Prinzip schon *Birckebach* et al.^[16] angewendet, als sie Cyclohexen mit Iod in Anwesenheit von Silbersalzen, wie AgNO_3 , AgNO_2 oder AgClO_4 , umsetzten.

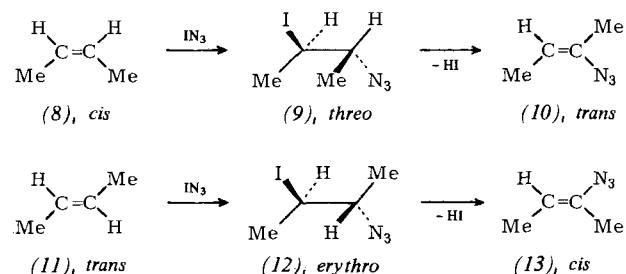
und dabei die Addition von INCO , INO_2 bzw. IClO_4 an die olefinische Doppelbindung nachwiesen.

In der Reihe $\text{IN}_3 < \text{BrN}_3 < \text{ClN}_3$ nimmt die Tendenz zur homolytischen Spaltung zu^[4]; dies ist mit den UV-^[10] und IR-Spektren^[2, 13] der Halogenazide in Einklang. Auch bei den Reaktionen der Halogenazide mit zahlreichen anorganischen Partnern lässt sich diese Reihenfolge beobachten.

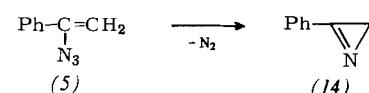
Bei der ionischen Addition von Iodazid an Olefine entsteht intermediär ein Halogenium-Ion (7). Als Nachweis diente die stereospezifische Bildung von *threo*- (9) bzw. *ery*-



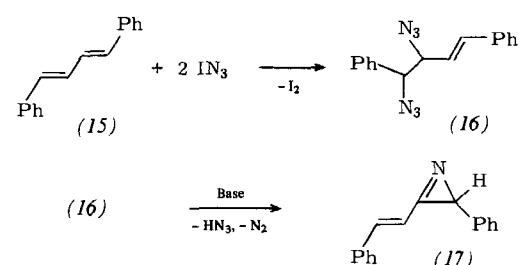
threo-2-Azido-3-iodbutan (12) aus *cis*- bzw. *trans*-2-Buten, deren Dehydrohalogenierung das *trans*- (10) bzw. *cis*-Vinylazid (13) liefern^[17, 18].



Vinylazide sind interessante Startsubstanzen zur pyrolytischen oder photolytischen Synthese von Azirinen (14)^[19, 20].



So gelang die Synthese des ersten 2-Vinylazirins (17) durch Reaktion von Iodazid mit Diphenylbutadien und anschließender basischer Abspaltung von HN_3 aus dem primär entstehenden Diazid (16)^[21].

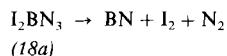


3.2 Reaktionen mit Metalliodiden

Die deutliche Polarität der $\overset{\delta+}{\text{I}}-\overset{\delta-}{\text{N}}$ -Bindung des Iodazids ließ Substitutionsreaktionen mit Metalliodiden erwarten, deren treibendes Moment der Ladungsausgleich der beteiligten I^+/I^- -Spezies ist. Solche Umsetzungen verlaufen in Benzol glatt und sehr schnell^[22]; Chlorazid reagiert dagegen mit Metallchloriden^[13] weitaus langsamer.

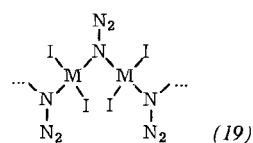


Während sich Aluminium- (18b) und Galliumaziddiiodid (18c) als recht stabil und thermisch wie mechanisch belastbar erwiesen^[22], zersetzt sich die Borverbindung (18a), die vermutlich wie ihre trimeren Homologen $[\text{Cl}_2\text{BN}_3]_3$ ^[23, 24] und $[\text{Br}_2\text{BN}_3]_3$ ^[23] assoziiert ist, im Vakuum bereits bei Raumtemperatur langsam:



IR-Spektren zeigen, daß als Zwischenstufe $[\text{IBNI}]_n$ durchlaufen wird. Die Unbeständigkeit dieser zum Hexaiodbenzol isoelektronischen Spezies (bei $n=3$) führen wir auf die unterschiedlich polarisierten Iodliganden $\text{B}-\overset{\circ}{\text{I}}/\overset{+}{\text{N}}-\overset{\circ}{\text{I}}$ zurück. Mit Wasser zersetzt sich (18a) explosionsartig; neben Stickstoff wird Iod freigesetzt^[22].

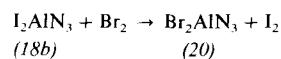
Aluminium- (18b) und Galliumaziddiiodid (18c) sind nach Löslichkeitseigenschaften und Schwingungsspektren polymere, über die N_α -Atome der N_3 -Gruppen assoziierte Spezies vom Typ (19).



Auch das aus Titanetraiodid und Iodazid zugängliche Titanazidtriiodid, I_3TiN_3 ^[25], scheint über Azidobücken assoziiert zu sein. Im Gegensatz zum explosiven Cl_3TiN_3 , das sich unter N_2 - und Cl_2 -Abspaltung leicht in sehr reines TiNCl umwandeln lässt^[26], ist I_3TiN_3 viel weniger empfindlich gegenüber mechanischer und thermischer Belastung.

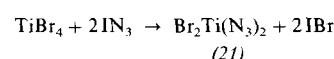
Eine auffällige thermische Stabilität weist auch das aus MoI_3 und Iodazid zugängliche MoI_2N_3 auf, das Azid-Ionen enthält, wie aus dem Fehlen von $\nu_s\text{N}_3$ im IR-Spektrum zu schließen ist^[25].

Die Metallazidiode lassen sich wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Iodliganden sehr leicht in Metallazidbromide umwandeln, wenn man sie mit überschüssigem Brom umsetzt^[22]:



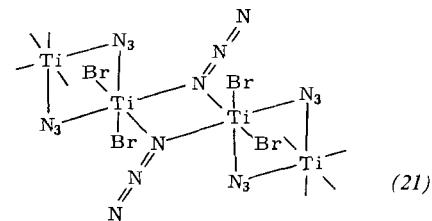
3.3. Reaktionen mit Metallbromiden

Einen direkten Zugang zu Metallazidbromiden fanden wir unlängst in der Einwirkung von Iodazid-Lösungen auf Metallbromide:



Aus Titanetetrabromid entsteht dabei ausschließlich das Diiodazid (21), das nach dem Schwingungsspektrum über Azidobücken assoziiert ist. Titan hat die Koordinationszahl sechs und *cis*-ständige Bromliganden^[25]. Die Verbindung ist damit strukturverwandt mit Cl_3TiN_3 , bei dem entsprechend der geänderten Zusammensetzung alternierend Azido- und Chlorobücken vorliegen^[27].

Zu interessanten Folgeprodukten führt die Umsetzung von Iodazid mit Molybdäntetrabromid. Zwar entsteht auch



hier zunächst ein Molybdänazidbromid, das sehr explosiv ist, in Lösung jedoch langsam Stickstoff abspaltet und sich in Molybdänbromidnitrid (22) umwandelt^[28]:

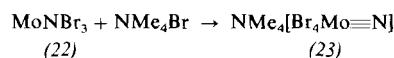


Im Massenspektrum wird monomeres MoNBr_3 beobachtet, doch dürfte es im festen Zustand ebenso wie das früher auf anderem Weg erhaltene $[\text{MoNCl}_3]_4$ ^[29, 30] assoziiert sein und $\text{Mo}\equiv\text{N}-\text{Mo}$ -Gruppierungen enthalten.

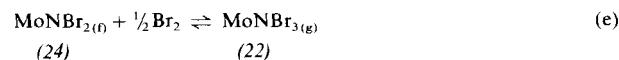
Charakteristisch hierfür ist die $\text{Mo}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum bei 1025 cm^{-1} (ν_{MoN} in MoNCl_3 ; 1045 cm^{-1})^[29]. Die Metall-Stickstoff-Dreifachbindung, die wegen eines möglichen Modellschrittes bei der Stickstoff-Assimilation derzeit intensiv untersucht wird, lässt sich als Überlappung der unbesetzten d_{xy} , d_{xz} -Orbitale des Molybdäns mit dem besetzten, zweifach entarteten π -Orbital des Nitridliganden verstehen.

WNBr_3 ist aus WBr_3 und Iodazid zu erhalten [vgl. Gl. (d)]^[31].

Durch Donormoleküle wie Phosphoroxidtrichlorid und -bromid lässt sich MoNBr_3 zu den Komplexen $\text{MoNBr}_3 \cdot \text{OPCl}_3$ bzw. $\text{MoNBr}_3 \cdot \text{OPBr}_3$ solvatisieren, während mit Tetramethylammoniumbromid der Komplex (23) entsteht, der einen terminalen, dreifach gebundenen Nitridliganden enthält (Symmetrie C_{4v})^[25]:



Bei 250°C spaltet MoNBr_3 im Vakuum Brom ab und geht in das ebenfalls neue MoNBr_2 (24) über. Im geschlossenen System können dabei MoNBr_2 -Einkristalle erhalten werden, an deren Bildung wahrscheinlich die Transportreaktion (e) beteiligt ist:



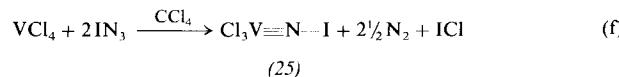
Die Reduktion zu Mo^{V} verursacht in MoNBr_2 eine langwellige Verschiebung der $\text{Mo}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungsbande auf 953 cm^{-1} ^[25].

3.4. Reaktionen mit Metallchloriden

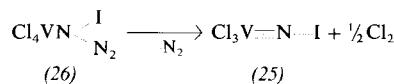
Die präparativen Möglichkeiten der Einwirkung von Chlorazid auf Metallchloride sind 1967 zusammenfassend besprochen worden^[13]. Die Verwendung von Iodazid anstelle von Chlorazid als Reagens gegenüber Metallchloriden hat eine Reihe von Vorteilen. Neben der genauen Dosierbarkeit ist es vor allem die größere Reaktionsfähigkeit des Iodazids, die einen weiteren Anwendungsbereich eröffnet und es ermöglicht, manche Reaktionen auch bei niedrigen Tempera-

turen durchzuführen. Mitunter bleibt bei Umsetzungen von Iodazid mit Metallchloriden sogar die N—I-Bindung intakt.

Ein Beispiel hierfür bietet Vanadiumtetrachlorid, das in Tetrachlormethan mit Iodazid *N*-Iod-vanadiumtrichloridnitrid (25) bildet^[32]:

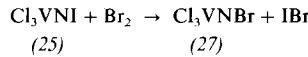


(25) ist in CCl_4 schwer löslich und kann in feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlichen schwarzbraunen Kristallnadeln isoliert werden. Der Ablauf von Reaktion (f) lässt sich durch Primäraddition von Iodazid an die Lewis-Säure VCl_4 zu (26) und anschließende spontane N_2 -Eliminierung verstehen:



Gleichzeitig kommt es zu einer (vermutlich radikalischen) Abspaltung eines Chlorliganden, die sich in *trans*-Position zur VN-Mehrfachbindung vollziehen dürfte.

Mit überschüssigem Brom lässt sich (25) in das Bromid (27) umwandeln^[32]:

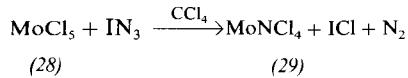


Die IR-Spektren beweisen in den drei *N*-Halogen-vanadiumtrichloridnitriden das Vorliegen von $\text{V}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindungen:

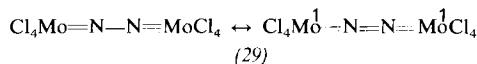
	$\text{Cl}_3\text{VNCI}^{[33]}$	Cl_3VNBr	Cl_3VNI
$\nu \text{VN} [\text{cm}^{-1}]$	1110	1032	963

Die Abnahme der Wellenzahl der VN-Valenzschwingung von der NCl- zur NI-Verbindung ist durch die in dieser Reihenfolge schwächer werdende Kopplung mit der Stickstoff-Halogen-Valenzschwingung bedingt.

Zu einem überraschenden Ergebnis führt auch die Reaktion von Iodazid mit Molybdänpentachlorid^[32]:

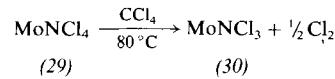


Das Chloridnitrid (29) enthält nach magnetischen Messungen Molybdän(V) ($\mu_{\text{eff}} = 1.6 \mu_B$) und nach dem IR-Spektrum keine N—Cl-Gruppe, wohl aber MoN-Mehrfachbindungen, die sich durch ein Bandendublett bei $1005/1023 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen geben. MoNCl_4 ist danach als Dimer zu formulieren^[32]:

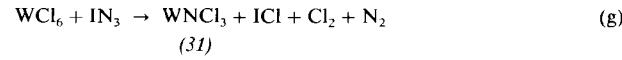


Die Baugruppe $\text{Mo}=\text{N}=\text{N}$ ist bindungstheoretisch verwandt mit den von *N. Wiberg* et al.^[34] und *Veith*^[35] synthetisierten Isodiazenderivaten, z. B. $\text{Cp}_2\text{V}=\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$, mit Verbindungen des Typs $[\text{Cl}_4\text{W}=\text{N}=\text{C}_2\text{Cl}_5]_2$ ^[36] oder $[\text{Cl}_3\text{PO}=\text{WCl}_4=\text{N}=\text{CCl}_3]$ ^[37], und mit den von *E. O. Fischer* et al.^[38,39] untersuchten Carbinkomplexen mit der Baugruppe $\text{M}=\text{C}=\text{R}$.

(29) lässt sich in siedendem Tetrachlormethan unter Chlorabspaltung in das strukturell gut untersuchte MoNCl_3 (30)^[29,30] umwandeln:



Mit Wolframhexachlorid setzt sich Iodazid dagegen direkt unter Bildung von WNCl_3 (31) um:

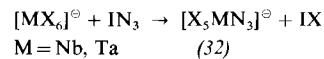


Reaktion (g) verläuft quantitativ und ist in wenigen Minuten beendet, so daß sie der Synthese von (31) mit Chlorazid^[29] vorzuziehen ist.

Die große Reaktionsfähigkeit des Iodazids lässt sich sogar zur Darstellung von CrCl_2N_3 aus dem kinetisch sehr stabilen wasserfreien Chromtrichlorid ausnutzen^[58].

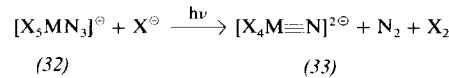
3.5. Reaktionen mit Halogenometallaten

Die Tetraphenylarsonium-hexahalogenometallate $\text{AsPh}_4[\text{MX}_6]$ von Niob und Tantal mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ reagieren mit Iodazid in Dichlormethan ebenfalls unter Substitution, wobei sich die Azidopentahalogenometallate (32) bilden^[6]:



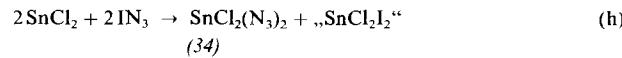
Dagegen bewirkt $[\text{WSCl}_5]^-$ ausschließlich eine spontane katalytische Zersetzung des Iodazids^[31] (vgl. Abschnitt 3.7).

Die Anionen (32) lassen sich bei Anwesenheit von AsPh_4X im Molverhältnis 1:1 in Acetonitril photochemisch zu den Tetrahalogenonitridometallaten (33) zersetzen, in denen erstmals die terminale $\text{Nb}=\text{N}$ - bzw. $\text{Ta}=\text{N}$ -Dreifachbindung realisiert ist^[6]:

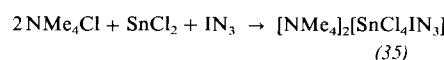


3.6. Oxidative Additionen

Die oxidative Addition von Iodazid an Zinn(II)-chlorid führt zu Zinn(IV)-diazid-dichlorid (34)^[40], das auch durch Substitution aus SnCl_4 und Me_3SiN_3 erhalten werden kann^[41]:



Für den Verlauf von Gl. (h) hat man anzunehmen, daß zwar zunächst SnCl_2IN_3 entsteht, dieses jedoch unter Ligandaustausch weiterreagiert, was durch die Bildung von Azidobrücken begünstigt wird. Dafür spricht die Entstehung des Gemischligandkomplexes (35), wenn man Reaktion (h) bei Anwesenheit von Chlorid-Ionen durchführt^[40]:



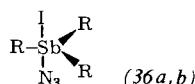
Die oktaedrische Maskierung der Zinnatome durch die Komplexbildung schließt eine intermolekulare Brückenbil-

dung und damit die Voraussetzung für die Übertragung von Ligandengruppen aus. Analog Gl. (h) setzt sich Antimontrichlorid mit Iodazid zum hochexplosiven $\text{SbCl}_3(\text{N}_3)_2$ um^[42].

Auch gegenüber Trimethyl- und Triphenylantimon ist Iodazid zur oxidativen Addition befähigt^[43]:



Nach Molekulargewichtsbestimmung und Schwingungsspektren sind beide Antimonverbindungen (36a, b) sowohl in Lösung als auch im festen Zustand monomer; die Koordinationszahl von Antimon beträgt fünf. Die Ligandenanzahl wurde durch ^{121}Sb -Mößbauer-Spektroskopie geklärt^[43]:

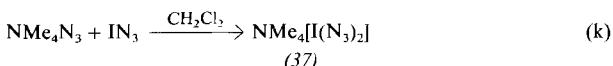


Aus Gl. (i) geht der Pseudohalogencharakter des Iodazids hervor: Chlor, Brom und Iod reagieren ebenfalls unter oxidativer Addition mit Triorganoantimonverbindungen^[44, 45].

3.7. Halogeno- und Pseudohalogenokomplexe des Iodazids

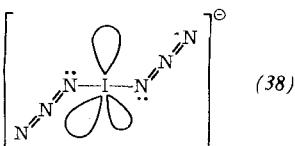
Die ausgeprägte Polarität der I---N-Bindung des Iodazids [siehe (3)] ließ für das Iodatom Lewis-Acidität erwarten. Wir haben dies am Verhalten von IN_3 gegenüber Halogenid- und Pseudohalogenid-Ionen geprüft, die wegen ihrer negativen Überschussladung als Lewis-Basen in Betracht kommen.

In Dichlormethan suspendiertes Tetramethylammoniumazid reagiert bei Zugabe der stöchiometrischen Menge Iodazid glatt unter Bildung des in CH_2Cl_2 leicht mit orangegelber Farbe löslichen Diazidoiodats (1) (37)^[46]:



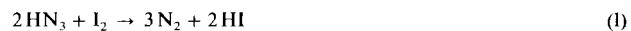
(37) bildet rote, hygroskopische, sehr explosive Kristalle. Im Laser-Strahl (5145 Å) findet auch in Lösung unter Stickstoffentwicklung Zersetzung statt. Das Anion $[\text{I}(\text{N}_3)_2]^-$ ist isoelektronisch mit dem hypothetischen Xenondiazid, $\text{Xe}(\text{N}_3)_2$. Da bereits eine Xenon-Stickstoff-Verbindung bekannt ist, $\text{F}-\text{Xe}-\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ^[47], sollte auch $\text{Xe}(\text{N}_3)_2$ eine Bildungschance haben.

Wegen der Wechselwirkung der freien Elektronenpaare am Iodatom mit denen der N_α -Atome ist ein Diederwinkel von 120° für die N_3 -Gruppen zu erwarten [siehe (38)]. Die dadurch bedingte niedrige Symmetrie C_2 wird durch den IR-spektroskopischen Nachweis von Gleich- und Gegentakt-Schwingungen bestätigt^[46].



Analog Gl. (k) reagieren auch Tetramethylammoniumhalogenide sowie -cyanid, -cyanat und -selenocyanat. Eine Übersicht der Ergebnisse enthält Tabelle 2. Tetramethylammoniumthiocyanat setzt dagegen bereits bei -60°C in

CH_2Cl_2 aus Iodazid spontan Stickstoff frei. Dieses Verhalten erinnert an die bekannte „Iodazidreaktion“, bei der Stickstoffwasserstoffsäure durch Iod bei Anwesenheit von Spuren $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CS_2 , H_2S , $\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$ ($n = 4, 5, 6$), Cystein und verwandter Verbindungen in wässriger Lösung zur spontanen Stickstoffentwicklung veranlaßt wird. Dies ist eine empfindliche Nachweisreaktion für die erwähnten Schwefelverbindungen^[48, 49]:

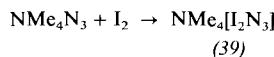


Reaktion (l) wurde auch kinetisch gut untersucht^[49-51].

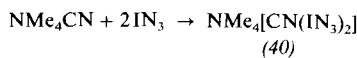
Tabelle 2. Pseudohalogenokomplexe $\text{NMe}_4[\text{X}-\text{I}-\text{N}_3]$.

Verbindung	Symmetrie des Anions	Farbe
$\text{NMe}_4[\text{F}-\text{I}-\text{N}_3]$	C_s	gelb
$\text{NMe}_4[\text{Cl}-\text{I}-\text{N}_3]$	C_s	orange
$\text{NMe}_4[\text{Br}-\text{I}-\text{N}_3]$	C_s	orangerot
$\text{NMe}_4[\text{I}-\text{I}-\text{N}_3]$ (39)	C_s	tieffviolett
$\text{NMe}_4[\text{N}_3-\text{I}-\text{N}_3]$ (37)	C_2	orangerot
$\text{NMe}_4[\text{OCN}-\text{I}-\text{N}_3]$	C_1	ocker
$\text{NMe}_4[\text{NCSe}-\text{I}-\text{N}_3]$	C_1	orangerot
$\text{NMe}_4[\text{NC}-\text{I}-\text{N}_3]$	C_s	orange
$\text{NMe}_4[\text{N}_3-\text{I}-\text{NC}-\text{I}-\text{N}_3]$ (40)	C_1	orange

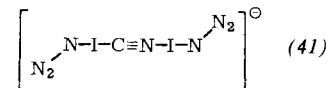
Die Pseudohalogenokomplexe $\text{NMe}_4[\text{X}-\text{I}-\text{N}_3]$ (Tabelle 2) sind sehr kristallisierfreudig, jedoch empfindlich gegen Laser-Strahlen (5145 Å), so daß keine Raman-Spektren zu erhalten waren. Im festen Zustand sind die Komplexe explosiv, lassen sich aber noch gut handhaben. Der aus NMe_4I und IN_3 erhaltene Komplex $\text{NMe}_4[\text{I}_2\text{N}_3]$ (39) konnte auch aus Iod und Tetramethylammoniumazid hergestellt werden^[46]:



Das zur Bildung gestreckter Brücken, z. B. zwischen zwei Metallatomen, befähigte Cyanid-Ion kann auch mit Iodazid Brücken bilden^[46]:

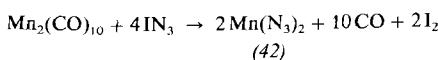


Die Struktur des komplexen Anions von (40) ist wegen seiner aus sechs Atomen bestehenden gestreckten Achse bemerkenswert. Auch dieses Anion dürfte – wie in (41) angedeutet – gewinkelt sein [vgl. (38)].

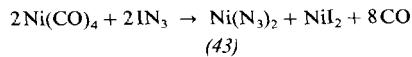


3.8. Reaktionen mit Carbonylmetallkomplexen

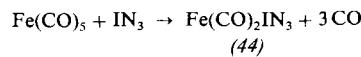
Mit Carbonylmetallkomplexen reagiert Iodazid in Pentan oder Dichlormethan bereits bei -40 bis -20°C zu recht unterschiedlichen Produkten. Mit Decacarbonyldimangan oder Octacarbonylcobalt erhält man dabei die auch auf anderem Wege^[52, 53] zugänglichen Metalldiazide $\text{M}(\text{N}_3)_2$ ^[54]:



Mit Tetracarbonylnickel entsteht ein äquimolares Gemisch aus Nickeldiazid und Nickeliodid^[54]:

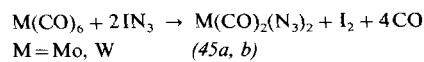


Man kann annehmen, daß bei diesen Reaktionen primär Azidiodide entstehen, die sich anschließend unter Substitution mit weiterem Iodazid oder durch Abspaltung des Iodliganden zu den Diaziden umsetzen. Bei Pentacarbonyleisen ließ sich ein solches Zwischenprodukt bei -20°C isolieren und wegen seiner Beständigkeit im lösungsmittelfreien Zustand auch charakterisieren^[54]:

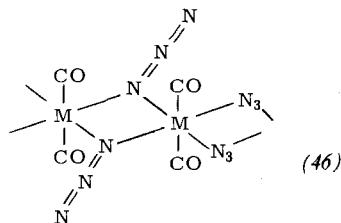


Die Eisenatome sind über Azidobrücken verknüpft, während die Iodliganden ionischen Charakter haben.

Iodfreie Carbonylmetallazide, eine neue Gruppe von Carbonylmetallderivaten, entstehen bei der Umsetzung von Hexacarbonylmolybdän oder -wolfram mit Iodazid^[54]:

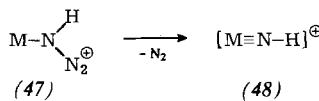


Die Verbindungen (45a, b) sind hygrokopische und außerordentlich brisante Festkörper, die bereits bei der geringsten mechanischen Belastung explodieren. Ihre Handhabung ist dadurch sehr erschwert. Dennoch gelang ihre IR-spektroskopische Charakterisierung. Sie bilden polymere, über die N_α -Atome der N_3 -Gruppen verbrückte Strukturen vom Typ



(46). Die extrem kurzwellige Lage von $\nu_{as}\text{N}_3$ [(45a): 2200 cm^{-1} ; (45b): 2220 cm^{-1}] weist auf einen ausgeprägten Diazoniumcharakter der N_3 -Gruppen hin.

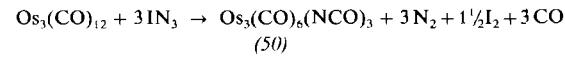
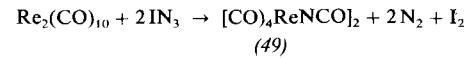
Interessant ist die Beobachtung, daß die Azide (45a, b) auch bei Berührung sogar mit Spuren von Wasser regelmäßig sehr heftig explodieren. Präparate, die kurze Zeit an feuchter Luft standen, zeigen im IR-Spektrum eine starke Absorption bei $\approx 1000\text{ cm}^{-1}$, die charakteristisch für $\text{M}=\text{N}$ -Dreifachbindungen ist. Beide Beobachtungen lassen sich durch primäre Protonierung am N_α -Atom deuten; die Bildung der Diazoniumgruppierung (47) leitet die sekundäre



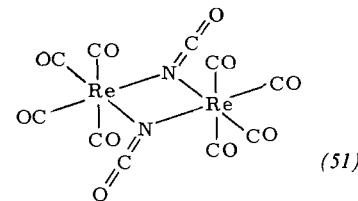
Eliminierung von N_2 ein, die zur Metall-Stickstoff-Dreifachbindung in (48) führt^[54]. Die Protonierung kovalenter Azide ist bekannt; z. B. kann protonierte Stickstoffwasserstoffsäure als Hexachloroantimonat, $\text{H}_2\text{N}^{\oplus}\text{SbCl}_6^-$, isoliert werden^[55].

Ganz anders verhalten sich die Carbonylverbindungen von Rhenium und Osmium gegenüber Iodazid. Wohl bildet

sich primär ein Azid, doch läßt sich diese Zwischenstufe nicht isolieren, sondern spaltet spontan Stickstoff ab, und durch CO-Wanderung entsteht Cyanat^[54]:



Die Bildung von Cyanaten bei der Einwirkung von Alkalimetallaziden auf Carbonylmetallverbindungen wurde schon gelegentlich beobachtet^[56, 57]. Das Cyanat (49) ist nach massenspektroskopischen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen über die N-Atome der Cyanatgruppen as-



soziiert [siehe (51)], so daß die Rheniumatome oktaedrisch koordiniert sind. Die Struktur der Osmiumverbindung (50) konnte noch nicht geklärt werden.

4. Schlußbemerkung

Die Chemie des Iodazids wurde im vorliegenden Aufsatz exemplarisch an einigen Stoffgruppen behandelt. Zweifellos sind die bisher bearbeiteten Reaktionstypen noch vielfältig variierbar, auch zeichnen sich neue, bisher unerforschte Reaktionsmöglichkeiten des Iodazids ab. Seine große Reaktionsfähigkeit bei relativ großer Stabilität beruht auf der Polarität der I^- - N -Bindung; das Iodatom hat Acceptorfähigkeiten, das N_α -Atom der N_3 -Gruppe Donoreigenschaften. Die durch Substitution mit Iodazid eingeführte N_3 -Gruppe kann wegen ihres großen Energieinhalts Folgereaktionen eingehen, die oft überraschende Ergebnisse haben.

Am Beispiel des Iodazids sollte gezeigt werden, wie man durch sachgemäßen Umgang mit einer als hochexplosiv bekannten Verbindung Voreingenommenheit abbauen und präparative Chemie treiben kann, die nahezu 80 Jahre ein unverdientes Schattendasein führte.

Meinen unerschrockenen und phantasievollen Mitarbeitern bin ich für ihre begeisterte und sorgfältige Erforschung dieses Arbeitsgebietes dankbar: Rainer Dübgen, Werner-M. Dyck, Kurt Fleck, Norbert Krüger, Wolfgang Liebelt, Werner Liese, Peter Ruschke. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten die hier beschriebenen eigenen Experimentalarbeiten in dankenswerter Weise.

Eingegangen am 9. August 1978,
ergänzt am 20. April 1979 [A 277]

- [1] A. Hantzsch, M. Schümann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 522 (1900).
- [2] K. Dehncke, Angew. Chem. 88, 612 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 553 (1976).
- [3] K. Dehncke, unveröffentlicht.
- [4] G. L'abbé, A. Hassner, Angew. Chem. 83, 103 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 98 (1971).
- [5] U. Engelhardt, M. Feuerhahn, R. Minkwitz, Z. Anorg. Allg. Chem. 440, 210 (1978).

- [6] R. Dübgen, K. Dehnicke, unveröffentlicht.
- [7] D. E. Milligan, M. E. Jaxox, J. Chem. Phys. 40, 2461 (1964).
- [8] W. Koltisch, Dissertation, Universität Marburg 1974.
- [9] H. J. Becher, persönliche Mitteilung.
- [10] K. Dehnicke, P. Ruschke, Z. Naturforsch. B 33, 750 (1978).
- [11] R. Buckles, J. Mills, J. Am. Chem. Soc. 75, 552 (1953).
- [12] A. Popov, J. Mannion, J. Am. Chem. Soc. 74, 222 (1952).
- [13] K. Dehnicke, Angew. Chem. 79, 253 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 240 (1967).
- [14] A. Trein in S. Patai: The Chemistry of the Azido Group. Interscience, London 1971, S. 11ff.
- [15] W. D. Closson, H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 85, 290 (1963).
- [16] L. Birkenbach, J. Goubeau, H. G. Krall, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 69, 476 (1936).
- [17] A. Hassner, L. A. Levy, J. Am. Chem. Soc. 87, 4203 (1965).
- [18] F. W. Fowler, A. Hassner, L. A. Levy, J. Am. Chem. Soc. 89, 2077 (1967).
- [19] G. Smolinsky, C. A. Pryde, J. Org. Chem. 33, 2411 (1968).
- [20] L. Horner, A. Christmann, A. Gross, Chem. Ber. 96, 399 (1963); K. Isomura, M. Okada, H. Taniguchi, Tetrahedron Lett. 1969, 4073.
- [21] A. Hassner, J. Keogh, Tetrahedron Lett. 1975, 1575.
- [22] K. Dehnicke, N. Krüger, Z. Anorg. Allg. Chem. 444, 71 (1978).
- [23] P. I. Paetzold, M. Gayoso, K. Dehnicke, Chem. Ber. 98, 1173 (1965).
- [24] U. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 382, 110 (1971).
- [25] N. Krüger, K. Dehnicke, unveröffentlicht.
- [26] K. Dehnicke, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 809 (1965).
- [27] H.-O. Wellern, U. Müller, Chem. Ber. 109, 3039 (1976).
- [28] K. Dehnicke, N. Krüger, Z. Naturforsch. B 33, 1242 (1978).
- [29] K. Dehnicke, J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. 339, 171 (1965).
- [30] J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. 375, 238 (1970); 380, 96 (1971).
- [31] P. Ruschke, K. Dehnicke, unveröffentlicht.
- [32] W. Liebelt, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [33] J. Strähle, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. 338, 287 (1965).
- [34] N. Wiberg, H. W. Häring, O. Schieda, Angew. Chem. 88, 383 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 386 (1976).
- [35] M. Veith, Angew. Chem. 88, 384 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 387 (1976).
- [36] M. G. B. Drew, G. W. A. Fowles, D. A. Rice, N. Rolfe, Chem. Commun. 1971, 231.
- [37] U. Weicher, K. Dehnicke, D. Fenske, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [38] E. O. Fischer, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 100, 59 (1975).
- [39] E. O. Fischer, Nguyen Quy Dao, W. R. Wagner, Angew. Chem. 90, 51 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 50 (1978).
- [40] K. Dehnicke, P. Ruschke, Z. Anorg. Allg. Chem. 444, 54 (1978).
- [41] N. Wiberg, K. H. Schmid, Chem. Ber. 100, 748 (1967).
- [42] K. Fleck, K. Dehnicke, unveröffentlicht.
- [43] J. Pebler, K. Schmidt, K. Fleck, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. 451, 109 (1979).
- [44] H. Hibbert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 160 (1906).
- [45] G. O. Doak, C. G. Long, L. D. Freedman, J. Organomet. Chem. 4, 82 (1965).
- [46] R. Dübgen, K. Dehnicke, Naturwissenschaften 65, 535 (1978).
- [47] R. D. LeBlond, D. D. Desmarreau, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 555.
- [48] Supplement to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry. Supplement II, Part I. Longmans, Green & Co., London 1956.
- [49] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. System-Nr. 8 „Iod“. Verlag Chemie, Berlin 1933; R. C. Brasted in M. C. Sned, J. L. Maynard, R. C. Brasted: Comprehensive Inorganic Chemistry. Vol. 3. Van Nostrand, New York 1954.
- [50] J. Weiss, Trans. Faraday Soc. 43, 119 (1947).
- [51] G. Dodd, R. O. Griffith, Trans. Faraday Soc. 45, 546 (1949).
- [52] L. Wöhler, G. Martin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50, 586 (1917).
- [53] V. Gutmann, Coord. Chem. Rev. 2, 239 (1967).
- [54] K. Dehnicke, R. Dübgen, Z. Anorg. Allg. Chem. 444, 61 (1978).
- [55] A. Schmidt, Chem. Ber. 99, 2976 (1966).
- [56] W. Beck, H. Werner, H. Engelmann, H. S. Smedal, Chem. Ber. 101, 2143 (1968).
- [57] D. A. Brown, F. M. Hussein, C. L. Arora, Inorg. Chim. Acta 29, L215 (1978).
- [58] W.-M. Dyck, K. Dehnicke, unveröffentlicht.

Sulfonpyrolyse als Synthesemethode^[1]

Von Fritz Vöggle und Ludovica Rossa^[*]

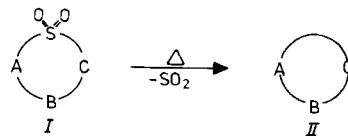
Neue synthetische
Methoden (28)

Cyclische Sulfone, die Strukturelemente wie aromatische Ringe, Heteroatome, funktionelle Gruppen und weitere SO₂-Gruppen als Ringglieder enthalten, zerfallen beim Erhitzen unter Abspaltung von SO₂ und Bildung einer neuen C—C-Bindung. Diese „Sulfonpyrolyse“ ist in den letzten zehn Jahren zu einer allgemein anwendbaren Methode ausgeweitet worden, mit der sich auch sterisch gespannte mittel- und vielgliedrige Cyclen und Polycyclen synthetisieren lassen, die aromatische Ringe enthalten. Durch Pyrolyse halbseitig benzylierter Sulfone ist die Überbrückung von aromatischen Systemen durch beliebig lange (CH₂)_n-Ketten möglich. Außerdem können (CH₂)_n-Ketten zusammen mit zwei SO₂-Molekülen unter Rekombination der verbleibenden Zentren abgespalten werden, wodurch Ringverengungen um vier bis n Atome gelingen. Die Sulfonpyrolyse hat jedoch nicht nur Bedeutung als Ringverengungsmethode, sondern auch als wichtiger Schlußschritt bei der Synthese vielgliedriger Kohlenwasserstoffcyclo-
clen, z. B. vom Typ der Phane.

1. Einleitung

Dieser Aufsatz befaßt sich vor allem mit der präparativen Herstellung vielgliedriger, insbesondere winkelgespannter und sterisch überhäufter Ringverbindungen durch thermische SO₂-Extrusion aus Sulfonen vom allgemeinen Typ I^[1]. Bei dieser Reaktion wird eine neue C—C-Bindung geknüpft. A, B, C sind Strukturelemente im Ringsystem, z. B. aromatische Ringe, Heteroatome, funktionelle Gruppen und weitere SO₂-Gruppen.

Thermolysen wurden bei acyclischen und drei- bis sieben-gliedrigen cyclischen Sulfonen schon früher durchgeführt^[2-6], konnten aber keine allgemeine präparative Bedeutung erlangen.



2. Pyrolyse acyclischer und drei- bis siebengliedriger cyclischer Sulfone

Die Sulfone III, R¹, R² = Alkyl, Aryl, gehören zu den am längsten bekannten organischen Verbindungen^[7]. Sie zeich-

[*] Prof. Dr. F. Vöggle, Dipl.Chem. L. Rossa
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn