

## Die Chemie des Iodazids

Von Kurt Dehnicke<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>:



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

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 Diphosphorpentoxid getrocknet werden<sup>[2]</sup>.

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

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<sup>[2]</sup>.

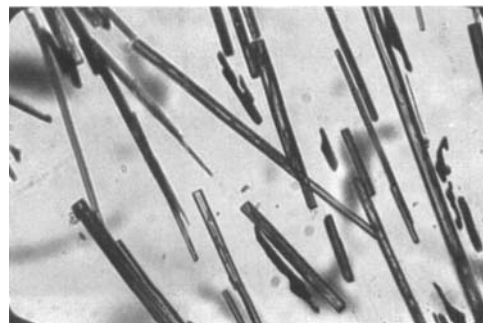
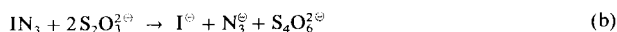


Abb. 1. Iodazidkristalle. Vergrößerung ca. 25fach.

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

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

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

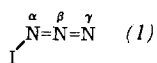


Der glatte Ablauf der Reaktion (b) läßt das Redox-Potential des Iodazids in der Nähe des Wertes für  $\text{I}_2$  (0.535 V) vermuten.

## 2. Physikalische Eigenschaften

### 2.1. Schwingungsspektrum

Das IR-Spektrum von Iodazid ist für den polykristallinen Zustand (Abb. 2), die benzolische Lösung<sup>[2]</sup>, als Tieftemperatur-Matrix-Spektrum (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )<sup>[5]</sup> und zum Teil für den Gaszustand bekannt<sup>[6]</sup>. Die Spektren lassen sich mit  $\text{C}_s$ -Symmetrie des Moleküls (1) mit am  $\text{N}_\alpha$ -Atom gewinkelter 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<sup>[5]</sup>. Durch Zersetzung entstandenes Iod beeinflusst die Lage der Bandenmaxima, was mit der Bildung eines Iod-Iodazid-Komplexes gedeutet wird<sup>[5]</sup>.

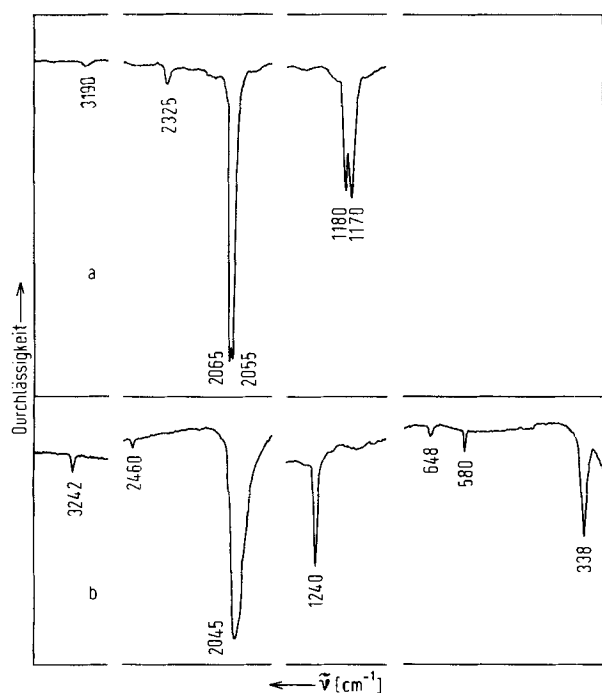
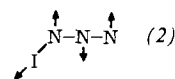


Abb. 2. IR-Spektrum des Iodazids a) im Gaszustand, 10 Torr  $\text{IN}_3$ /750 Torr  $\text{N}_2$ , b) in Nujol.

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

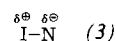
	$\text{FN}_3$ <sup>[7]</sup>	$\text{ClN}_3$ <sup>[7,8]</sup>	$\text{BrN}_3$ <sup>[7]</sup>	$\text{IN}_3$ <sup>[2]</sup>
$\nu \text{N} \cdots \text{X}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	869	719	687	338

Zum Teil ist dieser Effekt sicherlich auf den Kopplungseinfluß der ebenen  $\text{N}_3$ -Deformationsschwingung der  $\text{A}'$ -Rasse (2) zurückzuführen. Deren Frequenz ( $\approx 650 \text{ cm}^{-1}$ ) ist bei



den Homologen  $\text{FN}_3$ ,  $\text{ClN}_3$  und  $\text{BrN}_3$  tiefer, beim Iodazid hingegen höher als die der Stickstoff-Halogen-Valenzschwingung. Deshalb kann bei  $\text{IN}_3$  die gesamte  $\text{N}_3$ -Gruppe als weitgehend starrer Massenpunkt behandelt werden<sup>[9]</sup>.

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<sup>[10]</sup> (vgl. Abschnitt 2.2) als auch das Reaktionsverhalten des Iodazids stützen diese Interpretation.

### 2.2. UV-Spektrum

Das Elektronenspektrum des Iodazids in Hexanlösung<sup>[10]</sup> weist drei Bandenmaxima auf (Tabelle 1), von denen eines im sichtbaren Bereich liegt und Ursache der goldgelben Farbe der  $\text{IN}_3$ -Lösungen ist. Diese Bande entspricht einem Elektronenübergang der I-Komponente des Iodazids, sie ist gegenüber dem Absorptionsmaximum des Iods (517 nm)<sup>[11]</sup> 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).

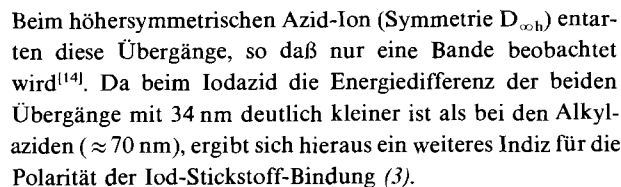
Tabelle 1. UV-Spektrum von Iodazid in Hexan.

$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\epsilon$ [ $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]	Halbwertsbreite [nm]	Zuordnung
209	870	11	$\text{sp}_x \rightarrow \pi_x^*$
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)<sup>[12]</sup> bathochrom verschoben, was auf eine geringe negative Partialladung des Chloratoms in  $\text{ClN}_3$  hindeutet. Dieses unterschiedliche Verhalten läßt sich gut mit einigen chemischen Eigenschaften der beiden Halogenazide korrelieren<sup>[13]</sup>.

Im UV-Gebiet findet man bei  $\text{IN}_3$  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<sup>[14]</sup>. Da sich in kovalenten Aziden des Typs  $\text{XN}_3$  die Bindungsverhältnisse

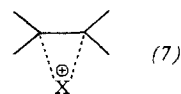


### 3.1. Addition an olefinische Doppelbindungen

$$\begin{array}{c}
 \text{Ph-CH=CH}_2 \xrightarrow[\text{ionisch}]{\text{XN}_3} \text{Ph}-\underset{\text{N}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{X} \xrightarrow{\text{KOrBu}} \text{Ph}-\underset{\text{N}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 \\
 (4) \qquad \qquad \qquad (5) \\
 \\
 \text{Ph-CH=CH}_2 \xrightarrow[\text{radikalisch}]{\text{XN}_3} \text{Ph}-\underset{\text{X}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{N}_3 \xrightarrow{\text{KOrBu}} \text{Ph}-\underset{\text{H}}{\text{CH}}=\text{CHN}_3 \\
 (4) \qquad \qquad \qquad (6)
 \end{array}$$

und dabei die Addition von  $\text{INCO}$ ,  $\text{INO}_2$  bzw.  $\text{IClO}_4$  an die olefinische Doppelbindung nachwiesen.

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*-



(8), *cis*

(9), *threo*

(10), *trans*

(11), *trans*

(12), *erythro*

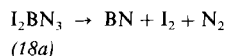
(13), *cis*

$$\text{Ph}-\underset{\text{N}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 \xrightarrow{-\text{N}_2} \text{Ph}-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{array} \quad (5) \quad (14)$$

Die deutliche Polarität der  $I^{\delta+}-N^{\delta-}$ -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<sup>[22]</sup>; Chlorazid reagiert dagegen mit Metallchloriden<sup>[13]</sup> weitaus langsamer.

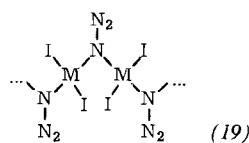


Während sich Aluminium- (18b) und Galliumazidiodid (18c) als recht stabil und thermisch wie mechanisch belastbar erwiesen<sup>[22]</sup>, zersetzt sich die Borverbindung (18a), die vermutlich wie ihre trimeren Homologen  $[\text{Cl}_2\text{BN}_3]_3$ <sup>[23,24]</sup> und  $[\text{Br}_2\text{BN}_3]_3$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



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

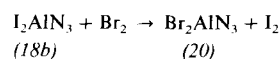
Aluminium- (18b) und Galliumazidiodid (18c) sind nach Löslichkeitseigenschaften und Schwingungsspektren polymere, über die  $\text{N}_\alpha$ -Atome der  $\text{N}_3$ -Gruppen assoziierte Spezies vom Typ (19).



Auch das aus Titanetraiodid und Iodazid zugängliche Titanazidtriiodid,  $\text{I}_3\text{TiN}_3$ <sup>[25]</sup>, scheint über Azidobridgen assoziiert zu sein. Im Gegensatz zum explosiven  $\text{Cl}_3\text{TiN}_3$ , das sich unter  $\text{N}_2$ - und  $\text{Cl}_2$ -Abspaltung leicht in sehr reines  $\text{TiNCl}$  umwandeln läßt<sup>[26]</sup>, ist  $\text{I}_3\text{TiN}_3$  viel weniger empfindlich gegenüber mechanischer und thermischer Belastung.

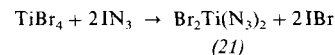
Eine auffällige thermische Stabilität weist auch das aus  $\text{MoI}_3$  und Iodazid zugängliche  $\text{MoI}_2\text{N}_3$  auf, das Azid-Ionen enthält, wie aus dem Fehlen von  $\nu_{\text{N}_3}$  im IR-Spektrum zu schließen ist<sup>[25]</sup>.

Die Metallazidiodide lassen sich wegen der Oxidationsempfindlichkeit der Iodliganden sehr leicht in Metallazidbromide umwandeln, wenn man sie mit überschüssigem Brom umsetzt<sup>[22]</sup>:



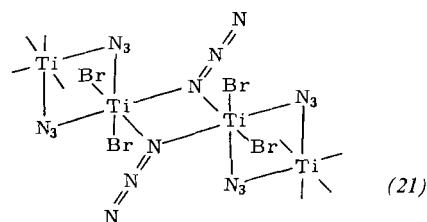
### 3.3. Reaktionen mit Metallbromiden

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



Aus Titanetetrabromid entsteht dabei ausschließlich das Diazid (21), das nach dem Schwingungsspektrum über Azidobridgen assoziiert ist. Titan hat die Koordinationszahl sechs und *cis*-ständige Bromliganden<sup>[25]</sup>. Die Verbindung ist damit strukturverwandt mit  $\text{Cl}_3\text{TiN}_3$ , bei dem entsprechend der geänderten Zusammensetzung alternierend Azido- und Chlorbrombrücken vorliegen<sup>[27]</sup>.

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<sup>[28]</sup>:

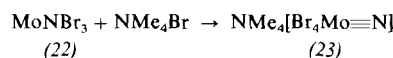


Im Massenspektrum wird monomeres  $\text{MoNBr}_3$  beobachtet, doch dürfte es im festen Zustand ebenso wie das früher auf anderem Weg erhaltene  $[\text{MoNCl}_3]_4$ <sup>[29,30]</sup> assoziiert sein und  $\text{Mo}\equiv\text{N}-\text{Mo}$ -Gruppierungen enthalten.

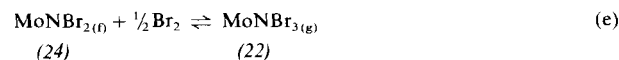
Charakteristisch hierfür ist die  $\text{Mo}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung im IR-Spektrum bei  $1025\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{MoN}}$  in  $\text{MoNCl}_3$ :  $1045\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[29]</sup>. Die Metall-Stickstoff-Dreifachbindung, die wegen eines möglichen Modellschrittes bei der Stickstoff-Assimilation derzeit intensiv untersucht wird, läßt sich als Überlappung der unbesetzten  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ -Orbitale des Molybdäns mit dem besetzten, zweifach entarteten  $\pi$ -Orbital des Nitridliganden verstehen.

$\text{WNBr}_3$  ist aus  $\text{WBr}_5$  und Iodazid zu erhalten [vgl. Gl. (d)]<sup>[31]</sup>.

Durch Donormoleküle wie Phosphoroxidtrichlorid und -bromid läßt sich  $\text{MoNBr}_3$  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  $\text{C}_{4v}$ )<sup>[25]</sup>:



Bei  $250^\circ\text{C}$  spaltet  $\text{MoNBr}_3$  im Vakuum Brom ab und geht in das ebenfalls neue  $\text{MoNBr}_2$  (24) über. Im geschlossenen System können dabei  $\text{MoNBr}_2$ -Einkristalle erhalten werden, an deren Bildung wahrscheinlich die Transportreaktion (e) beteiligt ist:



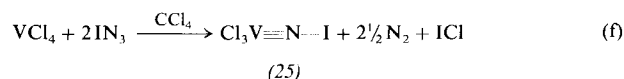
Die Reduktion zu  $\text{Mo}^{\text{V}}$  verursacht in  $\text{MoNBr}_2$  eine langwellige Verschiebung der  $\text{Mo}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungsbande auf  $953\text{ cm}^{-1}$ <sup>[25]</sup>.

### 3.4. Reaktionen mit Metallchloriden

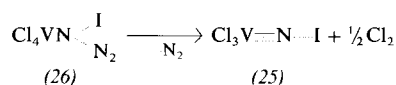
Die präparativen Möglichkeiten der Einwirkung von Chlorazid auf Metallchloride sind 1967 zusammenfassend besprochen worden<sup>[13]</sup>. Die Verwendung von Iodazid anstelle von Chlorazid als Reagens gegenüber Metallchloriden hat eine Reihe von Vorteilen. Neben der genauen Dosierbarkeit ist es vor allem 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<sup>[32]</sup>:

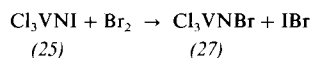


(25) ist in  $\text{CCl}_4$  schwer löslich und kann in feuchtigkeits- und sauerstoffempfindlichen schwarzbraunen Kristallnadeln isoliert werden. Der Ablauf von Reaktion (f) läßt sich durch Primäraddition von Iodazid an die Lewis-Säure  $\text{VCl}_4$  zu (26) und anschließende spontane  $\text{N}_2$ -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<sup>[32]</sup>:

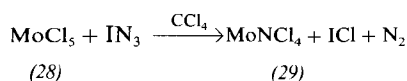


Die IR-Spektren beweisen in den drei *N*-Halogen-vanadiumtrichloridnitriden das Vorliegen von  $\text{V}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindungen:

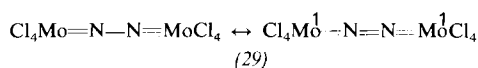
	$\text{Cl}_3\text{VNCI}^{[33]}$	$\text{Cl}_3\text{VNBBr}$	$\text{Cl}_3\text{VNI}$
$\nu\text{VN} [\text{cm}^{-1}]$	1110	1032	963

Die Abnahme der Wellenzahl der VN-Valenzschwingung von der NCI- 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<sup>[32]</sup>:

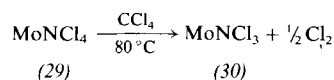


Das Chloridnitrid (29) enthält nach magnetischen Messungen Molybdän(v) ( $\mu_{\text{eff}} = 1.6 \mu_{\text{B}}$ ) und nach dem IR-Spektrum keine N–Cl-Gruppe, wohl aber MoN-Mehrfachbindungen, die sich durch ein Bandendublett bei  $1005/1023 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen geben.  $\text{MoNCl}_4$  ist danach als Dimer zu formulieren<sup>[32]</sup>:

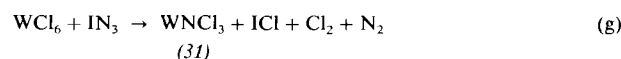


Die Baugruppe  $\text{Mo}\equiv\text{N}-\text{N}$  ist bindungstheoretisch verwandt mit den von *N. Wiberg* et al.<sup>[34]</sup> und *Veih*<sup>[35]</sup> synthetisierten Isodiazenderivaten, z. B.  $\text{Cp}_2\text{V}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ , mit Verbindungen des Typs  $[\text{Cl}_4\text{W}=\text{N}-\text{C}_2\text{Cl}_5]_2^{[36]}$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

(29) läßt sich in siedendem Tetrachlormethan unter Chlorabspaltung in das strukturell gut untersuchte  $\text{MoNCl}_3$  (30)<sup>[29,30]</sup> umwandeln:



Mit Wolframhexachlorid setzt sich Iodazid dagegen direkt unter Bildung von  $\text{WNCl}_3$  (31) um:

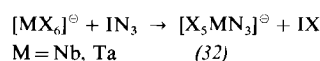


Reaktion (g) verläuft quantitativ und ist in wenigen Minuten beendet, so daß sie der Synthese von (31) mit Chlorazid<sup>[29]</sup> vorzuziehen ist.

Die große Reaktionsfähigkeit des Iodazids läßt sich sogar zur Darstellung von  $\text{CrCl}_2\text{N}_3$  aus dem kinetisch sehr stabilen wasserfreien Chromtrichlorid ausnutzen<sup>[58]</sup>.

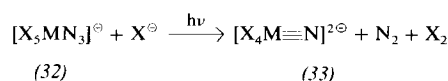
### 3.5. Reaktionen mit Halogenometallaten

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<sup>[6]</sup>:



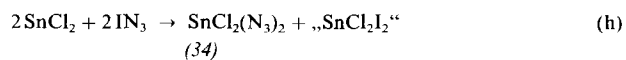
Dagegen bewirkt  $[\text{WScI}_5]^-$  ausschließlich eine spontane katalytische Zersetzung des Iodazids<sup>[31]</sup> (vgl. Abschnitt 3.7).

Die Anionen (32) lassen sich bei Anwesenheit von  $\text{AsPh}_4\text{X}$  im Molverhältnis 1:1 in Acetonitril photochemisch zu den Tetrahalogenonitridometallaten (33) zersetzen, in denen erstmals die terminale  $\text{Nb}\equiv\text{N}$ - bzw.  $\text{Ta}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung realisiert ist<sup>[6]</sup>:

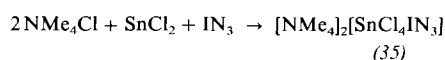


### 3.6. Oxidative Additionen

Die oxidative Addition von Iodazid an Zinn(II)-chlorid führt zu Zinn(IV)-diazid-dichlorid (34)<sup>[40]</sup>, das auch durch Substitution aus  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{Me}_3\text{SiN}_3$  erhalten werden kann<sup>[41]</sup>:



Für den Verlauf von Gl. (h) hat man anzunehmen, daß zwar zunächst  $\text{SnCl}_2\text{IN}_3$  entsteht, dieses jedoch unter Ligandenaustausch weiterreagiert, was durch die Bildung von Azido-Brücken begünstigt wird. Dafür spricht die Entstehung des Gemischtligandkomplexes (35), wenn man Reaktion (h) bei Anwesenheit von Chlorid-Ionen durchführt<sup>[40]</sup>:



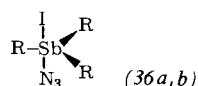
Die oktaedrische Maskierung der Zinnatome durch die Komplexbildung schließt eine intermolekulare Brückenbil-

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<sup>[42]</sup>.

Auch gegenüber Trimethyl- und Triphenylantimon ist Iodazid zur oxidativen Addition befähigt<sup>[43]</sup>:



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 Ligandenanordnung wurde durch  $^{121}\text{Sb}$ -Mößbauer-Spektroskopie geklärt<sup>[43]</sup>:

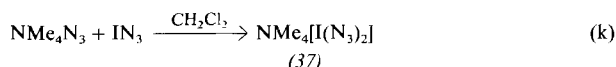


Aus Gl. (i) geht der Pseudohalogencharakter des Iodazids hervor: Chlor, Brom und Iod reagieren ebenfalls unter oxidativer Addition mit Triorganoantimonverbindungen<sup>[44, 45]</sup>.

### 3.7. Halogeno- und Pseudohalogenokomplexe des Iodazids

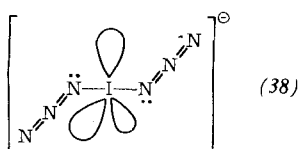
Die ausgeprägte Polarität der I—N-Bindung des Iodazids [siehe (3)] ließ für das Iodatom Lewis-Acidität erwarten. Wir haben dies am Verhalten von  $\text{IN}_3$  gegenüber Halogenid- und Pseudohalogenid-Ionen geprüft, die wegen ihrer negativen Überschußladung als Lewis-Basen in Betracht kommen.

In Dichlormethan suspendiertes Tetramethylammoniumazid reagiert bei Zugabe der stöchiometrischen Menge Iodazid glatt unter Bildung des in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  leicht mit orangegelber Farbe löslichen Diazidiodats(i) (37)<sup>[46]</sup>:



(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,  $\text{F}-\text{Xe}-\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2$ <sup>[47]</sup>, sollte auch  $\text{Xe}(\text{N}_3)_2$  eine Bildungschance haben.

Wegen der Wechselwirkung der freien Elektronenpaare am Iodatom mit denen der  $\text{N}_\alpha$ -Atome ist ein Diederwinkel von  $120^\circ$  für die  $\text{N}_3$ -Gruppen zu erwarten [siehe (38)]. Die dadurch bedingte niedrige Symmetrie  $\text{C}_2$  wird durch den IR-spektroskopischen Nachweis von Gleich- und Gegentakt-schwingungen bestätigt<sup>[46]</sup>.



Analog Gl. (k) reagieren auch Tetramethylammoniumhalogenide sowie -cyanid, -cyanat und -selenocyanat. Eine Übersicht der Ergebnisse enthält Tabelle 2. Tetramethylammoniumthiocyanat setzt dagegen bereits bei  $-60^\circ\text{C}$  in

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

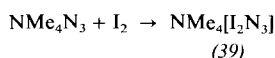


Reaktion (l) wurde auch kinetisch gut untersucht<sup>[49–51]</sup>.

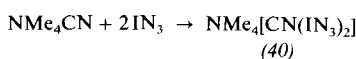
Tabelle 2. Pseudohalogenokomplexe  $\text{NMe}_4[\text{X}-\text{I}-\text{N}_3]$ .

Verbindung	Symmetrie des Anions	Farbe
$\text{NMe}_4[\text{F}-\text{I}-\text{N}_3]$	$\text{C}_s$	gelb
$\text{NMe}_4[\text{Cl}-\text{I}-\text{N}_3]$	$\text{C}_s$	orange
$\text{NMe}_4[\text{Br}-\text{I}-\text{N}_3]$	$\text{C}_s$	orangerot
$\text{NMe}_4[\text{I}-\text{I}-\text{N}_3]$ (39)	$\text{C}_s$	tiefviolett
$\text{NMe}_4[\text{N}_3-\text{I}-\text{N}_3]$ (37)	$\text{C}_2$	orangerot
$\text{NMe}_4[\text{OCN}-\text{I}-\text{N}_3]$	$\text{C}_1$	ocker
$\text{NMe}_4[\text{NCSe}-\text{I}-\text{N}_3]$	$\text{C}_1$	orangerot
$\text{NMe}_4[\text{NC}-\text{I}-\text{N}_3]$	$\text{C}_s$	orange
$\text{NMe}_4[\text{N}_3-\text{I}-\text{NC}-\text{I}-\text{N}_3]$ (40)	$\text{C}_1$	orange

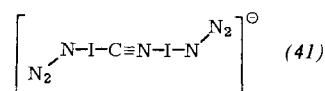
Die Pseudohalogenokomplexe  $\text{NMe}_4[\text{X}-\text{I}-\text{N}_3]$  (Tabelle 2) sind sehr kristallisierfreudig, jedoch empfindlich gegen Laser-Strahlen (5145 Å), so daß keine Raman-Spektren zu erhalten waren. Im festen Zustand sind die Komplexe explosiv, lassen sich aber noch gut handhaben. Der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



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

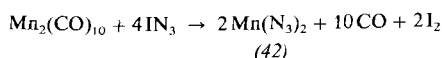


Die Struktur des komplexen Anions von (40) ist wegen seiner aus sechs Atomen bestehenden gestreckten Achse bemerkenswert. Auch dieses Anion dürfte – wie in (41) angedeutet – gewinkelt sein [vgl. (38)].

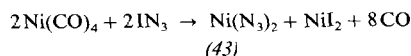


### 3.8. Reaktionen mit Carbonylmetallkomplexen

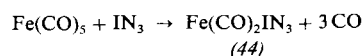
Mit Carbonylmetallkomplexen reagiert Iodazid in Pentan oder Dichlormethan bereits bei  $-40$  bis  $-20^\circ\text{C}$  zu recht unterschiedlichen Produkten. Mit Decacarbonyldimangan oder Octacarbonyldicobalt erhält man dabei die auch auf anderem Wege<sup>[52, 53]</sup> zugänglichen Metaldiazide  $\text{M}(\text{N}_3)_2$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



Mit Tetracarbonylnickel entsteht ein äquimolares Gemisch aus Nickeldiazid und Nickeliodid<sup>[54]</sup>:

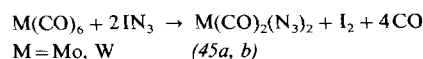


Man kann annehmen, daß bei diesen Reaktionen primär Azidiodide entstehen, die sich anschließend unter Substitution mit weiterem Iodazid oder durch Abspaltung des Iodliganden zu den Diaziden umsetzen. Bei Pentacarbonyleisen ließ sich ein solches Zwischenprodukt bei  $-20^\circ\text{C}$  isolieren und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

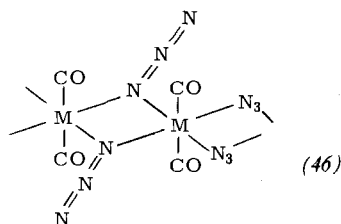


Die Eisenatome sind über Azidobridgen verknüpft, während die Iodliganden ionischen Charakter haben.

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

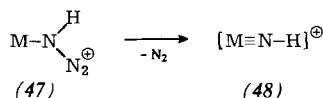


Die Verbindungen (45a, b) sind hygroskopische und außerordentlich brisante Festkörper, die bereits bei der geringsten mechanischen Belastung explodieren. Ihre Handhabung ist dadurch sehr erschwert. Dennoch gelang ihre IR-spektroskopische Charakterisierung. Sie bilden polymere, über die  $\text{N}_\alpha$ -Atome der  $\text{N}_3$ -Gruppen verbrückte Strukturen vom Typ



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

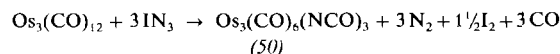
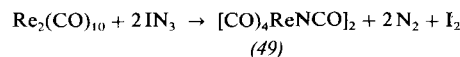
Interessant ist die Beobachtung, daß die Azide (45a, b) auch bei Berührung sogar mit Spuren von Wasser regelmäßig sehr heftig explodieren. Präparate, die kurze Zeit an feuchter Luft standen, zeigen im IR-Spektrum eine starke Absorption bei  $\approx 1000\text{ cm}^{-1}$ , die charakteristisch für  $\text{M}\equiv\text{N}$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



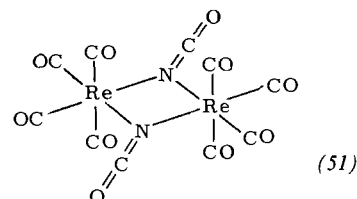
Eliminierung von  $\text{N}_2$  ein, die zur Metall-Stickstoff-Dreifachbindung in (48) führt<sup>[54]</sup>. Die Protonierung kovalenter Azide ist bekannt; z. B. kann protonierte Stickstoffwasserstoffsäure als Hexachloroantimonat,  $\text{H}_2\text{N}_3^+\text{SbCl}_6^-$ , isoliert werden<sup>[55]</sup>.

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<sup>[54]</sup>:



Die Bildung von Cyanaten bei der Einwirkung von Alkalimetallaziden auf Carbonylmetallverbindungen wurde schon gelegentlich beobachtet<sup>[56,57]</sup>. 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 Iodat hat Acceptorfähigkeiten, das  $\text{N}_\alpha$ -Atom der  $\text{N}_3$ -Gruppe Donoreigenschaften. Die durch Substitution mit Iodazid eingeführte  $\text{N}_3$ -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. Schumann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 522 (1900).
- [2] K. Dehnicke, Angew. Chem. 88, 612 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 553 (1976).
- [3] K. Dehnicke, 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. Jacox, J. Chem. Phys. 40, 2461 (1964).  
 [8] W. Kolitsch, 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. Treinin 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. Weiher, 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. Desmarteau, 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 „Jod“. Verlag Chemie, Berlin 1933; R. C. Brasted in M. C. Sneed, 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<sup>[1]</sup>

Von Fritz Vögtle und Ludovica Rossa<sup>[\*]</sup>

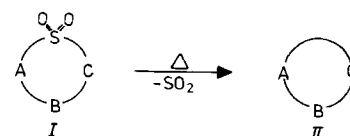
Neue synthetische  
Methoden (28)

Cyclische Sulfone, die Strukturelemente wie aromatische Ringe, Heteroatome, funktionelle Gruppen und weitere SO<sub>2</sub>-Gruppen als Ringglieder enthalten, zerfallen beim Erhitzen unter Abspaltung von SO<sub>2</sub> 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 benzyliischer Sulfone ist die Überbrückung von aromatischen Systemen durch beliebig lange (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Ketten möglich. Außerdem können (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Ketten zusammen mit zwei SO<sub>2</sub>-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 Kohlenwasserstoffcyclen, z. B. vom Typ der Phane.

### 1. Einleitung

Dieser Aufsatz befaßt sich vor allem mit der präparativen Herstellung vielgliedriger, insbesondere winkelgespannter und sterisch überhäufeter Ringverbindungen durch thermische SO<sub>2</sub>-Extrusion aus Sulfonen vom allgemeinen Typ I<sup>[1]</sup>. 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 SO<sub>2</sub>-Gruppen.

Thermolysen wurden bei acyclischen und drei- bis siebengliedrigen cyclischen Sulfonen schon früher durchgeführt<sup>[2-6]</sup>, konnten aber keine allgemeine präparative Bedeutung erlangen.



### 2. Pyrolyse acyclischer und drei- bis siebengliedriger cyclischer Sulfone

Die Sulfone III, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Alkyl, Aryl, gehören zu den am längsten bekannten organischen Verbindungen<sup>[7]</sup>. Sie zeich-

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