

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, $\mu(\text{Mo}_\text{K\alpha}) = 2.2$ 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 **

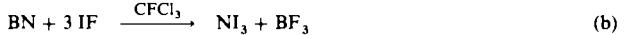
Von Inis Tornieporth-Oetting und Thomas Klapötke*

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.

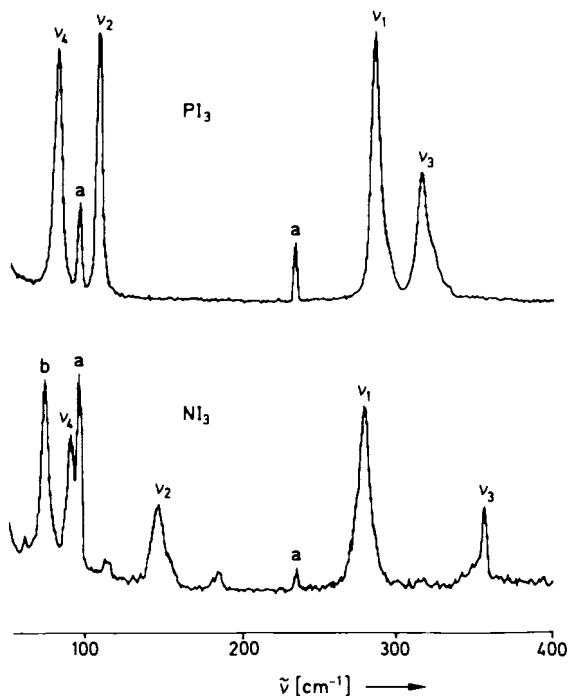


Abb. 1. Raman-Spektren von NI_3 [12] und PI_3 (siehe Tabelle 1). v_1-v_4 : NI_3 ; a: Laser-Linien; b: Gitterschwingungen.

grund der polymeren Struktur ist die Zuordnung und der Vergleich mit dem Raman-Spektrum von NI_3 jedoch problematisch. Die Lage der für Iodazid beobachteten N-I-Valenzschwingung stimmt mit 338 cm^{-1} [14] dagegen gut mit der Lage der für NI_3 beobachteten N-I-Streckschwingung überein [12] (vgl. ClN_3 ; $\tilde{v}_{\text{N}-\text{Cl}} = 719 \text{ cm}^{-1}$ [14]).

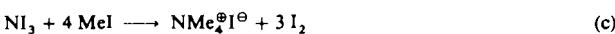
Tabelle 1. Wellenzahlen [cm^{-1}] und relative Intensitäten (in Klammern) der Raman-aktiven Grundschwingungen v_1-v_4 der Stickstofftrihalogenide NCl_3 und NI_3 und von PI_3 .

	v_1	v_2	v_3	v_4
NCl_3 [a]	535 (s)	347 (s)	637 (w)	254 (m)
NI_3 [b]	279 (10)	146 (5)	354 (3)	90 (5)
PI_3 [c]	285 (10)	107 (6)	315 (5)	81 (7)

[a] Lösung in CCl_4 , Raumtemperatur [15]. [b] Feststoff, -100°C . [c] Feststoff, Raumtemperatur.

Wird NI_3 in die unbeheizte Ionenquelle eines Massenspektrometers verdampft (EI, 70 eV, 30°C), so zersetzt es sich vollständig: das Spektrum zeigt lediglich die Peaks von I^\oplus (100%) und I_2^\oplus (20%).

Frisch sublimiertes, tiefrotes NI_3 reagiert bei -45°C mit wasserfreiem NH_3 spontan unter Farbänderung nach grün und Bildung von $[\text{NI}_3 \cdot 3 \text{NH}_3]_n$ [16]. Mit Methyliodid reagiert NI_3 in Substanz bereits unterhalb von -30°C gemäß Gleichung (c) unter Iod-Abscheidung zu Tetramethylammoniumiodid [17].



Obwohl NI_3 nur bei tiefer Temperatur existiert, ist die Verbindung beständiger, als nach der Abnahme der Stabilität in der Reihe NF_3 , NCl_3 , NBr_3 [14] zu erwarten war. Dieser Effekt ist zum Teil sicherlich in den ähnlichen Bindungsenergien der N-I- und der N-Cl-Bindung ($E(\text{N-Cl}) = 190 \text{ kJ mol}^{-1}$ [18], $E(\text{N-I}) = 169 \text{ kJ mol}^{-1}$ [17]) begründet, wobei I

deutlich elektropositiver ist als Cl und Br (Elektronegativität nach Allred-Rochow: Cl 2.83, Br 2.74, I 2.21).

Anmerkung bei der Korrektur (7. Mai 1990): Inzwischen gelang auch die Aufnahme eines ^{15}N -NMR-Spektrums von NI_3 (98 % ^{15}N) in CFCl_3 [20]. Das Auftreten nur eines Singulets ($\delta = +183$ rel. zu MeNO_2 ; 50.653 MHz (^{15}N), -30°C) im erwarteten Bereich zeigt das Vorliegen nur einer Spezies in Lösung an. Über die genauen Meßbedingungen und eine Synthese für $^{15}\text{NI}_3$ werden wir in Kürze berichten.

Arbeitsvorschrift

NI_3 : In eine 50-mL-Quarzglasampulle mit Edelstahlventil (alle Apparaturen mit F_2 passiviert) werden auf eine Mischung aus 1.00 g (3.94 mmol) Iod und 0.065 g (2.63 mmol) Bornitrid (Aldrich) 20 mL CFCl_3 (getrocknet über P_4O_{10}) kondensiert. Anschließend werden bei -196°C 0.157 g (4.14 mmol, 5 % Überschuss) Fluor (Union Carbide; HF-Absorption an NaF) einkondensiert; die Reaktionsmischung wird unter Schütteln innerhalb von 2 h auf -30°C erwärmt. Nach weiteren 8 h bei -30°C wird die Mischung 5 min bei -18°C im Ultraschallbad beschallt (Explosionsgefahr [9]). Anschließend wird langsam auf -10°C erwärmt, CFCl_3 bei -50°C abgepumpt und NI_3 aus dem schwarzen Rückstand durch Sublimation (-20°C , Vorlage -196°C) als tiefroter Feststoff isoliert (Ausbeute ca. 0.3 g, 30%). Zersetzung bereits unterhalb von 0°C zu Iod und Stickstoff (Nachweis durch Gasentladung). 0.08 g NI_3 setzen 0.075 g I_2 frei, was einem Iod-Anteil von 94 % entspricht (ber. 96 %).

Eingegangen am 17. Januar 1990 [Z 3742]

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford 1984; *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim 1988.
- [2] J. Jander, J. Knackmuss, K.-U. Thiedemann, *Z. Naturforsch. B* 30 (1975) 464.
- [3] Die Namen Stickstofftriodid, -bromid und -chlorid sind in Einklang mit der IUPAC-Nomenklatur, obwohl die tatsächliche Polarisierung eher durch Trihalogennitrid wiedergegeben würde.
- [4] J. Jander, U. Engelhardt in C. B. Colburn (Hrsg.): *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry*, Vol. 2: *Nitrogen Compounds of Chlorine, Bromine, and Iodine*, Elsevier, Amsterdam 1973, S. 184.
- [5] a) H. Hartl, H. Bärnighausen, J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 375 (1968) 225; b) J. Jander, L. Bayersdorfer, K. Höhne, *ibid.* 357 (1968) 215.
- [6] I. Torniport-Oetting, T. Klapötke, J. Passmore, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [7] R. H. Davies, A. Finch, P. N. Gates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1461.
- [8] O. Glemser, H. Haeseler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 279 (1955) 141.
- [9] Achtung: Reines NI_3 ist zwar bei tiefer Temperatur in CFCl_3 stabil, die Synthese und Isolierung ist jedoch besonders problematisch. Teilweise springt die Reaktion von BN mit IF nicht gleich an. Uns explodierte eine Probe bei -18°C unter einer 10 cm dicken Eisschicht, wobei umherliegende Teile des Reaktionskörbchens unter anderem den Vollvisiergesichtsschutz des Experimentators erheblich beschädigten.
- [10] Bei der Reaktion von BN mit vier Äquivalenten IF analog zu Gleichung (a) wurde ebenfalls NI_3 gebildet. Nebenprodukte: I_3BF_4 und ein bislang nicht eindeutig identifizierter gelber Feststoff, eventuell $\text{IF}_2^\oplus \text{BF}_4^\ominus$: $2 \text{BN} + 8 \text{IF} \rightarrow 2 \text{NI}_3 + 2 \text{BF}_3 + 2 \text{IF}^\oplus + 2 \text{NI}_1 + \text{BF}_3 + \text{I}_2 \text{F}^\oplus \text{BF}_4^\ominus$; $2 \text{I}_2 \text{F}^\oplus \text{BF}_4^\ominus \rightarrow \text{I}_3^\oplus \text{BF}_4^\ominus + \text{IF}_2^\oplus \text{BF}_4^\ominus$. Hinweise auf die Existenz von $\text{NI}_1^\oplus \text{BF}_4^\ominus$ konnten bisher nicht gefunden werden.
- [11] Schätzt man die Reaktionswärme für Gleichung (b) grob unter Vernachlässigung der korrekten Aggregatzustände ab, so ergibt sich $\Delta H_{298}^\ominus(\text{c}) = -312 \text{ kJ mol}^{-1}$ (ΔH_f^\ominus : BN(Lsg.) -254 [19], IF(g) -95 [18], $\text{BF}_3(\text{g}) -1137$ [18], $\text{NI}_3(\text{g}) + 287 \text{ kJ mol}^{-1}$ [7]).
- [12] Anregungswellenlänge: 647.09 nm , Laserenergie: 15 mW , $T: -100^\circ\text{C}$. \tilde{v} [cm^{-1}] = 72(m), 91(m), 113(vw), 146(m), 179(vw), 279(s), 354(w).
- [13] a) K. Knuth, J. Jander, U. Engelhardt, *Z. Naturforsch. B* 24 (1969) 1473; b) *Z. Anorg. Allg. Chem.* 392 (1972) 279; c) J. Jander, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 19 (1976) 1.
- [14] K. Dehnicke, *Angew. Chem.* 88 (1976) 612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 240.
- [15] P. J. Hendra, J. R. Mackenzie, *Chem. Commun.* 1968, 760.
- [16] In Abhängigkeit von der Temperatur liegen entweder braunes $[\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3]_n$ (Raumtemperatur, überschüssiges NH_3 in der Gasphase), grünes $[\text{NI}_3 \cdot 3 \text{NH}_3]_n$ ($-33 > T > -75^\circ\text{C}$) oder rotes $[\text{NI}_3 \cdot 5 \text{NH}_3]_n$ ($T < -75^\circ\text{C}$) vor [4], jedoch kann NI_3 nicht durch Abpumpen des NH_3 zurückgewonnen werden.
- [17] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{Me}_4\text{N}^\oplus \text{I}^\ominus) = 3.02$; vgl. 3 $\delta(\text{MeI}) = 2.17$.
- [18] D. A. Johnson: *Some Thermochemical Aspects of Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge 1982.
- [19] I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, Part I, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989.
- [20] Wir danken der BASF AG für die Aufnahme des ^{15}N -NMR-Spektrums.