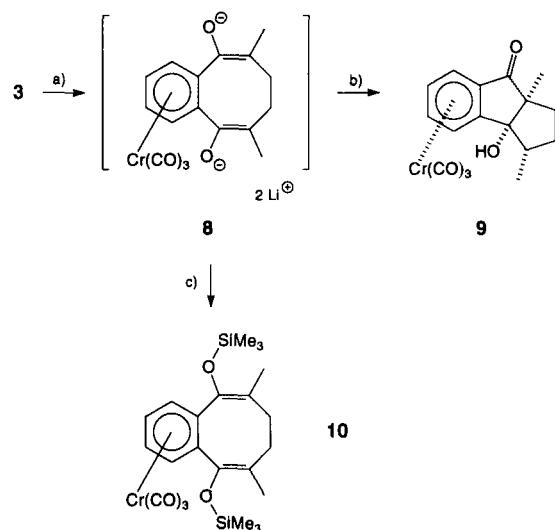


methylsubstituiertes Derivat zu erhalten. Nach Hydrolyse des Enolates **8** bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wurde jedoch als Ergebnis einer intramolekularen Aldol-Addition der tricyclische Komplex **9** diastereomerenrein zusammen mit zwei Nebenprodukten<sup>[1,2]</sup> (1:1) in 48% Ausbeute erhalten. Nach NMR-spektroskopischer Charakterisierung wurde die relative Konfiguration durch eine Kristallstrukturanalyse bestimmt<sup>[1,3]</sup>. Danach erfolgt nach Protonierung einer Enolat-Gruppierung der intramolekulare nucleophile Angriff auf die gebildete Carbonylgruppe bevorzugt von der dem Metallatom abgewandten Seite des bicyclischen Liganden her.



Schema 3. a) 7 Äquiv. 2-Propenyllithium,  $-78^{\circ}\text{C}$ ; b)  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $-78^{\circ}\text{C}$ , 48%; c) Trimethylsilyltrifluoromethansulfonat,  $-40^{\circ}\text{C}$ , 70%.

Um zu zeigen, daß **9** tatsächlich über das Dienolat **8** als Primärprodukt der doppelt anionischen Oxy-Cope-Umlagerung entsteht, wurde **8** mit Trimethylsilyltrifluormethansulfonat abgefangen. Der dabei erhaltene Bis(trimethylsilylenolet) **10** (70%) dürfte sich zur Einführung weiterer Substituenten in die  $\alpha$ -Positionen eignen<sup>[14]</sup>.

Wir haben gezeigt, daß durch die Koordination von 1,2-Dioxocyclobutenzol an eine Tricarbonylchrom(0)-Einheit doppelt anionische Oxy-Cope-Umlagerungen unter besonders milden Bedingungen ermöglicht werden, die zu unterschiedlich substituierten Benzocyclooctan-1,4-dion-Komplexen führen. Zur Zeit untersuchen wir anhand von Umsetzungen mit anderen Alkenyllithium-Reagentien, inwieweit diese Reaktion einen alternativen Zugang zu Achtringverbindungen bietet<sup>[15]</sup>.

### Experimentelles

Alle Operationen werden unter Luftausschluß ausgeführt.

3: zu 2.99 g (8.4 mmol) **2** [4] gibt man bei  $0^{\circ}\text{C}$  125 mL konzentrierter Salzsäure und röhrt 2 h intensiv bei  $20^{\circ}\text{C}$ . Die Reaktion wird dünnenschichtchromatographisch verfolgt (Diethylether/Pentan 2:1,  $\text{SiO}_2$ ). Während der Reaktion wird die Mischung tiefrot und gegen Ende der Reaktionszeit rotbraun. **3** fällt teilweise als burgunderroter Feststoff aus. Die Mutterlauge wird mit einem Kapillarheber abgetrennt. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen, im Ölumpenvakuum getrocknet, zweimal mit wenig kaltem Pentan gewaschen und nochmals Ölumpenvakuum getrocknet. Es verbleiben 1.56 g **3**. Die Mutterlauge wird mit Diethylether extrahiert, die Extrakte 2 h über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird zweimal mit wenig kaltem Pentan gewaschen und dann im Ölumpenvakuum getrocknet. Man erhält 0.23 g **3**. Gesamtausbeute: 1.79 g (6.7 mmol, 80%) **3** ( $\text{Fp} = 132.2^{\circ}\text{C}$ ).

5: Eine Lösung von 304 mg (1.13 mmol) **3** in 100 mL Diethylether/THF (1:1) wird über 4 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu 15.8 mL (7.9 mmol) einer 0.5 M Lösung von Vinylolithium in THF getropft; die Reaktionslösung färbt sich unmittelbar nach Beginn des Zutropfens schwarz. Man läßt 16 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  röhren und hydrolysiert anschließend bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid-

lösung. Die erhaltene rote Lösung extrahiert man mit Wasser, trocknet die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  und erhält nach Abkondensieren des Lösungsmittels und Trocknen im Ölumpenvakuum **5** als rotes Öl. Nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ , Diethylether/Pentan 5:1) und Kristallisation aus Diethylether/Pentan erhält man 320 mg (0.99 mmol, 87%) **5** ( $\text{Fp} = 145\text{--}146^{\circ}\text{C}$ ).

Eingegangen am 19. September 1992 [Z 5585]

- [1] A. Solladié-Cavallo, *Adv. Met. Org. Chem.* **1989**, *1*, 99–133; M. Uemura, *ibid.* **1991**, *2*, 195–245; S. G. Davies, S. J. Coote, C. L. Goodfellow, *ibid.* **1991**, *2*, 1–57.
- [2] H. G. Wey, H. Butenschön, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 871–873; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 880–881.
- [3] M. Brands, H. G. Wey, H. Butenschön, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1541.
- [4] H. G. Wey, P. Betz, I. Topalovic, H. Butenschön, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 369–374.
- [5] Kristallstrukturanalyse von **3**: Formel  $C_{11}\text{H}_{4}\text{O}_5\text{Cr}$ , Molmasse 268.1, Kristallgröße  $0.28 \times 0.28 \times 0.28$  mm,  $a = 7.988(1)$ ,  $b = 19.900(1)$ ,  $c = 13.031(1)$  Å,  $\beta = 99.20(1)^{\circ}$ ,  $V = 2044.9$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.74$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu = 10.94$  cm $^{-1}$ ,  $F(000) = 1072$  e,  $Z = 8$ , Kristallsystem monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14). Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\lambda = 0.71069$  Å, Meßmethode  $\omega/2\theta$ , 5017 gemessene Reflexe ( $\pm h, + k, + l$ ),  $[(sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.65$  Å $^{-1}$ , 4671 unabhängige und 3887 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ], 339 verfeinerte Parameter, H-Atom-Positionen berechnet und in die Kleinst-Fehlerquadrat-Verfeinerung aufgenommen,  $R = 0.034$ ,  $R_w = 0.044$  [ $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ], max. Restelektronendichte 0.30 eÅ $^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56753, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] a) K. O. Hodgson, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 458–466; b) M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *ibid.* **1976**, *15*, 1148–1155; c) D. M. P. Mingos, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *15*, 1–51.
- [7] In Analogie zum Reduktionsprodukt von **1** [2] und zu einem Grignard-Addukt an **1**, von dem eine Kristallstrukturanalyse [13] vorliegt, ist davon auszugehen, daß der nucleophile Angriff von der dem Chrom abgewandten Seite des Liganden her erfolgt. **6**, **7** und **9** wurden als Racemate erhalten.
- [8] M. P. Cava, D. R. Napier, R. J. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2076–2080.
- [9] **3** reagiert unter den gleichen Bedingungen mit einem Überschuß EtMgBr zum *cis*-Digrignard-Addukt. In Analogie zur Reduktion von **1** ist davon auszugehen, daß der nucleophile Angriff von der dem Metall abgewandten Seite her erfolgt und die Hydroxygruppen daher auf der Seite der Koordination an Cr(CO) $_3$  stehen.
- [10] L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 642–660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 609–629.
- [11] a) P. Geetha, C.A.M.A. Huq, K. Rajagopalan, S. Swaminathan, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 569–570; b) S. Saito, T. Yamamoto, M. Matsuoka, T. Moriwake, *Synlett* **1992**, 239–240; c) R. W. Alder, D. Colclough, F. Grams, A. G. Orpen, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 7933–7940.
- [12] Die spektroskopischen Daten der Nebenprodukte sind mit den aus **8** durch Protonierung erhältlichen Achtringverbindungen vereinbar (Ausbeute 11%).
- [13] M. Brands, H. Butenschön, R. Goddard, unveröffentlicht.
- [14] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 97–109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 97–109.
- [15] a) Vergleiche G. Kaupp, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 422–424, zit. Lit.; b) N. A. Petasis, M. A. Patane, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5757–5821.

### Propionylaza(dethia)coenzym A als Pseudosubstrat der biotinhaltigen Transcarboxylase

Von Harald Martini und János Rétey\*

Die genaue Wirkungsweise der biotinhaltigen Carboxylasen ist noch immer umstritten<sup>[1]</sup>. Seit dem berühmten Experiment von Lynen et al.<sup>[2]</sup> steht fest, daß enzymgebundenes 1'N-Carboxybiotin ein Intermediat der Carboxylierungsreaktion ist. Es ist immer noch ungeklärt, wie die Carboxylie-

[\*] Prof. Dr. J. Rétey, Dr. H. Martini

Lehrstuhl für Biochemie im Institut für Organische Chemie der Universität Richard-Willstätter-Allee, W-7500 Karlsruhe 1

lung von Biotin zu 1'N-Carboxybiotin mit der simultanen Hydrolyse von ATP gekoppelt ist und wie die Carboxygruppe anschließend auf das Substrat, z.B. Propionyl-Coenzym A(CoA), übertragen wird. Die Retention der Konfiguration bei der Substitution eines H-Atoms gegen eine Carboxygruppe<sup>[3-7]</sup> sowie ein teilweiser Tritiumtransfer zwischen nichtcarboxylierten Substraten (Propionyl-CoA und Pyruvat)<sup>[8]</sup> der Transcarboxylase schienen zunächst für einen konzertierten Reaktionsmechanismus zu sprechen (Abb. 1).

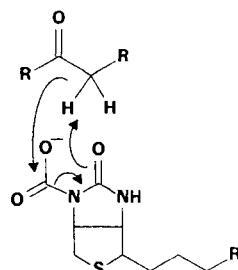


Abb. 1. Konzertierter Mechanismus der Übertragung der Carboxygruppe von 1'-N-Carboxybiotin auf das Substrat.

Spätere Ergebnisse mit  $\beta$ -Fluorpropionyl-CoA als Pseudosubstrat<sup>[9]</sup> und vor allem die Resultate mit einem Doppelt-Isotop-Fraktionierungstest<sup>[10, 11]</sup> haben jedoch gezeigt, daß die Übertragung der Carboxygruppe – wahrscheinlich auf die Enolatform des Substrates – stufenweise stattfindet. Die zwei verbleibenden möglichen Mechanismen sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Variante a ist ein direkter nucleophiler Angriff des Substrat-Enolates auf die Carboxygruppe von 1'-N-Carboxybiotin. Nach Variante b würde Carboxybiotin zuerst decarboxyliert und das entstandene  $\text{CO}_2$  anschließend vom Enolat abgefangen<sup>[11]</sup>.

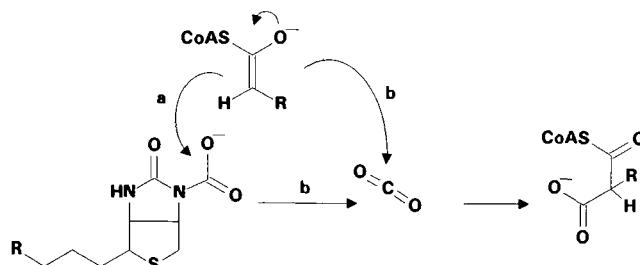
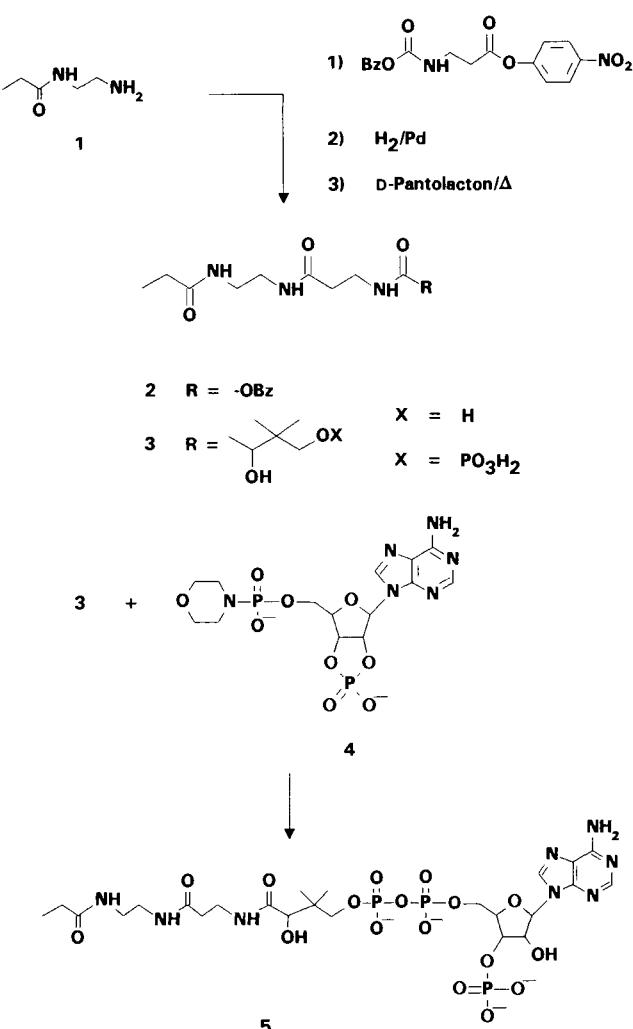


Abb. 2. Stufenweiser Mechanismus für den Carboxygruppentransfer von 1'-N-Carboxybiotin auf das Substrat. Variante a: Direkter Angriff des Substrat-Enolates; Variante b: vorausgehende Decarboxylierung von 1'-N-Carboxybiotin gefolgt vom Abfangen des eingeschlossenen  $\text{CO}_2$  durch das Substrat-Enolat.

Um zwischen diesen Varianten zu unterscheiden, haben wir, ausgehend von *N*-(2-Aminoethyl)propionsäureamid **1**, Propionylaza(dethia)-CoA **5** synthetisiert. Wir folgten im Prinzip demselben Weg, der bereits bei der Herstellung von Propionylcarba(dethia)-CoA beschritten wurde<sup>[12]</sup>. **1** wurde mit (*Z*)- $\beta$ -Alanin-*p*-NO<sub>2</sub>-phenylester zu **2** umgesetzt. Nach hydrogenolytischer Abspaltung der Schutzgruppe kondensierte man **2** in der Schmelze mit *d*-Pantolacton zu **3** (X = H). Die Phosphorylierung von **3** (X = PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) erfolgte mit  $\beta$ -Cyanoethylphosphat<sup>[13]</sup>. Schließlich wurde **3** (X = PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>) mit Adenosin-2',3'-cyclophosphat-5'-phosphomorpholidat **4** gekoppelt. Nach saurer Öffnung des 2',3'-Phosphaterringes wurde das entstandene Propionylaza(dethia)coenzym A **5** vom 2'-Phosphoderivat (iso-**5**) chromatographisch getrennt und spektroskopisch charakterisiert<sup>[14]</sup>. In einem kombinierten optischen Enzymtest verhielt sich **5**



scheinbar als Substrat der Propionyl-CoA-Oxalacetat-Transcarboxylase (Oxalacetat = 2-Oxobernsteinsäure) aus *P. shermanii*. Die kinetischen Konstanten  $K_m$  und  $v_{max}$  für Propionyl-CoA betragen  $0.47 \times 10^{-4} \text{ M}$  bzw.  $2.40 \mu\text{mol}/\text{min mL}$  und für **5**  $1.29 \times 10^{-4} \text{ M}$  bzw.  $0.11 \mu\text{mol}/\text{min mL}$ . Die Untersuchung des Produktes durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zeigte, daß kein Methylmalonyl-CoA entstand, d.h. die Carboxygruppe von Oxalacetat nicht auf **5** übertragen wurde. Durch einen Enzymtest wurde jedoch die Entstehung von Pyruvat nachgewiesen, woraus geschlossen werden muß, daß eine enzymatische, durch das Analogon **5** induzierte Decarboxylierung von Oxalacetat stattfand.

Um einen direkten Beweis für die Decarboxylierung zu erbringen, wurde anstatt des Oxalacetates dessen 3-Fluor-Analogon eingesetzt. 3-Fluoroxalacetat ist ein Substrat für die Transcarboxylase<sup>[15]</sup> und seine Decarboxylierung kann direkt durch <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie registriert werden. Das Signal von Fluoroxalacetat erscheint bei  $\delta = -204$  (Trifluoracetat  $\delta = -77$ ), dasjenige von Fluorpyruvat bei  $\delta = -230$ . Nachdem die Reaktion fünf Stunden NMRspektroskopisch verfolgt worden war, stellte sich heraus, daß in Gegenwart von Propionylaza(dethia)-CoA **5** (12 mM) etwa doppelt soviel Fluoroxalacetat decarboxyliert wurde wie mit Transcarboxylase allein.

Die Induktion der Decarboxylierung kann so interpretiert werden, daß die Bindung des Pseudosubstrates **5** die notwendigen Konformationsänderungen beim Enzym bewirkt, um die Decarboxylierung von 1'-N-Carboxybiotin zu katalysieren. Wegen der geringen Acidität der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Gruppe ist jedoch die Bildung des Enolates von **5** nicht möglich, so daß

keine Carboxylierung durch das „nackte“, in der Aktivstelle eingeschlossene CO<sub>2</sub> erfolgen kann. Unsere Ergebnisse sprechen für einen Zweistufenmechanismus für die Übertragung der Carboxygruppe: 1) Abspaltung von CO<sub>2</sub> aus 1'N-Carboxybiotin, 2) Abfangen des eingeschlossenen CO<sub>2</sub> durch das Enolat des Substrates (Abb. 2, Variante b). Ob das bei der Decarboxylierung entstandene Biotin-Enolat als Base für die Deprotonierung des Substrates dient, wie von J. R. Knowles<sup>[11]</sup> vorgeschlagen, ist ungeklärt. Im Gegensatz zu 5 wird Propionylcarba(dethia)-CoA in der Transcarboxylase-Reaktion zum entsprechenden Methylmalonyl-Derivat carboxyliert<sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 26. September 1992 [Z 5599]

- [1] Übersicht: J. R. Knowles, *Annu. Rev. Biochem.* **1989**, *58*, 195–221.
- [2] F. Lynen, J. Knappe, E. Lorch, G. Jüttling, E. Ringelmann, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 481–486.
- [3] J. Rétey, E. Lynen, *Biochem. Z.* **1965**, *342*, 256–271.
- [4] D. Arigoni, F. Lynen, J. Rétey, *Helv. Chim. Acta* **1966**, *49*, 311–316.
- [5] D. J. Prescott, J. L. Rabinowitz, *J. Biol. Chem.* **1968**, *243*, 1551–1557.
- [6] I. A. Rose, *J. Biol. Chem.* **1970**, *245*, 6052–6056.
- [7] Y. F. Cheung, C. H. Fung, C. Walsh, *Biochemistry* **1975**, *14*, 2981–2986.
- [8] I. A. Rose, E. L. O’Connel, F. Solomon, *J. Biol. Chem.* **1976**, *251*, 902–904.
- [9] J. Stubbe, R. H. Abeles, *J. Biol. Chem.* **1977**, *252*, 8338–8340.
- [10] S. J. O’Keefe, J. R. Knowles, *Biochemistry* **1986**, *25*, 6077–6084.
- [11] P. V. Attwood, P. A. Tipton, W. W. Cleland, *Biochemistry* **1986**, *25*, 8197–8205.
- [12] M. Michenfelder, J. Rétey, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 337–338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 366–367.
- [13] G. M. Tener, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 159–168; M. Shimizu, O. Nagase, J. Hosokawa, H. Tagawa, J. Jotsui, *Chem. Pharm. Bull.* **1970**, *18*, 838–841.
- [14] <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O): δ = 0.76 (s, 3H), 0.87 (s, 3H), 1.08 (t, J = 7.6 Hz, 3H), 2.22 (q, J = 7.6 Hz, 2H), 2.45 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.37 (s, 4H), 3.45 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.68 (ABX, J<sub>AB</sub> = 9.7, J<sub>AX</sub> = 4.9 Hz, 2H), 4.01 (s, 1H), 4.24 (m, 2H), 6.18 (d, 6.5 Hz), 8.27 (s, 1H), 8.56 (s, 1H); <sup>31</sup>P-NMR (121.49 MHz, <sup>2</sup>H<sub>2</sub>O): δ = 2 (s, 1P), –10 (m, 2P).
- [15] J. A. Goldstein, J. F. Cheung, M. A. Marletta, C. Walsh, *Biochemistry* **1978**, *17*, 5567–5575.

## Iodazid \*\*

Von Peter Buzek, Thomas M. Klapötke\*,  
Paul von Ragué Schleyer\*, Inis C. Tornieporth-Oetting\*  
und Peter S. White\*

Bis heute sind nur vier binäre Iod-Stickstoff-Verbindungen beschrieben worden. Diese sind aufgrund der sehr labilen N-I-Bindung<sup>[11]</sup> und der damit verbundenen thermodynamischen Instabilität alle explosiv: IN<sub>3</sub><sup>[2a, b]</sup>, I(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[3]</sup>, NI<sub>3</sub><sup>[4]</sup> und I<sub>2</sub>N<sub>3</sub><sup>[5]</sup>. Iodazid IN<sub>3</sub> ist zwar seit Anfang dieses Jahrhunderts bekannt<sup>[2a]</sup> und somit das erste Beispiel aus dieser Verbindungsklasse, jedoch gelang erst 1976 durch Dehnicke die erstmalige Isolierung und schwingungsspektroskopische Charakterisierung<sup>[2b]</sup>. Lediglich das anionische I(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>

[\*] Priv.-Doz. Dr. T. M. Klapötke, Dr. I. C. Tornieporth-Oetting  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der  
Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. P. Buzek  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

Dr. P. S. White  
Department of Chemistry  
University of North Carolina  
Chapel Hill, NC 27599-3290 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der NATO (T.M.K. und P.S.W., CRG 920034), dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KL 636/2-2) und dem Bundesminister für Bildung und Wissenschaft (Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“) gefördert.

konnte bislang strukturell charakterisiert werden<sup>[3]</sup>. Das von Jander et al.<sup>[6]</sup> röntgenographisch untersuchte [NI<sub>3</sub> · NH<sub>3</sub>]<sub>n</sub> besteht im Kristall aus Ketten, in denen das N-Atom annähernd tetraedrisch von I-Atomen umgeben ist, die wiederum teilweise schwach kovalent (2.53 Å) an NH<sub>3</sub> koordiniert sind, und ist damit keine binäre Verbindung. Im folgenden berichten wir über die Reinstdarstellung von kristallinem IN<sub>3</sub>, die Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung sowie über eine ab-initio-Berechnung ihrer Struktur.

Die Darstellung von IN<sub>3</sub> erfolgt nach modifizierter Literaturvorschrift<sup>[2b]</sup> aus Iod und frisch hergestelltem Silberazid gemäß Gleichung (a) in CFCl<sub>3</sub>.



Nach dekantierender Filtration von CFCl<sub>3</sub>-unlöslichem AgN<sub>3</sub> und AgI und anschließendem Abpumpen des Lösungsmittels bei 0 °C (14 Torr) kann hochreines, leuchtend gelbes Iodazid in Ausbeuten bis zu 95% (0.5 g) pro Ansatz isoliert werden. Zur Röntgenbeugung geeignete Einkristalle lassen sich durch Sublimation innerhalb von 1 h bei ca. 200 Torr (N<sub>2</sub>-Schutzgasdruck im Sublimationskolben) züchten, wobei das Rohprodukt ständig bei 4 °C und der Kühlfinger bei 0 °C gehalten werden. Zur Isolierung werden die Kristalle vorsichtig mit „Kel-F“ (F<sub>2</sub>CCFCI)<sub>n</sub> beschichtet, auf eine ebenfalls mit Kel-F beschichtete Glasfaser aufgebracht und sofort auf das Röntgendiffraktometer montiert.

Nach der Kristallstrukturanalyse liegt IN<sub>3</sub> in Form von I-N-I-N-Ketten vor, die entlang der *a*-Achse angeordnet sind, wobei jedes N-Atom der Kette (N4, N5) ein terminales N-Atom einer N<sub>3</sub>-Einheit ist (Abb. 1). Die Ketten liegen an-

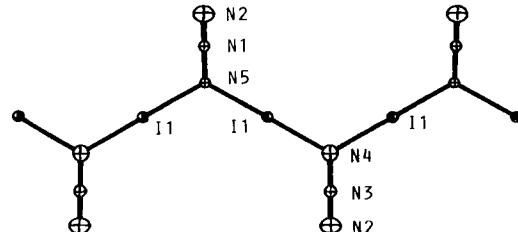


Abb. 1. Struktur von IN<sub>3</sub> im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]. Standardabweichungen in Klammern: I1-N4 2.264(23), I1-N5 2.30(3), N1-N5 1.19(9), N2-N3 1.05(6), N3-N4 1.28(7), N1-N2 1.09(6); N4-I1-N5 177.2(20), N2-N3-N4 174(6), I1-N4-N3 114.2(14), I1-N5-I1 121(3), I1-N5-N1 117.7(18), N2-N1-N5 171(7).

nähernd in der IN<sub>3</sub>-Ebene und bilden Schichten<sup>[7]</sup>. Da die Iod-Atome verschiedener Schichten auf Deckung liegen, sind die N<sub>3</sub>-Einheiten, wie erwartet, fehlgeordnet, so daß sich die terminalen N-Atome der N<sub>3</sub>-Einheit (N2) überlagern. Daher konnte die Struktur mit 100% Besetzungswahrscheinlichkeit für N2 und 50% Besetzungswahrscheinlichkeit für die übrigen N-Atome verfeinert werden. I und N2 wurden wie die übrigen N-Atome anisotrop verfeinert, letztere mit jeweils nur 3.5 Elektronen pro Atom. Die geringfügig größeren thermischen Parameter der N2-Atome sind in Einklang mit leicht unterschiedlichen Positionen der sich überlagernden Atome<sup>[8f]</sup>. Der für IN<sub>3</sub> gefundene N-I-Abstand (2.30 Å) stimmt auffallend gut mit dem für das Anion I(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> beobachteten Wert von 2.27 Å überein<sup>[3]</sup>. Darüber hinaus treten in IN<sub>3</sub> und I(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> gewinkelte N<sub>3</sub>-Einheiten mit deutlich unterschiedlichen N-N-Bindungslängen auf<sup>[3]</sup>. Lediglich die I-N-N-Bindungswinkel variieren zwischen IN<sub>3</sub> (114°) und I(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> (124°)<sup>[3]</sup>.

Die Ergebnisse einer von uns durchgeföhrten ab-initio-Berechnung der Struktur von IN<sub>3</sub> stimmen gut mit den experi-