

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 °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 beschallt. 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 °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 beschallt. 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≡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. Baumeister, *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. Frenkiel, 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 $J(\text{Si}, \text{Si})$ -Werte über eine und zwei Bindungen wurden mit einer modifizierten INEPT-INADEQUATE-Pulsfolge bestimmt, wobei das Entwicklungs-Delay für die Doppelquantenkohärenz auf eine Kopplungskonstante von 60 Hz (1J) bzw. 10 Hz (2J) optimiert wurde. $^1J(\text{Si}2, \text{Si}3)$ und $^1J(\text{Si}3, \text{Si}4)$ 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 breitbandkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum und im ^{29}Si -INEPT-Spektrum von **2** wurden $^1J(\text{Si}, \text{C}\equiv)$ und $^1J(\text{Si}, \text{CH}_3)$ ermittelt.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **5**, $\text{Si}_{12}\text{C}_{24}\text{H}_{66}$, $M = 691.82$. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.061(6)$, $b = 12.272(9)$, $c = 17.867(13)$ Å, $\beta = 89.96(5)^\circ$, $V = 2206.0(2.6)$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{calc}} = 1.042$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.6$ cm⁻¹, $T = 93(2)$ K, 10604 unabhängige Reflexe, 3622 mit $I > 4\sigma(I)$, modifiziertes STOE-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.81$ Å⁻¹, $\text{MoK}\alpha$ -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, $d(\text{CH}) = 1.07$ Å, SHELX-76). $|\Delta\rho_{\text{min}}| = 0.33$ Å⁻³. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 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

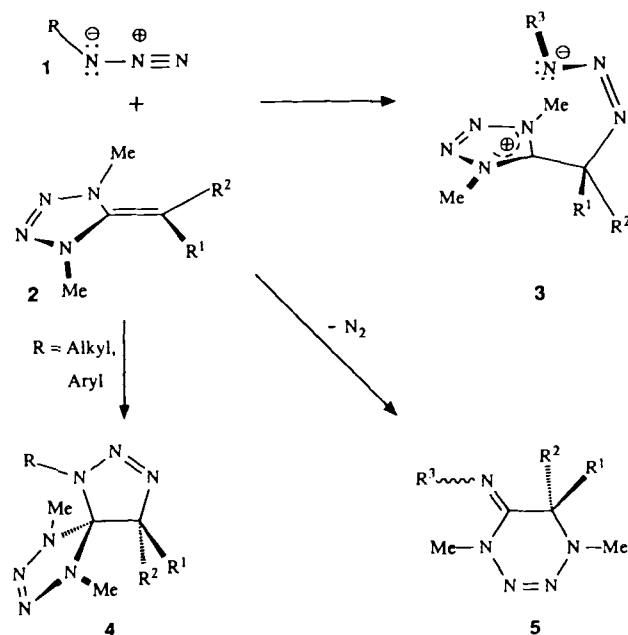
Aus der störungstheoretischen Behandlung 1,3-Dipolarer Cycloadditionen^[1] lassen sich für extreme HOMO-LUMO-

[*] 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 zwei 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-(NO₂)₃-C₆H₂; **1b**: R = 4-Me-C₆H₄-SO₂; **1c**: R = Me-SO₂

2a: R¹ = R² = Me; **2b**: R¹ = H, R² = *t*Bu

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) ₃ -C ₆ H ₂	90	125–126
3b	H	<i>t</i> Bu	2,4,6-(NO ₂) ₃ -C ₆ H ₂	37	115
3c	Me	Me	4-Me-C ₆ H ₄ -SO ₂	quant.	
5c	Me	Me	4-Me-C ₆ H ₄ -SO ₂	73	172–173
3d	H	<i>t</i> Bu	4-Me-C ₆ H ₄ -SO ₂	quant.	139–140
5d	H	<i>t</i> Bu	4-Me-C ₆ H ₄ -SO ₂	68	107–108
3e	H	<i>t</i> Bu	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.

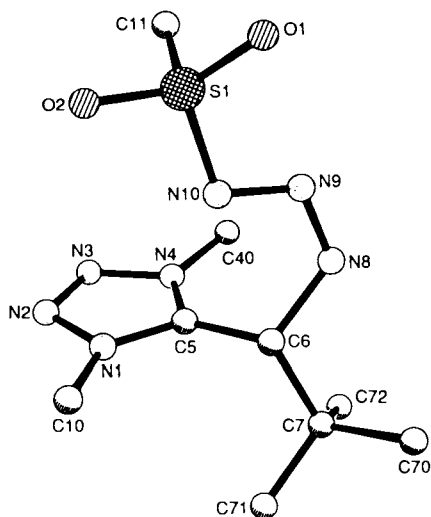


Abb. 1. Struktur des Zwitterions 3e im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: N1–N2 135.7(4), N1–C5 132.6(3), N2–N3 127.1(4), N3–N4 136.1(3), N4–C5 132.4(4), C5–C6 151.5(4), C6–C7 154.8(4), C6–N8 149.7(4), N8–N9 127.1(4), N9–N10 134.8(3), N10–S1 162.9(3), S1–O1 143.3(2), S1–O2 142.9(3), 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 CDCl₃ quantitativ Tetrazin 5c und Iminodihydrotetrazol 6 (97:3) liefert, reagiert 3d in CD₃CN 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 Sackgassen-Gleichgewicht neben einer konzertierten Cycloaddition beteiligt? Bei der Beantwortung dieser Frage helfen folgende Beobachtungen.

1. Bei –78 °C in CD₂Cl₂ entstehen aus 2 und Tosylazid 1b nur die Zwitterionen 3c, d. ¹H-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 [D₇]1b und 2a bei –30 °C in [D₈]Toluol gebildete deuterierte Zwitterion [D₇]3c reagiert bei –10 bis 0 °C in CDCl₃ in Gegenwart von 20 Äquivalenten 1b zu den isotopomeren Tetrazinen [D₇]5c und 5c im Verhältnis (93 ± 1):(7 ± 1). Die Rückreaktion des Zwitterions 3c spielt also nur eine geringe Rolle.

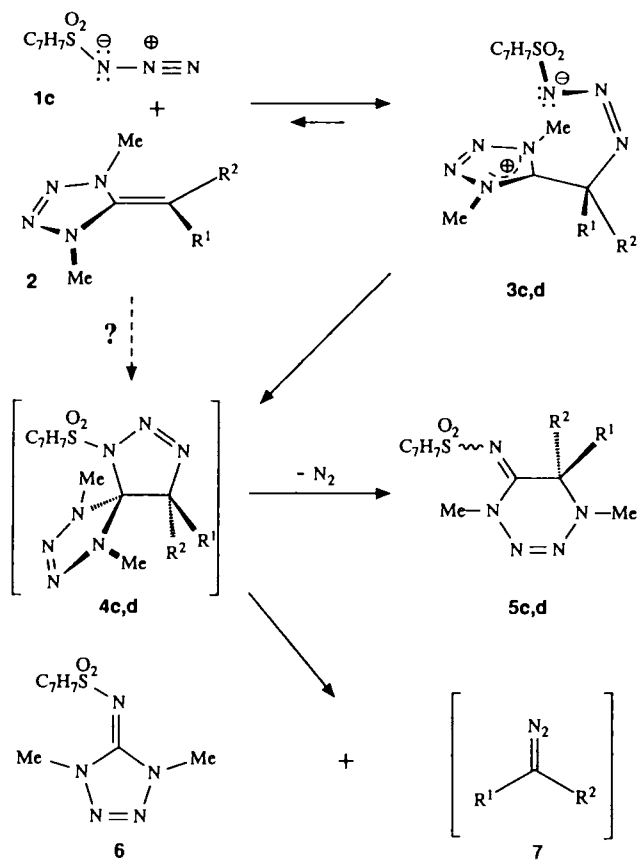


Tabelle 2. ¹H-NMR (200 oder 250 MHz) und ¹³C-NMR-Daten (50 oder 62.5 MHz) der Zwitterionen 3a, c, d und Tetrazine 5c, d.

3a: ¹ H-NMR (CD ₃ CN): δ = 1.79 (2 Me), 4.28 (2 NMe), 8.24 (2 m-H). ¹³ C-NMR ([D ₆]DMSO): δ = 25.4 (2 Me), 40.0 (2 NMe), 63.7 (CMe ₂), 122.1 (m-C), 130.9, 139.5, 147.6 (<i>ipso</i> -, <i>o</i> -, <i>p</i> -C), 156.2 (C=N)
3c: ¹ H-NMR (CDCl ₃ , –20 °C): δ = 1.81 (2 Me), 2.46 (<i>p</i> -Me), 3.89 (2 NMe), 7.35, 7.60 (AA'XX', 4H, <i>o</i> -, <i>m</i> -H). ¹³ C-NMR (CDCl ₃ , –20 °C): δ = 20.6 (<i>p</i> -Me), 22.4 (2 Me), 37.9 (2 NMe), 56.1 (CMe ₂), 141.1 (<i>ipso</i> -C), 125.8 (<i>o</i> -C), 128.4 (<i>m</i> -C), 139.0 (<i>p</i> -C), 155.5 (C=N)
3d: ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 1.16 (<i>t</i> Bu), 2.37 (<i>p</i> -Me), 3.60 (NMe), 4.33 (NMe), 4.58 (1H), 7.19, 7.58 (AA'XX', 4H, <i>o</i> -, <i>m</i> -H). ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 21.4 (<i>p</i> -Me), 27.2 (CMe ₃), 37.0 (CMe ₃), 37.7 (NMe), 38.8 (NMe), 62.4 (CH <i>t</i> Bu), 141.6 (<i>ipso</i> -C), 127.1 (<i>o</i> -C), 129.0 (<i>m</i> -C), 139.9 (<i>p</i> -C), 154.0 (C=N)
5c: ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 1.35 (2 Me), 2.39 (<i>p</i> -Me), 3.24 (NMe), 3.82 (NMe), 7.25, 7.83 (AA'XX', 4H, <i>o</i> -, <i>m</i> -H). ¹³ C-NMR (C ₆ D ₆): δ = 21.1 (<i>p</i> -Me), 19.2 (2 Me), 37.0 (NMe), 41.5 (NMe), 54.9 (CMe ₂), 142.7 (<i>ipso</i> -C), 126.7 (<i>o</i> -C), 129.3 (<i>m</i> -C), 142.0 (<i>p</i> -C), 150.5 (C=N)
5d: ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ = 1.08 (<i>t</i> Bu), 2.41 (<i>p</i> -Me), 3.50 (NMe), 3.44 (NMe), 5.29 (1H), 7.83, 7.28 (AA'XX', 4H, <i>o</i> -, <i>m</i> -H). ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 21.5 (<i>p</i> -Me), 28.1 (CMe ₃), 39.9 (CMe ₃), 44.3 (NMe), 37.4 (NMe), 60.4 (CH <i>t</i> Bu), 142.7 (<i>ipso</i> -C), 126.4 (<i>o</i> -C), 129.3 (<i>m</i> -C), 140.5 (<i>p</i> -C), 145.5 (C=N)

3. Das deuterierte Zwitterion [D₇]3d ergibt in 3 h bei 80 °C in CD₃CN in Gegenwart von 20 Äquivalenten 1b zu 20 % die Iminodihydrotetrazole [D₇]6, 6 und zu 80 % die Tetrazine [D₇]5d, 5d mit einem Isotopomeren-Verhältnis von (65 ± 3):(35 ± 3). Unter den gleichen Bedingungen lieferte 3d in Gegenwart von 20 Äquivalenten [D₇]1b ca. 35 % nicht deuteriertes Tosylazid 1b sowie 20 % Iminodihydrotetrazole 6, [D₇]6 und 80 % Tetrazine 5d, [D₇]5d im Verhältnis (65 ± 3):(35 ± 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 konzertierte betrachtet wird, beträgt der HOMO(Dipolarophil)-LUMO(1,3-Dipol)-Abstand ca. 7.3 eV^[9]. Das HOMO von Isopropylidendihydrotetrazol **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-Alkylidendihydrobenzimidazole und 2-Alkylidentetrahydroimidazole gegenüber elektrophilen Aziden. 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; [**D**]**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; [**D**]**3c**, 126822-19-3; **3d**, 126822-14-8; [**D**]**3d**, 126822-21-7; **3e**, 126822-16-0; **5c**, 126822-13-7; [**D**]**5c**, 126822-20-6; **5d**, 126822-15-9; [**D**]**5d**, 126822-23-9; **5f**, 126822-17-1; **6**, 6456-14-0; [**D**]**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. Imsiecke, G. Maleck, R. Peppmüller, 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 orthorhombisch, Raumgruppe *Fdd2*, *a* = 2179(1), *b* = 2881(5), *c* = 953.5(7) pm, *V* = 5987(7) × 10⁶ pm³, *Z* = 16, *ρ*_{calc.} = 1.284 g cm⁻³, *μ*(MoK_α) = 2.2 cm⁻¹. Diffraktometer Nicolet R3m/V. Von 1934 gemessenen Reflexen (1.75 < *θ* < 27.5°) waren 1836 unabhängig. Die 1749 Reflexe mit *F* > 3σ(*F*) wurden für die Verfeinerung mit dem Programmsystem SHELXTL 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 **

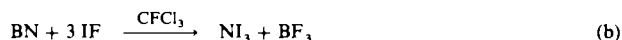
Von Inis Tornieporth-Oetting und Thomas Klapötke *

Als binäre Stickstofftrihalogenide^[1] sind bislang neben dem stabilen NF₃ das explosive NCl₃ und das erst 1975 isolierte NBr₃^[2] beschrieben worden. Stickstofftriiodid NI₃^[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 [NI₃ · NH₃]_n besteht im Kristall aus Ketten, in denen N annähernd tetraedrisch von I umgeben ist^[5]. Kürzlich haben wir über die Bildung von [NI₃ · NH₃]_n aus I₃⁺AsF₆⁻ und NH₃ 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 NI₃ kann nur in Abwesenheit von Ammoniak durchgeführt werden, da [NI₃ · NH₃]_n nicht unter NH₃-Abspaltung in NI₃ überführt werden kann^[4] und nach thermochemischen Betrachtungen das Addukt NI₃ · NH₃ ca. 30 kJ mol⁻¹ stabiler als NH₃ und NI₃ 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 CFCl₃ gemäß Gleichung (b) zu NI₃, einem schwarzroten, leicht flüchtigen und bei Raumtemperatur sehr instabilen Feststoff (Explosionsgefahr^[9]), der sich gut mit tieferer Farbe in CFCl₃ löst^[10].



NI₃ 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 NI₃ bei -196 °C stabil, zersetzt sich langsam bei -78 °C und spontan bei 0 °C. Für die Entstehung der endothermen Spezies NI₃^[7] kann sicher die große Bildungstendenz von BF₃ als treibende Kraft angesehen werden^[11]. NI₃ 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 NI₃ erfolgte durch Raman-Spektroskopie.

Die vier intensivsten Linien im Tieftemperatur-Raman-Spektrum von NI₃ (Abb. 1) können der NI₃-Spezies mit C_{3v}-Symmetrie zugeordnet werden^[12]. In Tabelle 1 sind die Raman-Daten von NI₃ denen des Cl-Analogons NCl₃ und denen von PI₃ gegenübergestellt. Nach dem Gang der Intensitäten und der Lage der Frequenzen können die vier Banden den Raman-aktiven Grundschrwingungen ν₁ bis ν₄ eindeutig zugeordnet werden. Zum Vergleich zeigt Abbildung 1 auch das Raman-Spektrum von festem PI₃. [NI₃ · NH₃]_n weist im IR-Spektrum bei *ν* = 176 cm⁻¹ eine schwache und bei *ν* = 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.