

1.16 g (2.98 mmol) 3 ($X = Cl$) in 20 mL Toluol zugetropft. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, und 0.5 g 4 (Ausbeute 45%) werden bei $80^\circ C/0.01$ mbar aus dem Rückstand sublimiert.

5: 0.96 g (2.7 mmol) 2 werden zusammen mit 0.24 g Na/K-Legierung in Toluol beschaltet. Zu der braunen Suspension werden 0.9 g (2.2 mmol) 1 ($X = Br$), gelöst in 20 mL Toluol, getropft. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels wird der weiße Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 0.6 g (39%). 5 ist bei $135^\circ C/0.01$ mbar sublimierbar.

6: 2.3 g (6.4 mmol) 2 werden in 80 mL Toluol zusammen mit 0.36 g Na/K-Legierung beschaltet. In die Suspension werden 1.22 g (3.1 mmol) 3 ($X = Cl$), gelöst in 20 mL Toluol, getropft, anschließend wird ca. 12 h gerührt. Aufarbeitung analog zu 5; die farblosen Kristalle werden aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 0.3 g (9%).

Eingegangen am 14. Februar 1990 [Z 3796]

CAS-Registry-Nummern:

1 (Cl), 23118-87-8; 1 (Br), 110624-83-4; 2, 127208-72-4; 3, 99128-54-8; 4, 127208-73-5; 4', 127208-77-9; 5, 127208-74-6; 6, 127208-75-7; 6', 127208-76-8; $HC \equiv CH$, 74-86-2.

- [1] H. Sakurai, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 1637–1646; T. Iwahara, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 954–955; R. Gleiter, W. Schäfer, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3046–3050; H. Bock, *Angew. Chem. 101* (1989) 1659–1682; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1627.
 [2] E. Hengge, A. Baumgärtner, *J. Organomet. Chem.* 369 (1989) C39–C42.
 [3] F. K. Mitter, E. Hengge, *J. Organomet. Chem.* 332 (1987) 47–52.
 [4] O. W. Sorensen, R. Freeman, T. Frenkel, T. H. Mareci, R. Schuck, *J. Magn. Reson.* 46 (1982) 180.
 [5] E. Hengge, M. Eibl, F. Schrank, *J. Organomet. Chem.* 369 (1989) C23–C26; unveröffentlicht.
 [6] K. Kamienska-Trela, *J. Organomet. Chem.* 159 (1978) 15–21.
 [7] Bruker-MSL-300-Spektrometer; *Beträge der Kopplungskonstanten J in Hz, Genauigkeit besser als ± 0.3 Hz. Die J(Si, Si)-Werte über eine und zwei Bindungen wurden mit einer modifizierten INEPT-INADEQUATE-Pulsfolge bestimmt, wobei das Entwicklungs-Delay für die Doppelquantenkoärenz auf eine Kopplungskonstante von 60 Hz (1J) bzw. 10 Hz (2J) optimiert wurde. $^1J(Si_2, Si_3)$ und $^1J(Si_3, Si_4)$ konnten wegen der geringen Intensität, resultierend aus dem kleinen Quotienten $\Delta\sigma/J$ nicht erhalten werden (vgl. A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 41 (1980) 507–511). Aus den Satelliten im breitbandentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum und im ^{29}Si -INEPT-Spektrum von 2 wurden $^1J(Si, C \equiv)$ und $^1J(Si, CH_3)$ ermittelt.*
- [8] Kristallstrukturanalyse von 5, $Si_{12}C_{24}H_{64}$, $M = 691.82$. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.061(6)$, $b = 12.272(9)$, $c = 17.867(13)$ Å, $\beta = 89.96(5)^\circ$, $V = 2206.0(2.6)$ Å 3 , $Z = 2$, $\delta_{\text{ber.}} = 1.042$ g cm $^{-3}$, $\mu(Mo_K) = 3.6$ cm $^{-1}$, $T = 93(2)$ K, 10604 unabhängige Reflexe, 3622 mit $I > 4\sigma(I)$, modifiziertes STOE-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $(\sin \theta/\lambda)^{-1}_{\text{max}} = 0.81$ Å $^{-1}$, Mo_K -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å. Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELX-86), $R = 0.0285$ (295 Parameter, 3622 Reflexe, Einheitsgewichte, Si und C anisotrop, H isotrop, $d(CH) = 1.07$ Å, SHELX-76). $|\Delta\sigma_{\text{ber.}}| = 0.33$ Å $^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB3 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Zwitterionen als Zwischenstufen der 1,3-Dipolaren Cycloaddition elektrophiler Azide an 5-Alkylidendihydrotetrazole – der andere nicht-konzertierte Grenzfall **

Von Helmut Quast*, Dieter Regnat, Eva-Maria Peters, Karl Peters und Hans Georg von Schnering

Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

Aus der störungstheoretischen Behandlung 1,3-Dipolarer Cycloadditionen^[1] lassen sich für extreme HOMO-LUMO-

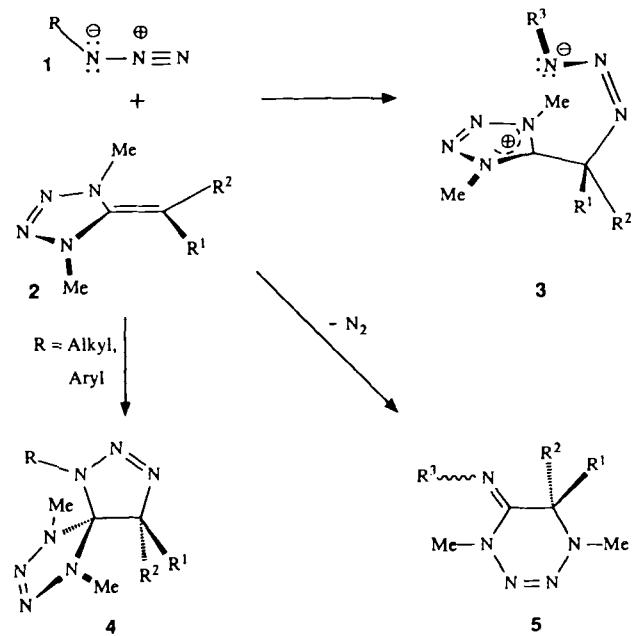
[*] Prof. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. D. Regnat
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

E.-M. Peters, Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
D. R. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

Energiedifferenzen zweier Grenzfälle eines nicht-konzertierten, zweistufigen Verlaufs vorhersagen, in denen als Zwischenstufen Zwitterionen auftreten. Huisgen et al. realisierten den einen nicht-konzertierten Grenzfall durch Umsetzung stark nucleophiler Thiocarbonyl-Ylide mit besonders elektrophilen Alkenen^[2]. Wir berichten hier über erste Beispiele für den anderen nicht-konzertierten Grenzfall, der bei der Cycloaddition stark elektrophiler 1,3-Dipole an besonders nucleophile Alkene zu erwarten ist. Bei einer elektronisch ähnlichen Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf wurde kürzlich ein Zwitterion isoliert und als Zwischenstufe identifiziert^[3].

Durch 1,3-Dipolare Cycloaddition von Alkyl- und Arylaziden RN_3 an 5-Alkylidendihydrotetrazole **2** entstehen Spirocyclen vom Typ **4**^[4]. Mit den stark elektrophilen Aziden **1a–c** dagegen erhält man in Toluol die Zwitterionen **3** oder – neben molekularem Stickstoff – die 5-Iminotetrahydro-1,2,3,4-tetrazine **5**. Diese entstehen aus den nicht direkt beobachtbaren Spirocyclen **4**. Die Ringerweiterung des Tetrazol-Rings zum Tetrahydro-1,2,3,4-tetrazin-Ring ist ein Beispiel für die seltene 1,2-Verschiebung eines Stickstoffatoms^[5].



1a: $R = 2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2$; **1b:** $R = 4-Me-C_6H_4-SO_2$; **1c:** $R = Me-SO_2$

2a: $R^1 = R^2 = Me$; **2b:** $R^1 = H$, $R^2 = tBu$

Die Zwitterionen **3a, d, e** (Tabelle 1) lassen sich aus siedendem 2-Propanol umkristallisieren. Die Struktur des Zwitterions **3e** (Abb. 1) wurde durch Röntgenbeugungsanalyse be-

Tabelle 1. Substituentenschlüssel, Ausbeuten und Schmelzpunkte der Zwitterionen **3** und der 5-Iminotetrahydro-1,2,3,4-tetrazine **5**.

| Verb. | R^1 | R^2 | R^3 | Ausb. [%] | Fp [°C] |
|-----------|-------|-------|------------------------|-----------|---------|
| 3a | Me | Me | $2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2$ | 90 | 125–126 |
| 3b | H | tBu | $2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2$ | 37 | 115 |
| 3c | Me | Me | $4-Me-C_6H_4-SO_2$ | quant. | |
| 5c | Me | Me | $4-Me-C_6H_4-SO_2$ | 73 | 172–173 |
| 3d | H | tBu | $4-Me-C_6H_4-SO_2$ | quant. | 139–140 |
| 5d | H | tBu | $4-Me-C_6H_4-SO_2$ | 68 | 107–108 |
| 3e | H | tBu | $Me-SO_2$ | 52 | 111–112 |
| 5f | Me | Me | $Me-SO_2$ | 86 | 106–107 |

wiesen^[6]. Es zeigt im Kristall einige bemerkenswerte strukturelle Details, die es auch in Lösung im wesentlichen beibehalten dürfte. Die N-N-Abstände der Triazenid-Teilstruktur ähneln denen ungeladener Triazene^[7] und sprechen für eine beträchtliche Lokalisierung der negativen Ladung an N10. Besonders auffallend ist der kurze Abstand von 258.5 pm zwischen den Zentren der entgegengesetzten Ladungen, C5 und N10. Der daraus resultierenden Coulomb-Anziehung wirkt die sterische Abstoßung zwischen der Methylgruppe an N4 und der *tert*-Butylgruppe an C6, die fast orthogonal zur Ebene des Tetrazol-Rings ausgerichtet ist, entgegen und erschwert den Ringschluß zum Cycloaddukt **4e**. Die besondere Stabilität der Zwitterionen der *tert*-Butyl-Reihe (**3b, d, e**) gegenüber der Dimethylverbindung **3c** hat offensichtlich sterische Ursachen.

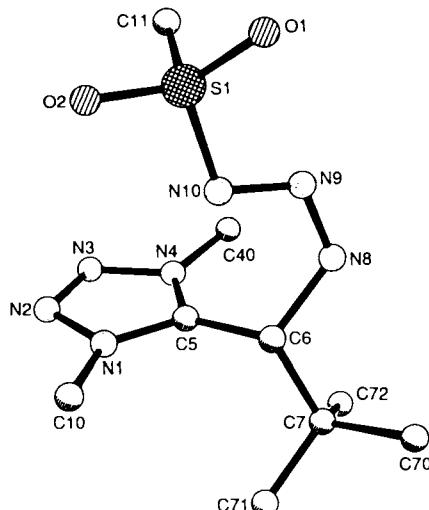


Abb. 1. Struktur des Zwitterions **3e** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$]: N1–N2 135.7(4), N1–C5 132.6(3), N2–N3 127.1(4), N3–N4 136.1(3), N4–C5 132.4(4), C5–C6 151.5(4), C6–C7 154.8(4), C6–N8 149.7(4), N8–N9 127.1(4), N9–N10 134.8(3), N10–S1 162.9(3), S1–O1 143.3(2), S1–O2 142.9(3), S1–C11 177.0(4); C5–C6–C7 115.5(2), C5–C6–N8 109.5(2), C7–C6–N8 110.5(2), C6–N8–N9 115.6(2), N8–N9–N10 116.5(2), N9–N10–S1 111.0(2).

Während das Zwitterion **3c** bereits bei -10 bis 0°C in CDCl_3 quantitativ Tetrazin **5c** und Iminodihydrotetrazol **6** (97:3) liefert, reagiert **3d** in CD_3CN bei 20 – 25°C sehr langsam (38 % Umsatz in 850 h) und vollständig erst in 5 h bei 80°C . Dabei entstehen Tetrazin **5d** und Iminodihydrotetrazol **6** im Verhältnis 4:1. Für den Zerfall der intermediären Cycloaddukte **4c, d** in **6** und **7** kennt man zahlreiche Parallelen^[8]. In Tabelle 2 sind die NMR-spektroskopischen Daten einiger Zwitterionen **3** und Tetrazine **5** zusammengefaßt.

Sind die Zwitterionen **3** Zwischenstufen einer zweistufigen 1,3-Dipolaren Cycloaddition oder nur an einem Sackgassengleichgewicht neben einer konzertierten Cycloaddition beteiligt? Bei der Beantwortung dieser Frage helfen folgende Beobachtungen.

1. Bei -78°C in CD_2Cl_2 entstehen aus **2** und Tosylazid **1b** nur die Zwitterionen **3c, d**. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (200 MHz) konnten bei -60°C weder die Cycloaddukte **4c, d** noch die Tetrazine **5c, d** nachgewiesen werden.

2. Das aus deuteriertem Tosylazid $[\text{D}_7]1\text{b}$ und **2a** bei -30°C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ gebildete deuterierte Zwitterion $[\text{D}_7]3\text{c}$ reagiert bei -10 bis 0°C in CDCl_3 in Gegenwart von 20 Äquivalenten **1b** zu den isotopomeren Tetrazinen $[\text{D}_7]5\text{c}$ und **5d** im Verhältnis $(93 \pm 1):(7 \mp 1)$. Die Rückreaktion des Zwitterions **3c** spielt also nur eine geringe Rolle.

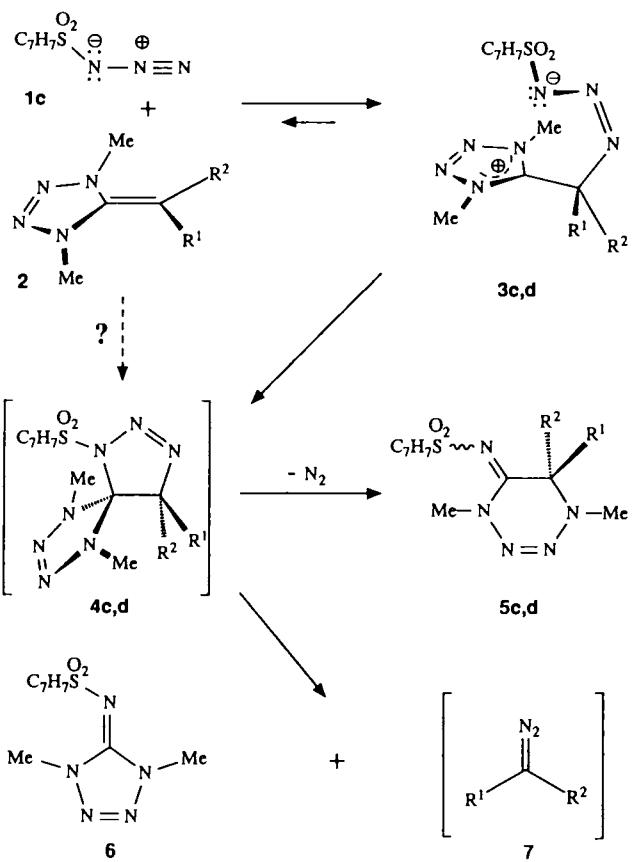


Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ (200 oder 250 MHz) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (50 oder 62.5 MHz) der Zwitterionen **3a, c, d** und Tetrazine **5c, d**.

3a: $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.79$ (2 Me), 4.28 (2 NMe), 8.24 (2 m-H). $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 25.4$ (2 Me), 40.0 (2 NMe), 63.7 (CMe₂), 122.1 (m-C), 130.9, 139.5, 147.6 (*ipso*-, *o*-, *p*-C), 156.2 (C=N)

3c: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , -20°C): $\delta = 1.81$ (2 Me), 2.46 (*p*-Me), 3.89 (2 NMe), 7.35, 7.60 (AA'XX', 4H, *o*-, *m*-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -20°C): $\delta = 20.6$ (*p*-Me), 22.4 (2 Me), 37.9 (2 NMe), 56.1 (CMe₂), 141.1 (*ipso*-C), 125.8 (*o*-C), 128.4 (m-C), 139.0 (*p*-C), 155.5 (C=N)

3d: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.16$ (*tBu*), 2.37 (*p*-Me), 3.60 (NMe), 4.33 (NMe), 4.58 (1H), 7.19, 7.58 (AA'XX', 4H, *o*-, *m*-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 21.4$ (*p*-Me), 27.2 (CMe₃), 37.0 (CMe₃), 37.7 (NMe), 38.8 (NMe), 62.4 (CH_3Bu), 141.6 (*ipso*-C), 127.1 (*o*-C), 129.0 (m-C), 139.9 (*p*-C), 154.0 (C=N)

5c: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35$ (2 Me), 2.39 (*p*-Me), 3.24 (NMe), 3.82 (NMe), 7.25, 7.83 (AA'XX', 4H, *o*-, *m*-H). $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{D}_6$): $\delta = 21.1$ (*p*-Me), 19.2 (2 Me), 37.0 (NMe), 41.5 (NMe), 54.9 (CMe₂), 142.7 (*ipso*-C), 126.7 (*o*-C), 129.3 (m-C), 142.0 (*p*-C), 150.5 (C=N)

5d: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.08$ (*tBu*), 2.41 (*p*-Me), 3.50 (NMe), 3.44 (NMe), 5.29 (1H), 7.83, 7.28 (AA'XX', 4H, *o*-, *m*-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 21.5$ (*p*-Me), 28.1 (CMe₃), 39.9 (CMe₃), 44.3 (NMe), 37.4 (NMe), 60.4 (CH_3Bu), 142.7 (*ipso*-C), 126.4 (*o*-C), 129.3 (m-C), 140.5 (*p*-C) 145.5 (C=N)

3. Das deuterierte Zwitterion $[\text{D}_7]3\text{d}$ ergibt in 3 h bei 80°C in CD_3CN in Gegenwart von 20 Äquivalenten **1b** zu 20 % die Iminodihydrotetrazole $[\text{D}_7]6$, **6** und zu 80 % die Tetrazine $[\text{D}_7]5\text{d}$, **5d** mit einem Isotopomeren-Verhältnis von $(65 \pm 3):(35 \mp 3)$. Unter den gleichen Bedingungen lieferte **3d** in Gegenwart von 20 Äquivalenten $[\text{D}_7]1\text{b}$ ca. 35 % nicht deuteriertes Tosylazid **1b** sowie 20 % Iminodihydrotetrazole **6**, $[\text{D}_7]6$ und 80 % Tetrazine **5d**, $[\text{D}_7]5\text{d}$ im Verhältnis $(65 \pm 3):(35 \mp 3)$. Das Zwitterion **3d** zerfällt also bei 80°C teilweise in seine Komponenten **1b** und **2b**.

Da aus Tosylazid **1b** und den Alkylidendihydrotetrazolen **2** viel schneller die Zwitterionen **3c, d** als die Tetrazine **5c, d** entstehen und die Zwitterionen **3c, d** schneller zu den intermediären Cycloaddukten **4c, d** cyclisieren als in ihre Komponenten zerfallen, sind die Zwitterionen **3c, d** Zwischenstufen

einer zweistufigen 1,3-Dipolaren Cycloaddition. Bei tiefer Temperatur kann eine konzertierte Cycloaddition von **1b** und **2** nicht nachgewiesen werden. Es erscheint unwahrscheinlich, daß sie im Falle von **1b** und **2b** bei 80 °C eine Rolle zu spielen beginnt, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der zweistufigen Cycloaddition, die Cyclisierung des Zwitterions **3d**, eine kleinere negative Aktivierungsentropie aufweisen dürfte als die hypothetische konzertierte Cycloaddition^[9].

Der erste Schritt der hier beschriebenen zweistufigen 1,3-Dipolaren Cycloaddition wird durch den HOMO(Dipolarophil)-LUMO(1,3-Dipol)-Abstand, der zweite durch die elektronische Stabilisierung des Zwitterions und durch sterische Effekte bei seiner Cyclisierung beeinflußt. Im Falle der 1,3-Dipolaren Cycloaddition von Phenylazid an *N*-(1-Cyclohexenyl)pyrrolidin, die als konzertiert betrachtet wird, beträgt der HOMO(Dipolarophil)-LUMO(1,3-Dipol)-Abstand ca. 7.3 eV^[9]. Das HOMO von Isopropylendihydrotetrazol **2a** liegt bei -6.95 eV^[10] und die LUMOs der Sulfonylazide **1b** und **1c** liegen nach MNDO-Rechnungen bei -0.14 bzw. -0.19 eV^[11]. Bei einem Abstand zwischen HOMO(Dipolarophil) und LUMO(1,3-Dipol) von 6.8 eV kann also eine 1,3-Dipolare Cycloaddition in zwei Schritten verlaufen. Ähnlich wie die 5-Alkylidendihydrotetrazole **2** verhalten sich 2-Alkylidendihydroimidazole und 2-Alkylidene-tetrahydroimidazole gegenüber elektrophilen Azi- den. Es bleibt zu prüfen, ob das auch für andere elektrophile 1,3-Dipole gilt.

Eingegangen am 13. Dezember 1989 [Z 3683]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

1a, 1600-31-3; **1b**, 941-55-9; [D₂]**1b**, 126822-18-2; **1c**, 624-90-8; **2a**, 54986-15-1; **2b**, 54986-16-2; **3a**, 126822-10-4; **3b**, 126822-11-5; **3c**, 126822-12-6; [D₂]**3c**, 126822-19-3; **3d**, 126822-14-8; [D₂]**3d**, 126822-21-7; **3e**, 126822-16-0; **5c**, 126822-13-7; [D₂]**5c**, 126822-20-6; **5d**, 126822-15-9; [D₂]**5d**, 126822-23-9; **5f**, 126822-17-1; **6**, 6456-14-0; [D₂]**6**, 126822-22-8.

- [1] R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* 40 (1974) 569–593.
- [2] R. Huisgen, G. Mloston, E. Langhals, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6401–6402; *J. Org. Chem.* 51 (1986) 4085–4087; R. Huisgen, E. Langhals, H. Nöth, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 5475–5478; G. Mloston, E. Langhals, R. Huisgen, *ibid.* 30 (1989) 5373–5376; R. Huisgen in D. P. Curran (Hrsg.): *Advances in Cycloaddition*, Vol. 1, JAI Press, London 1988, S. 1–31.
- [3] K.-P. Hartmann, M. Heuschmann, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1288–1290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1267–1268.
- [4] H. Quast, L. Bieber, G. Meichsner, D. Regnat, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1285–1290.
- [5] R. Ohme, H. Preuschhof, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 721 (1969) 25–33; A. Heesing, G. Imsieke, G. Maleck, R. Peppmöller, H. Schulze, *Chem. Ber.* 103 (1970) 539–552; A. S. Bailey, R. Scattergood, W. A. Warr, *J. Chem. Soc. C* 1971, 3769–3778; M. Regitz, G. Weise, B. Lenz, U. Förster, K. Urgast, G. Maas, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 94 (1985) 499–520; *Chem. Abstr.* 105 (1986) 24225q.
- [6] Kristalle von **3e** (0.6 × 0.85 × 0.4 mm, aus 2-Propanol) sind orthorhomatisch, Raumgruppe *Fdd2*, $a = 2179(1)$, $b = 2881(5)$, $c = 953.5(7)$ pm, $V = 5987(7) \times 10^6$ pm³, $Z = 16$, $\rho_{\text{wcr.}} = 1.284$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 2.2$ cm⁻¹. Diffraktometer Nicolet R3m/V. Von 1934 gemessenen Reflexen ($1.75 < \theta < 27.5^\circ$) waren 1836 unabhängig. Die 1749 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ wurden für die Verfeinerung mit dem Programmsystem SHELLXTL PLUS verwendet. $R = 0.037$, $R_w = 0.036$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54282, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] A. J. Randall, C. H. Schwalbe, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 251–253.
- [8] M. Regitz, G. Maas: *Diazo Compounds*, Academic Press, New York 1986, S. 386–389.
- [9] R. Huisgen in A. Padwa (Hrsg.): *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry* Vol. 1, Wiley, New York 1984, S. 1–176.
- [10] P. Rademacher, (Universität Essen), persönliche Mitteilung.
- [11] E. Huda, *Dissertation*, Universität Düsseldorf 1989. Wir danken Herrn Professor Dr. H.-D. Martin für diese Daten.

Stickstofftriiodid **

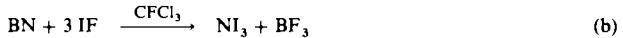
Von Inis Tornieporth-Oetting und Thomas Klapötke*

Als binäre Stickstofftrihalogenide^[1] sind bislang neben dem stabilen NF_3 , das explosive NCl_3 und das erst 1975 isolierte NBr_3 ^[2] beschrieben worden. Stickstofftriiodid NI_3 ^[3], die am längsten bekannte Stickstoff-Halogen-Verbindung^[4], galt bisher nur als Donor-Acceptor-Komplex mit einem oder drei Molekülen koordinierten Ammoniaks für präparativ zugänglich^[4]; das röntgenstrukturanalytisch charakterisierte $[\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3]_n$ besteht im Kristall aus Ketten, in denen N annähernd tetraedrisch von I umgeben ist^[5]. Kürzlich haben wir über die Bildung von $[\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3]_n$ aus $\text{I}_3^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$ und NH_3 berichtet^[6]. Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese adduktfreien Stickstofftriiodids als letztes noch fehlendes Glied in der Reihe der Stickstofftrihalogenide.

Die Synthese von freiem NI_3 kann nur in Abwesenheit von Ammoniak durchgeführt werden, da $[\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3]_n$ nicht unter NH_3 -Abspaltung in NI_3 überführt werden kann^[4] und nach thermochemischen Betrachtungen das Addukt $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ ca. 30 kJ mol⁻¹ stabiler als NH_3 und NI_3 sein sollte^[7]. Da Bornitrid mit Fluorwasserstoff glatt zu Ammoniumtetrafluoroborat reagiert [Gl. (a)]^[8], interessierte uns das Verhalten von Bornitrid gegenüber Iodmonofluorid.



Bornitrid reagiert mit IF in CFCl_3 gemäß Gleichung (b) zu NI_3 , einem schwarzroten, leicht flüchtigen und bei Raumtemperatur sehr instabilen Feststoff (Explosionsgefahr^[9]), der sich gut mit tiefroter Farbe in CFCl_3 löst^[10].



NI_3 zersetzt sich in Lösung bei 0 °C rasch, bei -60 °C in mehreren Stunden. Dies erklärt die relativ geringe Ausbeute von 30% (siehe Arbeitsvorschrift). In Substanz ist NI_3 bei -196 °C stabil, zersetzt sich langsam bei -78 °C und spontan bei 0 °C. Für die Entstehung der endothermen Spezies NI_3 ^[7] kann sicher die große Bildungstendenz von BF_3 als treibende Kraft angesehen werden^[11]. NI_3 kann nach Abziehen des Lösungsmittels bei -50 °C direkt in ein auf -196 °C gekühltes Glasröhrchen sublimiert werden. Dabei tritt zu einem geringen Teil Zersetzung ein (Iod-Rückstand). Die Charakterisierung von NI_3 erfolgte durch Raman-Spektroskopie.

Die vier intensivsten Linien im Tieftemperatur-Raman-Spektrum von NI_3 (Abb. 1) können der NI_3 -Spezies mit C_{3v} -Symmetrie zugeordnet werden^[12]. In Tabelle 1 sind die Raman-Daten von NI_3 denen des Cl-Analogons NCl_3 und denen von PI_3 gegenübergestellt. Nach dem Gang der Intensitäten und der Lage der Frequenzen können die vier Bänder den Raman-aktiven Grundschwingungen v_1 bis v_4 eindeutig zugeordnet werden. Zum Vergleich zeigt Abbildung 1 auch das Raman-Spektrum von festem PI_3 . $[\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3]_n$ weist im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu} = 176$ cm⁻¹ eine schwache und bei $\tilde{\nu} = 488$ cm⁻¹ eine starke Bande auf, die symmetrischen N-I-Streckschwingungen zugeordnet werden können^[13]. Auf-

[*] Dr. T. Klapötke, Dipl.-Chem. I. Tornieporth-Oetting
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ (Kollegiat: I. T.-O.) gefördert.