

## Formylazid: Eigenschaften und Festkörperstruktur\*\*

Xiaoqing Zeng,\* Eduard Bernhardt, Helmut Beckers,\* Klaus Banert, Manfred Hagedorn und Hailiang Liu

Kovalente Azide sind wichtige Reagenzien in der Chemie, Biologie, Medizin und den Materialwissenschaften.<sup>[1]</sup> Aufgrund ihrer explosiven Natur wurden einige einfache Azide nicht in Reinsubstanz isoliert, und obwohl deren Existenz schon seit langer Zeit bekannt war, dauerte es mehrere Jahrzehnte, ihre Strukturen und Eigenschaften vollständig aufzudecken. So konnte beispielsweise die Festkörperstruktur des einfachsten kovalenten Azids,  $\text{HN}_3$ , das 1890 durch Curtius erstmalig hergestellt wurde,<sup>[2]</sup> erst vor kurzem durch Klapötke et al. aufgeklärt werden.<sup>[3]</sup> Dasselbe gilt für die einfachen Halogenazide  $\text{ClN}_3$ ,<sup>[4]</sup>  $\text{BrN}_3$ ,<sup>[5]</sup> und  $\text{IN}_3$ ,<sup>[6]</sup> während die Molekülstruktur des hochexplosiven  $\text{FN}_3$  bis jetzt nur aus einer Mikrowellenuntersuchung in der Gasphase bekannt ist.<sup>[7]</sup>

Die Herstellung und Charakterisierung instabiler Azide, wie  $\text{HC(O)N}_3$ ,<sup>[8]</sup> der Stammverbindung der Acylazide, oder des Alkinylazids  $\text{HCCN}_3$ ,<sup>[9]</sup> ist eine experimentelle Herausforderung. Als einfachster Vertreter der weit verbreiteten Acylazide war das Formylazid,  $\text{HC(O)N}_3$ , bereits Gegenstand zahlreicher theoretischer Untersuchungen.<sup>[8]</sup> Es sollte sich laut Rechnungen durch eine konzertierte Abspaltung von  $\text{N}_2$  mit nachfolgender Curtius-Umlagerung leicht zu  $\text{HNCO}$  zersetzen. Diese Vorhersage wurde kürzlich durch Berichte über die thermische Zersetzung dieses Azids in Lösung gestützt.<sup>[8a]</sup> Mit einer Aktivierungsbarriere von  $(20.3 \pm 1.1) \text{ kcal mol}^{-1}$  betrug die Halbwertszeit in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur lediglich 20 Minuten.

Wir sind seit längerem an der Synthese, Struktur und den Zersetzungsreaktionen kovalenter Azide interessiert. Dabei konnten wir eine Vielzahl hochexplosiver Azide wie  $\text{OC(N}_3)_2$ ,<sup>[10]</sup>  $\text{OP(N}_3)_3$  und  $\text{SP(N}_3)_3$ <sup>[11]</sup> in Reinsubstanz isolieren

und strukturell charakterisieren. Die Zersetzung dieser Azide bietet einen einzigartigen Zugang zu neuen kleinen Molekülen wie *cyclo-N<sub>2</sub>CO*,<sup>[12]</sup>  $\text{OPN/ONP}$ ,<sup>[13]</sup> beziehungsweise  $\text{SPN/SNP/cyclo-PSN}$ .<sup>[14]</sup> In Analogie dazu wäre Formylazid eine ideale Vorstufe für die schwer greifbare Stammverbindung der Acylnitrene,  $\text{HC(O)N}$ , die bereits mehrfach durch quantenchemische Rechnungen untersucht wurde.<sup>[15]</sup> Als Weiterführung dieser Arbeiten über kovalente Azide und ihre Zersetzungsprodukte berichten wir hier nun über die Eigenschaften des reinen Formylazids und seine Einkristallstruktur sowie über Abfangreaktionen des kurzlebigen Formylnitrens.

$\text{HC(O)N}_3$  wurde mit Ausbeuten von bis zu 50 % durch Umsetzung von Triformamid mit Hexadecyltributylphosphoniumazid ( $\text{QN}_3$ ) bei  $-30$  bis  $-15^\circ\text{C}$  hergestellt.<sup>[8a]</sup> Dieses Syntheseverfahren erwies sich als besonders geeignet, da beide Ausgangsverbindungen in hochsiedendem Propylen-carbonat löslich sind und das leichtflüchtige  $\text{HC(O)N}_3$  bei niedrigen Temperaturen aus der Reaktionsmischung heraus-kondensiert und in einer geschätzten Ausbeute von 40 % isoliert werden kann. Festes  $\text{HC(O)N}_3$  sublimiert im Vakuum bei niedrigen Temperaturen, was seine Reinigung und Über-führung ohne merkliche Zersetzung ermöglicht (siehe die Hintergrundinformationen für Details).

Festes  $\text{HC(O)N}_3$  schmilzt bei  $-50.5^\circ\text{C}$  und lässt sich anschließend wieder ohne Zersetzung ausfrieren. Die thermische Zersetzung von gasförmigen  $\text{HC(O)N}_3$  zu  $\text{HNCO}$  und  $\text{N}_2$  wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Sie folgt ähnlich den Beobachtungen in Lösung einer Kinetik erster Ordnung (Abbildungen S1 und S2 in den Hintergrundinformationen), allerdings mit einer im Vergleich zur  $\text{CDCl}_3$ -Lösung ( $25^\circ\text{C}$ ,  $k = 5.96 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $t_{1/2} = 20 \text{ min}$ )<sup>[8a]</sup> geringeren Reaktionsgeschwindigkeit ( $25.5^\circ\text{C}$ ,  $k = 8.80 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $t_{1/2} = 2.2 \text{ h}$ ). Da die Zersetzung von Formylazid in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan langsamer erfolgt, ist die geringere Geschwindigkeit dieser Reaktion in der Gasphase keine Überraschung.

IR- und Raman-Spektren von  $\text{HC(O)N}_3$  sind in Abbildung 1 dargestellt. Die beobachteten Schwingungsfrequenzen stimmen gut mit berechneten anharmonischen Werten über-ein, die aus Schwingungskonfigurationswechselwirkungs-(VCI)-Rechnungen auf dem CCSD(T)-F12a/cc-pVTZ-F12-Niveau ermittelt wurden (Tabelle 1).<sup>[8a]</sup> Die Zuordnung der Banden wird von einem höher aufgelösten IR-Spektrum (Abbildungen S3 und S4) und  $^{14/15}\text{N}$ -Isotopenverschiebungen gestützt (Tabelle S1).

Carbonylazide können prinzipiell als Mischung zweier energetisch ähnlicher Konformere existieren und dabei (bezogen auf die  $\text{C-N}_a$ -Bindung) eine *syn*- oder *anti*-Konfiguration der  $\text{C=O}$ - und der  $\text{N}_3$ -Gruppe annehmen. Laut theore-tischen Rechnungen sollte in  $\text{HC(O)N}_3$  das *syn*-Konformer

[\*] Dr. X. Zeng,<sup>[4]</sup> Dr. E. Bernhardt, Dr. H. Beckers

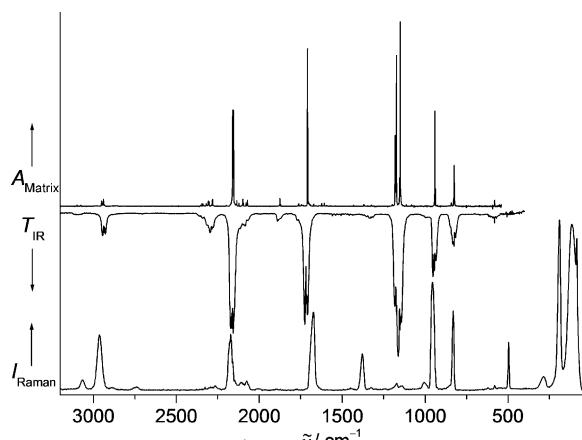
FB C – Anorganische Chemie, Bergische Universität Wuppertal  
Gaußstraße 20, 42119 Wuppertal (Deutschland)  
E-Mail: zeng@uni-wuppertal.de  
beckers@uni-wuppertal.de

Prof. Dr. K. Banert, Dr. M. Hagedorn, H. Liu  
Technische Universität Chemnitz, Organische Chemie  
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz (Deutschland)

[†] Ständige Anschrift: College of Chemistry  
Chemical Engineering and Materials Science  
Soochow University, 215123 Suzhou (China)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der DFG gefördert (WI 663/26-1, BA 903/12-3). Besonders danken wir Prof. Dr. H. Willner (Universität Wup-  
pertal) für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit und hilfrei-  
che Diskussionen, sowie Prof. Dr. G. Rauhut (Universität Stuttgart)  
für die Berechnung anharmonischer Schwingungsfrequenzen von  
 $\text{HC(O)N}_3$  auf dem CCSD(T)-F12a-Niveau.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209288> zu finden.



**Abbildung 1.** Oben: IR-Spektrum (Absorption  $A$ , Auflösung  $0.25\text{ cm}^{-1}$ ) von  $\text{HC(O)N}_3$  in einer Ar-Matrix bei  $16\text{ K}$ . Mitte: IR-Spektrum (Transmission  $T$ , Auflösung  $2\text{ cm}^{-1}$ ) von gasförmigem  $\text{HC(O)N}_3$  bei  $298\text{ K}$ . Unten: Raman-Spektrum (Raman-Intensität  $I$ , Auflösung  $2\text{ cm}^{-1}$ ) von festem  $\text{HC(O)N}_3$  bei  $77\text{ K}$ .

dominieren, während das *anti*-Konformer nur einen geringen Anteil ausmacht (Tabelle S2). Letzteres sollte sich DFT-Rechnungen zufolge durch eine  $\text{C=O}$ -Streckschwingung bei um  $46\text{ cm}^{-1}$  höherer Wellenzahl vom *syn*-Konformer unterscheiden (Tabelle S3). Es tritt tatsächlich eine schwache Schulter bei  $1764\text{ cm}^{-1}$  neben der starken  $\nu_3$ -Bande bei  $1717\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum der gasförmigen Probe auf (Abbildung S5). Wenn man annimmt, dass diese schwache Bande ein Beleg für das Vorliegen des *anti*-Konformers ist, dann

lässt sich anhand von berechneten und beobachteten IR-Intensitäten dieser beiden Banden abschätzen, dass dessen relativer Anteil weniger als 2% beträgt. Auch im IR-Spektrum von  $\text{HC(O)N}_3$  in  $\text{CCl}_4$ <sup>[8a]</sup> trat eine schwache Bande ( $1734\text{ cm}^{-1}$ ) neben der starken Bande von *syn*- $\text{HC(O)N}_3$  ( $\nu_3$ ,  $1699\text{ cm}^{-1}$ ) auf, die früher nicht zugeordnet werden konnte. Vermutlich lässt sich auch diese schwache Bande dem *anti*-Konformer zuordnen, womit sich dessen relativer Anteil auf etwa 10% abschätzen lässt.

Das Raman-Spektrum von festem  $\text{HC(O)N}_3$  ist in Abbildung 1 dargestellt. Im Bereich der  $\text{C=O}$ -Streckschwingung erscheint nur eine starke Bande, die im Vergleich zur entsprechenden Gasphasen-IR-Bande ( $1717\text{ cm}^{-1}$ ) um  $-43\text{ cm}^{-1}$  rotverschoben ist. Im Unterschied dazu ist die  $\text{C-H}$ -Streckschwingung um  $+27\text{ cm}^{-1}$  blauverschoben. Diese Verschiebungen sind ein deutliches Indiz für das Vorliegen von ungewöhnlichen, blauverschiebenden Wasserstoffbrücken („improper blue-shifting hydrogen bonds“) im Festkörper.<sup>[16]</sup> Das in einer Ar-Matrix gemessene IR-Spektrum von  $\text{HC(O)N}_3$  (Abbildung 1) zeigte nur eine Bande für die  $\text{C=O}$ -Streckschwingung von *syn*- $\text{HC(O)N}_3$ .

$\text{HC(O)N}_3$  wurde auf ähnliche Art und Weise wie  $\text{OC(N}_3)_2$ <sup>[10]</sup> durch langsame Sublimation einer kleinen Menge Feststoff in einem Glasrohr ( $d=6\text{ mm}$ ,  $l=15\text{ cm}$ ) bei  $-78^\circ\text{C}$  kristallisiert. Die Handhabung der Kristalle von  $\text{HC(O)N}_3$  ist allerdings aufgrund des tiefen Schmelzpunktes ( $-50.5^\circ\text{C}$ ) und möglicher Druckschwankungen, die Explosionen hervorrufen können, problematisch (siehe auch die Hintergrundinformationen).

**Tabelle 1:** Experimentelle und berechnete Schwingungsfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von  $\text{HC(O)N}_3$ .

$\text{CCl}_4$ <sup>[b]</sup> 298 K	Experiment <sup>[a]</sup>			Raman Festkörper 77 K	Berechnet <sup>[e]</sup> CCSD(T)	Zuordnung <sup>[f]</sup>
	298 K	Gasphase	$\Delta(PR)$ <sup>[c]</sup>			
2932 w	3423 vw			3402 vw	3416 (4)	$2\nu_3$ ( $\text{A}'$ )
	3301 vw				3302 (1)	$\nu_2 + \nu_5$ ( $\text{A}'$ )
	3093 vw			3098.5 vw	3095 (3)	$\nu_3 + \nu_4$ ( $\text{A}'$ )
	2937 w	17		2939.9 w	2938 (52)	$\nu_1$ , $\text{C-H}$ -Streckschw. ( $\text{A}'$ )
	2288 w			2282.3 w	2288 (29)	$2\nu_5$ ( $\text{A}'$ )
	2152 s	16		2159.7 vs	2172 (192)	$\nu_2$ , $\text{N-N}$ -Streck. (Gegenphase) ( $\text{A}'$ )
1699 s	2164 vs			2079.2 w	2087 (15)	$\nu_5 + \nu_6$ ( $\text{A}'$ )
	2085 w, sh			1875.4 w	1887 (8)	$2\nu_6$ ( $\text{A}'$ )
	1883 w			1708.1 s	1718 (258)	$\nu_3$ , $\text{C=O}$ -Streckschw. ( $\text{A}'$ )
	1717 s	17		1370.1 vvv	1360 (<1)	$\nu_4$ , $\text{HCO-Def. in der Ebene}$ ( $\text{A}'$ )
	1323 vw			1322 vvv	1332 (4)	$\nu_5 + \nu_9$ ( $\text{A}'$ )
	1169 s	1174 s, sh	20	1173.1 s	1175 (163)	$2\nu_{11}$ ( $\text{A}'$ )
942 m	1151 vs	17		1149.1 vs	1151 (357)	$\nu_5$ , $\text{N-N}$ -Streck. (in Phase) ( $\text{A}'$ )
	847 w, sh			842 vw	1006 vw	$\nu_{10}$ , $\text{C-H-Def. aus der Ebene}$ ( $\text{A}''$ )
	827 w	16		824.6 m	993 (<1)	$\nu_6$ , $\text{C-N}$ -Streckschw. ( $\text{A}'$ )
	820 m			581.4 w	947 (101)	$\nu_{11} + \nu_{12}$ ( $\text{A}'$ )
	582 vw			831 s	844 (9)	$\nu_7$ , $\text{OCN-Def. in der Ebene}$ ( $\text{A}'$ )
				581 vw	829 (42)	$\nu_{11}, \text{N}_3\text{-Def. aus der Ebene}$ ( $\text{A}_{,,}$ )
				496 m	584 (8)	$\nu_8, \text{N}_3\text{-Def. in der Ebene}$ ( $\text{A}'$ )
				491 (<1)	491 (<1)	$\nu_{12}$ , $\text{Torsionsschw.}$ ( $\text{A}''$ )
				286 w	251 (14)	$\nu_9, \text{CNN-Def. in der Ebene}$ ( $\text{A}'$ )
				190 s	171 (<1)	

[a] Beobachtete Bandenlage und relative Intensitäten: vs sehr stark, s stark, ms mittelstark, w schwach, vw sehr schwach, vvv äußerst schwach, sh Schulter. [b] In  $\text{CCl}_4$ -Lösung, siehe Lit. [8a]. [c] P-R-Abstand in  $\text{cm}^{-1}$ . [d] Intensivste Matrixlage. [e] Berechnete anharmonische Frequenzen und IR-Intensitäten ( $\text{km mol}^{-1}$ , in Klammern) auf dem CCSD(T)-F12a-Niveau. [f] Näherungsweise Zuordnungen der Schwingungsmoden für das *syn*-Konformer entsprechend den berechneten Verschiebungsvektoren.

Formylazid kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $Pc$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle,<sup>[17]</sup> wobei zwei kristallographisch nichtäquivalente Moleküle vorliegen (I und II, Abbildung 2), die innerhalb der Standardabweichun-

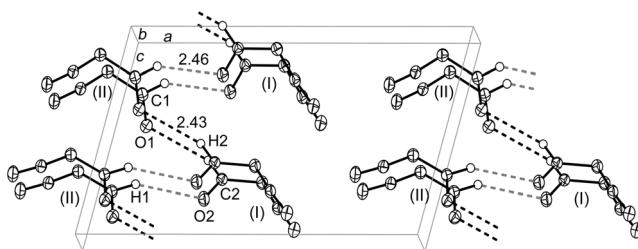


Abbildung 2. Anordnung der  $\text{HC(O)N}_3$ -Moleküle (I und II) in der Elementarzelle. Kleine intermolekulare  $\text{H}\cdots\text{O}$ -Abstände [ $\text{\AA}$ ] sind durch gestrichelte Linien angedeutet.

gen identische molekulare Parameter aufweisen (Tabelle S4). Sie bilden coplanare Paare, die durch Bindungen des Typs  $\text{C-H(II)}\cdots\text{O=C(I)}$  mit Bindungslängen von 2.46  $\text{\AA}$  assoziiert sind, während diese Paare wiederum untereinander in Form endloser Zickzack-Ketten über etwas kürzere Wechselwirkungen (2.43  $\text{\AA}$ ) der Art  $\text{C-H(I)}\cdots\text{O=C(II)}$  verknüpft sind (Abbildung S6). Die kürzere  $\text{H}\cdots\text{O}$ -Bindung (2.43  $\text{\AA}$ ) ist einem Schweratom-Abstand  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  mit einer Länge von 3.241(2)  $\text{\AA}$  und einem Winkel von 143.3(1) $^\circ$  zugeordnet, während die längere  $\text{H}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkung (2.46  $\text{\AA}$ ) einem  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -Abstand von 3.321(2)  $\text{\AA}$  und einem Winkel von 150.6(1) $^\circ$  entspricht. Ähnliche  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken wurden ebenfalls in festem Formaldehyd gefunden (3.246(1) und 3.321(2)  $\text{\AA}$ ).<sup>[18]</sup> Die Anwesenheit solcher Wasserstoffbrücken wird auch durch die bereits erwähnten spektroskopischen Befunde gestützt.

Das  $\text{HC(O)N}_3$ -Molekül nimmt im Festkörper eine nahezu planare *syn*-Konformation an (Abbildung 3); die Diederwinkel  $\text{OCN}_\alpha\text{N}_\beta$  und  $\text{CN}_\alpha\text{N}_\beta\text{N}_\gamma$  betragen hierbei 1.3 bzw. 178.8 $^\circ$ . Die Molekülstruktur ist vergleichbar mit der von verwandten kovalenten Aziden wie  $\text{OC(N}_3)_2$ <sup>[10]</sup> und  $\text{HN}_3$ <sup>[3]</sup> in fester Form. Die  $\text{C-O}$ - (1.204(2)  $\text{\AA}$ ) und  $\text{C-N}$ -Bindungslängen (1.418(2)  $\text{\AA}$ ) in  $\text{HC(O)N}_3$  entsprechen innerhalb der Standardabweichung denen in  $\text{OC(N}_3)_2$  ( $\text{C-O}$ : 1.200(6)  $\text{\AA}$ ,  $\text{C-N}$ : 1.412(7) und 1.407(8)  $\text{\AA}$ ). Der  $\text{OCN}$ -Winkel (125.21(16) $^\circ$ ) ist geringfügig kleiner als der in  $\text{OC(N}_3)_2$  (127.2(5) $^\circ$ ), was vermutlich auf den geringeren Raumbedarf des Wasserstoffatoms im Vergleich zu einer zweiten Azidgruppe zurückzuführen ist. Die  $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$ -Bindungslängen in den Carbonylaziden

$\text{HC(O)N}_3$  (1.256(2)  $\text{\AA}$ ) und  $\text{OC(N}_3)_2$  (1.265(7) und 1.274(7)  $\text{\AA}$ ) zeigen untereinander ähnliche Werte und sind länger als die im  $\text{HN}_3$  (1.233(5)  $\text{\AA}$ ). Demgegenüber zeigen die  $\text{N}_\beta\text{-N}_\gamma$ -Bindungslängen von  $\text{HC(O)N}_3$  (1.121(2)  $\text{\AA}$ ),  $\text{HN}_3$  (1.121(5)  $\text{\AA}$ ) sowie  $\text{OC(N}_3)_2$  (1.111(6) und 1.111(7)  $\text{\AA}$ ) keine Unterschiede, während der  $\text{N}_\alpha\text{N}_\beta\text{N}_\gamma$ -Bindungswinkel in  $\text{HC(O)N}_3$  (174.49(17) $^\circ$ ) geringfügig größer ist als der in  $\text{HN}_3$  (172.8(2) $^\circ$ ) oder  $\text{OC(N}_3)_2$  (172.1(5) $^\circ$ , 172.6(6) $^\circ$ ).

Entsprechend kürzlich durchgeföhrter Ab-initio-Rechnungen ist Formylnitren eines der wenigen Nitrene, das einen Singulett-Grundzustand mit einem vergleichsweise kleinen Singulett-Triplett-Abstand aufweist ( $\Delta E_{\text{S-T}} = -0.13 \text{ kcal mol}^{-1}$ , CCSD(T)/cc-pVQZ).<sup>[15a]</sup> Solch eine kleine Energie-differenz  $\Delta E_{\text{S-T}}$  bedeutet, dass die gesicherte Bestimmung der Multiplizität von Formylazid im Grundzustand durch theoretische Rechnungen kaum möglich ist. Diese prekäre Situation spornte uns an, die Photolyse von  $\text{HC(O)N}_3$  in festen Edelgasmatrizes zu untersuchen. Formylazid weist eine breite UV-Absorption bei  $\lambda_{\text{max}} = 233 \text{ nm}$  auf.<sup>[8a]</sup> Die Photolyse des in einer Ar-Matrix isolierten Azids bei 16 K mit UV-Strahlung der Wellenlängen 193 oder 255 nm lieferte ausschließlich  $\text{HNCO}$  (Abbildung S7). Dass dabei unter den Photolyseprodukten kein  $\text{HC(O)N}$  detektiert wurde, könnte an einem bevorzugt konzertierten Zersetzungsmechanismus von  $\text{HC(O)N}_3$  liegen.<sup>[8a]</sup> Dennoch kann die Bildung des Singulett-Nitrens mit anschließender Curtius-Umlagerung unter photolytischen Bedingungen nicht ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund wurde ein Standardexperiment zum Abfangen des Nitrens mit CO durch UV-Bestrahlung ( $\lambda = 255 \text{ nm}$ ) von  $\text{HC(O)N}_3$  in CO-dotierter Ar-Matrix ( $\text{Azid/CO/Ar} = 1:50:500$ ) durchgeföhr. Zusätzlich zu den IR-Banden von  $\text{HNCO}$  trat hierbei ein weiterer Satz neuer Banden bei 2248, 1733, 1425 und 963  $\text{cm}^{-1}$  auf (Abbildung S8). Deren  $^{14/15}\text{N}$ - und  $^{12/13}\text{C}$ -Isotopenverschiebungen wurden experimentell über den Einsatz einer  $^{15}\text{N}$ -markierten Probe (Abbildung S9) und einer  $^{13}\text{CO}$ -dotierten Ar-Matrix (Tabelle S5) ermittelt. Die IR-Daten des Photolyseprodukts sprechen klar für die Bildung von Formylisocyanat,  $\text{HC(O)NCO}$ . Überraschenderweise zeigen berechnete IR-Frequenzen und ihre relativen Intensitäten eine bessere Übereinstimmung für das energetisch höherliegende *anti*-Konformer (Tabelle S5–S7). Die relativen Anteile an  $\text{HNCO}$  und  $\text{HC(O)NCO}$ , die bei der Photolyse von  $\text{HC(O)N}_3$  in der CO-dotierten Ar-Matrix entstanden waren, wurden aus den beobachteten und berechneten Intensitäten der IR-Banden dieser beiden Spezies abgeschätzt (Tabelle S8). Dabei hatte es den Anschein, dass beide Verbindungen zu annähernd gleichen Teilen gebildet wurden.

Wenn man die Bevorzugung eines konzertierten Zersetzungsweges für  $\text{HC(O)N}_3$  in Betracht zieht, dann ist die Bildung von  $\text{HC(O)NCO}$  bei der Photolyse des Azids in Gegenwart von CO erstaunlich. Der Übergangszustand der konzertierten Zersetzung liegt laut Rechnungen<sup>[8a]</sup> um 6.5  $\text{kcal mol}^{-1}$  energetisch tiefer als der für die Bildung des Nitrens. Dieser kleine Energieunterschied impliziert, dass beide Prozesse stattfinden können, wenn das Azid einer ausreichend großen Energiemenge ausgesetzt wird, z.B. bei der Bestrahlung mit UV-Licht ( $\lambda = 193$  oder 255 nm). Diese Schlussfolgerung könnte sowohl die Bildung von  $\text{HNCO}$  als

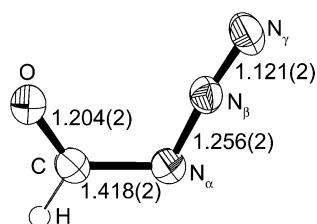


Abbildung 3. Molekülstruktur von  $\text{HC(O)N}_3$  (Molekül I) im Kristall. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bindungslängen in [ $\text{\AA}$ ]; Winkel sind in Tabelle S4 aufgeführt.

auch von  $\text{HC(O)NCO}$  durch UV-Photolyse des Azid in einer CO-dotierten Ar-Matrix erklären. Die stereoselektive Bildung des energetisch höherliegenden *anti*- $\text{HC(O)NCO}$  kann durch die Betrachtung der Molekülstruktur des Singulett-Nitren-Intermediats  $\text{HC(O)N}$  erklärt werden, für das eine planare cyclische Struktur mit einem deutlich kleineren  $\text{OCN}$ -Winkel ( $88.0^\circ$ ) im Singulett- als im Tripletzustand ( $121.0^\circ$ ) berechnet wurde (B3LYP/6-311++G(3df, 3pd)). Für andere Singulett-Nitrene wurden vergleichbare Ergebnisse erhalten, die mit intramolekularen  $\text{O} \rightarrow \text{N}$ -Wechselwirkungen erklärt wurden.<sup>[15a, 19]</sup> Aus diesem Grund wird angenommen, dass der nucleophile Angriff von CO an das Nitren-Zentrum von der gegenüberliegenden Seite dieser postulierten  $\text{N-O}$ -Wechselwirkung erfolgt, bezogen auf das Carbonyl-Sauerstoffatom also aus der *anti*-Anordnung heraus.

Das Auftreten von Formylnitren bei der photochemischen Zersetzung von  $\text{HC(O)N}_3$  wird ebenfalls durch die Bildung von Spuren an *N*-(1,1-Dimethylpropyl)formamid oder *N*-Cyclopentylformamid während der Photolyse in 2-Methylbutan- oder Cyclopantan-Lösungen gestützt. Diese Formamide können als Afsangprodukte von  $\text{HC(O)N}$  durch Insertion in die C-H-Bindungen der Lösungsmittel betrachtet werden (Abbildungen S10–S12).

Zusammenfassend ist es uns gelungen, die Stammverbindung der Acylazide,  $\text{HC(O)N}_3$ , in Reinsubstanz zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Während bei tiefen Temperaturen in Ar-Matrizes und im Festkörper ausschließlich das energetisch tieferliegende *syn*-Konformer beobachtet werden konnte, wurden Spuren des *anti*-Konformers (< 2 %) in der Gasphase nachgewiesen. Im Feststoff sind die Moleküle durch zwei verschiedene Arten von  $\text{C-H} \cdots \text{O}=\text{C}$ -Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. Die UV-induzierte photochemische Zersetzung von  $\text{HC(O)N}_3$  in einer CO-dotierten Ar-Matrix lieferte neben  $\text{HNCO}$  das einfachste Acylisocyanat  $\text{HC(O)NCO}$  in einer *anti*-Konformation. Die stereoselektive Bildung von *anti*- $\text{HC(O)NCO}$  mit CO wurde mit dem Afbangen des schwer fassbaren Singulett- $\text{HC(O)N}$  erklärt sowie mit der Annahme einer planaren cyclischen Struktur dieser Zwischenstufe aufgrund intramolekularer  $\text{O} \rightarrow \text{N}$ -Wechselwirkungen.

Eingegangen am 20. November 2012,  
veränderte Fassung am 18. Dezember 2012  
Online veröffentlicht am 12. Februar 2013

**Stichwörter:** Azide · Festkörperstrukturen · Formylazid · Matrixisolierung · Reaktive Zwischenstufen

- [1] Beispiele siehe: a) *Organic Azides: Syntheses and Applications* (Hrsg.: S. Bräse, K. Banert), Wiley, Chichester, 2010; b) M. S. Platz in *Reactive Intermediates* (Hrsg.: R. A. Moss, M. S. Platz, M. J. Jones), Wiley-Interscience, 2004, S. 501; c) E. F. V. Scriven, *Azides and Nitrenes; Reactivity and Utility*, Academic Press, New York, 1984; d) S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem.* 2005, 117, 5320–5374; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 5188–5240; e) C. Knapp, J. Passmore, *Angew. Chem.* 2004, 116, 4938–4941; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 4834–4836; f) T. M. Klapötke, *Chem. Ber.* 1997, 130, 443–452; g) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* 1995, 107, 559–568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 511–520.

- [2] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1890, 23, 3023–3033.  
[3] J. Evers, M. Göel, B. Krumm, F. Martin, S. Medvedev, G. Oehlinger, F. X. Steemann, I. Troyan, T. M. Klapötke, M. I. Eremets, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 12100–12105.  
[4] a) R. L. Cook, M. C. Gerry, *J. Chem. Phys.* 1970, 53, 2525–2528; b) B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, G. Jansen, *Angew. Chem.* 2012, 124, 13031–13035; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 12859–12863, zit. Lit.  
[5] a) M. Hargittai, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, M. Kolonits, I. Hargittai, *Angew. Chem.* 1993, 105, 773–774; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 759–761; b) B. Lyhs, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, G. Jansen, *Angew. Chem.* 2012, 124, 2008–2013; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 1970–1974, zit. Lit.  
[6] a) P. Buzek, T. M. Klapötke, P. v. R. Schleyer, I. C. Tornieporth-Oetting, P. S. White, *Angew. Chem.* 1993, 105, 289–290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 275–277; b) M. Hargittai, J. Molnar, T. M. Klapötke, I. C. Tornieporth-Oetting, M. Kolonits, I. Hargittai, *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 10095–10097; c) H. O. Munz, H. K. Bodenseh, M. Ferner, *J. Mol. Struct.* 2004, 695–696, 189–202.  
[7] D. Christen, H. G. Mack, G. Schatte, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 707–712.  
[8] Beispiele siehe: a) K. Banert, C. Berndt, M. Hagedorn, H. Liu, T. Anacker, J. Friedrich, G. Rauhut, *Angew. Chem.* 2012, 124, 4796–4800; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 4718–4721; b) R. Kakkar, S. Zaidi, R. Grover, *Int. J. Quantum Chem.* 2009, 109, 1058–1069; c) G. O. Jones, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* 2008, 73, 1333–1342; d) C. Wentrup, H. Bornemann, *Eur. J. Org. Chem.* 2005, 4521–4524; e) S. A. Glover, A. Rauk, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 2002, 1740–1746; f) H. M. Badawi, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 2002, 583, 89–97.  
[9] a) K. Banert, R. Arnold, M. Hagedorn, P. Thoss, A. A. Auer, *Angew. Chem.* 2012, 124, 7633–7636; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 7515–7518; b) N. Jung, S. Bräse, *Angew. Chem.* 2012, 124, 12335–12337; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 12169–12171.  
[10] X. Q. Zeng, M. Gerken, H. Beckers, H. Willner, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 9694–9699.  
[11] X. Q. Zeng, E. Bernhardt, H. Beckers, H. Willner, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 11235–11241.  
[12] a) X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, J. F. Stanton, *Angew. Chem.* 2011, 123, 1758–1761; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 1720–1723; b) X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, J. F. Stanton, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 3403–3409.  
[13] X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 20696–20699.  
[14] X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, J. S. Francisco, *Angew. Chem.* 2012, 124, 3390–3395; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 3334–3339.  
[15] Beispiele siehe: a) E. A. Pritchina, N. P. Gritsan, A. Maltsev, T. Bally, T. Autrey, Y. Liu, Y. Wang, J. P. Toscano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003, 5, 1010–1018; b) S. A. Stoffregen, R. D. McCulla, R. Wilson, S. Cercone, J. Miller, W. S. Jenks, *J. Org. Chem.* 2007, 72, 8235–8242; c) D. A. Pantazis, A. C. Tsipis, C. A. Tsipis, *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 1425–1440.  
[16] J. Joseph, E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 4620–4632.  
[17] Kristallstrukturanalyse von  $\text{HC(O)N}_3$  (Details der Messung und Strukturaufklärung sind in den Hintergrundinformationen enthalten):  $\text{HC(O)N}_3$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), Proben-temperatur 150(2) K, farbloser Kristall ( $0.05 \times 0.30 \times 1.24 \text{ mm}^3$ ), monoklin, Raumgruppe  $Pc$  (Nr. 7),  $a = 11.890(3)$ ,  $b = 3.6943(14)$ ,  $c = 7.004(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 299.35(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.576 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.138 \text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 144$ , 5524 gemessene, 2004 unabhängige Reflexe [ $R_{\text{int.}} = 0.0464$ ,  $R_o = 0.0382$ ], davon 1775 mit  $I > 2\sigma(I)$  ( $3.54 < \theta < 32.87$ ), Vollständigkeit 99.9 % (bis  $\theta = 30.5^\circ$ ,  $d = 0.7 \text{ \AA}$ ). Strukturverfeinerung basiert auf  $F^2$  mit 2004 unabhängigen Reflexen, 91 Variablen und 2 festgehaltenen Pa-

rametern. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.  $R1 = 0.0441$  ( $I > 2\sigma(I)$ ), Fit-Güte (GOF) in  $F^2 = 1.023$ . CCDC-909289 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

- 
- [18] T. S. Thakur, M. T. Kirchner, D. Bläser, R. Boese, G. R. Desiraju, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14076–14091.
  - [19] Aktuelle Beispiele siehe: S. Vyas, J. Kubicki, H. L. Luk, Y. Zhang, N. P. Gritsan, C. M. Hadad, M. S. Platz, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 693–703, zit. Lit.